

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/018232 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/155 (2006.01) G02F 1/1523 (2019.01)
G02F 1/15 (2019.01) G02F 1/1524 (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024824

(22) 国際出願日: 2024年7月9日(09.07.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-115853 2023年7月14日(14.07.2023) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田嶋 一樹(TAJIMA Kazuki); 〒3058565 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

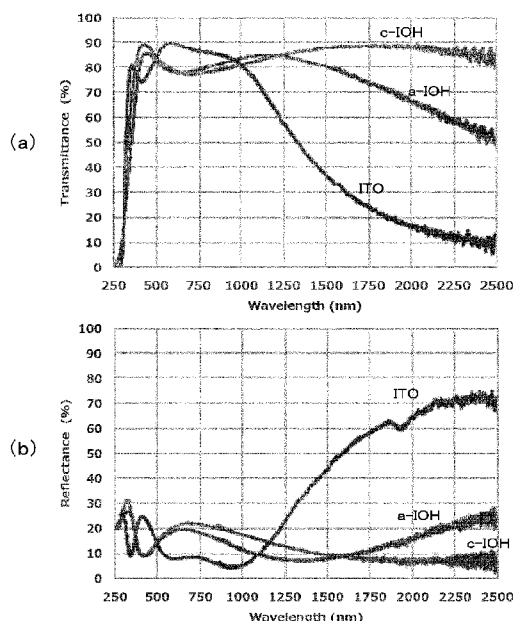
発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 野本 淳一(NOMOTO Junichi); 〒3058565 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小野 悠樹(ONO Yuki); 〒1020083 東京都千代田区麹町1丁目8-1 半蔵門MKビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) Title: ELECTROCHROMIC ELEMENT FOR LIGHT CONTROL DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROCHROMIC ELEMENT FOR LIGHT CONTROL DEVICE, TRANSPARENT ELECTRODE LAYER, AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSPARENT ELECTRODE LAYER

(54) 発明の名称: 調光デバイス用エレクトロクロミック素子、調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法、透明電極層、及び、透明電極層の製造方法



(57) Abstract: This electrochromic element for a light control device has a multilayer structure including a first electrochromic layer, an electrolyte layer, and a second electrochromic layer in this order between a first transparent electrode layer and a second transparent electrode layer on a transparent substrate. The first transparent electrode layer and the second transparent electrode layer each contain indium (In) oxide alone and/or indium (In) oxide containing one or more types selected from the group consisting of Ce, W, Ti, Zr, and Mo, have a carrier mobility of 70 cm²/V·s or more and have a transmittance of 75% or more in a near-infrared band (800-2500 nm).

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 透明基材上の第1透明電極層及び第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む、多層構造体を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子である。第1透明電極層及び前記第2透明電極層は、インジウム (In) の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム (In) の酸化物の少なくとも一方を含み、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域 (800~2500 nm) における透過率を75%以上である。

明 細 書

発明の名称：

調光デバイス用エレクトロクロミック素子、調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法、透明電極層、及び、透明電極層の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学反応により色変化する調光デバイス用エレクトロクロミック素子及びその製造方法に関し、特に、近赤外帯域（波長800～2500nm）において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子及びその製造方法に関する。また、本発明は、このような調光デバイス用エレクトロクロミック素子に用いられる透明電極層、及び、透明電極層の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エレクトロクロミック素子を用いた調光窓において、太陽光に含まれる熱線（赤外線）の透過及び遮蔽を制御し、例えば、室内に取り込む熱量を調整して空調負荷を低減させることが望まれる。ここで、エレクトロクロミック素子に一般的に用いられている酸化インジウムスズ（ITO）からなる透明電極では、近赤外から中赤外帯域（波長800～4000nm）における透過率が低いため、熱線の透過及び遮蔽の制御への適用には不向きとされる。

[0003] ところで、物質に光を入射させると、一部の光を反射又は物質内部で吸収し残りを透過させる。ITOはn型の縮退した半導体であるから、キャリアである電子が電気伝導に寄与する。ここで、このキャリア電子はある波長以上の光を反射及び吸収する。光波長は、 N ：キャリア密度、 e ：素電荷、 m^* ：電子の有効質量、 ϵ ：誘電率とすると、プラズマ周波数： $\omega_p = \sqrt{(N e^2 / (m^* \epsilon))}$ で定義され、キャリア密度に依存し、一般に近赤外領域に位置する。つまり、通常のITO薄膜では、キャリア密度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、抵抗率は $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低く、そのため1000nm以上といった赤外線は吸収し又は反射してほとんど透過しないのである。

[0004] 一方、例えば、特許文献1では、透明電極（導電膜）のキャリア電子密度を制御することで、可視光領域のみでなく、赤外光領域の透過率をも大きく変化させることができるエレクトロクロミック素子を開示している。2枚の対向する透明電極のうちの少なくとも一方のキャリア電子密度を透過率制御の応答速度とのバランスから $1 \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と低く制御することで、可視光領域の透過率だけでなく、赤外光領域における透過率も大きく変化させ得るとしている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-107587号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 調光デバイス用のエレクトロクロミック素子として高速で調光に応答させるためには、透明電極の導電性を高めるべく膜厚を大きくすべきである。しかしながら、ITOのような透明電極では、近赤外帯域の透過率がより低下してしまうことになる。ここで、物質の抵抗率は、 μ ：移動度とすると、 $1/(Ne\mu)$ で定義され、キャリア電子密度 N と移動度 μ の積に反比例するから、特許文献1に述べられているように、赤外光領域における透過率を上げるべくキャリア電子密度を低くした場合、抵抗率が大きくなって、高速での調光に応答することが難しくなる。

[0007] 本発明は、上記したような状況に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、近赤外から中赤外帯域（波長800～4000nm）において色変化を与え、特に近赤外帯域（波長800～2500nm）において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子、その製造方法、透明電極層、及び、透明電極層の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、ITOに換えて、アルミドープ酸化亜鉛やガリウムドープ酸化亜鉛など、公知の酸化亜鉛系の透明電極層の利用を検討したが、エレクトロクロミック層との密着性が低く、十分な機能性が発現できなかった。そして、鋭意検討を重ねた結果、アモルファス相又はアモルファス相成分が多結晶成分に比べて多く含まれる酸化インジウムからなる前駆体膜を形成後、大気中もしくは真空中において、100℃以下の温度で光照射又は150℃を超える温度にて熱処理し結晶化させることで、高いキャリア移動度と高い日射透過率を有する透明電極膜を得られることを見いだした。かかる透明電極膜は、遷移金属酸化物からなるエレクトロクロミック層及び金属シアノ錯体を含むエレクトロクロミック層と組み合わせたときに化学的に安定であり、中赤外帯域（波長800～4000nm）において色変化を安定的に呈し、さらに近赤外帯域（波長800～2500nm）において高コントラストとなる色変化を安定的に呈するエレクトロクロミック素子を与えるのである。

[0009] また、透明電極層を光照射によって多結晶化させることが可能であるから、樹脂シートのような可撓性を有する一方で加熱が制限される低耐熱性基材を用いることも可能であり、ニーズに応じた種々のエレクトロクロミック素子による多用途展開が可能となる。

[0010] [1] 本発明は、第1透明基材上の第1透明電極層及び第2透明基材上の第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む、多層構造体を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子であって、

前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層は、インジウム（In）の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含み、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（800～2500nm）における透過率が75%以上であることを特徴とする。

- [0011] かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。
- [0012] [2] [1] の発明において、前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層はアモルファス相を結晶化させた結晶相からなることを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を安定して与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。
- [0013] [3] [1] または [2] の発明において、前記第1透明基材及び前記第2透明基材は樹脂シートであることを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、可撓性を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。
- [0014] [4] [1] から [3] の何れかの発明において、前記電解質層は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ナトリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのいずれか1種類以上とともに、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチルのいずれか1種類以上の有機溶媒を含み、アクリル樹脂、エポキシ樹脂のいずれか1種類以上で固体化されており、前記第1エレクトロクロミック層は遷移金属酸化物を含み、前記第2エレクトロクロミック層は金属シアノ錯体を含み、前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層への電圧の印加によって色変化を可能とすることを特徴としてもよい。
- [0015] [5] [4] の発明において、前記遷移金属酸化物は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化チタンのうちの少なくとも1種以上を含むことを特徴としてもよい。
- [0016] [6] [4] または [5] の発明において、前記金属シアノ錯体は、Aを水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アンモニウムからなる群より選ばれる原子からなる陽イオン、Mをバナジウム、クロム

、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる金属原子、 M' を、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる金属原子、 x を $0 \sim 3$ の有理数、 y を $0.3 \sim 1.5$ の有理数、 z を $0 \sim 30$ の有理数として、 $A_x M [M' (CN)_6]_y \cdot z H_2O$ の一般式で表される群より選ばれる 1 種又は 2 種以上からなるプルシアンブルー型金属錯体であることを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を安定して与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。

[0017] [7] 本発明は、調光デバイス用エレクトロクロミック素子に用いられる透明電極層であって、透明基材上に形成され、インジウム (In) の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される 1 種又は複数種を含むインジウム (In) の酸化物の少なくとも一方を含み、 $70 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域 ($800 \sim 2500 \text{ nm}$) における透過率が 75% 以上であることを特徴とする。かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。

[0018] [8] 本発明は、第 1 透明基材上の第 1 透明電極層及び第 2 透明基材上の第 2 透明電極層の間に、第 1 エレクトロクロミック層、電解質層、第 2 エレクトロクロミック層をこの順に含む、多層構造体を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法であって、前記第 1 透明基材上に前記第 1 透明電極層を形成する工程及び／又は前記第 2 透明基材上に前記第 2 透明電極層を形成する電極形成工程を含み、前記電極形成工程は、インジウム (In) の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群か

ら選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含むアモルファス相を含む前駆体膜を前記第1透明基材上及び／又は前記第2透明基材上に形成する第1工程と、前記前駆体膜を結晶化させ、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（800～2500 nm）における透過率が75%以上である前記第1透明電極層及び／又は前記第2透明電極層を形成する第2工程と、を含むことを特徴とする。

[0019] かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。

[0020] [9] [8] の発明において、前記第2工程は、光を照射する工程を含むことを特徴とする。

[0021] [10] [9] または [8] の発明において、前記結晶化工程は、 100°C 以下の温度で処理する工程であることを特徴としてもよい。

[0022] [11] [9] または [10] の発明において、前記第1透明基材及び前記第2透明基材は樹脂シートであることを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、簡便な工程にて可撓性を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。

[0023] [12] [8] から [11] の何れかの発明において、前記電解質層は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ナトリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのいずれか1種類以上とともに、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチルのいずれか1種類以上の有機溶媒を含み、アクリル樹脂、エポキシ樹脂のいずれか1種類以上で固体化されており、前記第1エレクトロクロミック層は遷移金属酸化物を含み、前記第2エレクトロクロミック層は金属シアノ錯体を含み、前記調光デバイス用エレクトロクロミック素子は前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層への電圧の印加によって色変化を可能とすることを

特徴としてもよい。

[0024] [13] [8] から [12] の何れかの発明において、更に、前記多層構造体を形成後、光照射する光エージング処理工程を含むことを特徴としてもよい。かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を安定的にかつ確実に与え得るのである。

[0025] [14] 調光デバイス用エレクトロクロミック素子に用いられる透明電極層の製造方法であって、透明基材上に透明電極層を形成する電極形成工程を含み、前記電極形成工程は、インジウム (In) の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム (In) の酸化物の少なくとも一方を含むアモルファス相を有する前駆体膜を前記透明基材上に形成する第1工程と、前記前駆体膜を結晶化させ、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域 ($800 \sim 2500\text{ nm}$) における透過率が75%以上である前記透明電極層を形成する第2工程と、を含むことを特徴とする。

[0026] かかる特徴によれば、中赤外帯域において色変化を与えるとともに近赤外帯域において高コントラストとなる色変化を与える調光デバイス用エレクトロクロミック素子を与え得るのである。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明によるエレクトロクロミック素子を示す断面図である。

[図2]各透明電極層における (a) 透過分光スペクトル、(b) 反射分光スペクトルをそれぞれ示す図である。

[図3]各透明電極層の表面粗さの一覧である。

[図4]各透明電極層の処理毎の水接触角を示す図である。

[図5]各透明電極層に WO_3 薄膜 (多層膜A) 又はPB薄膜 (多層膜B) を与えたとき、薄膜なし (基板のみ) のときの分光スペクトルを示す図である。

[図6]分光学的諸特性をまとめた表である。

[図7]ECDの (a) サイクリックボルタモグラム、(b) 色変化反応に関する

る透過率の時間変化のそれぞれを示す図である。

[図8] E C D の (a) クロノクーロメトリーによる電気化学特性、 (b) 透過率変化を示す図である。

[図9] E C D の消色反応及び着色反応のそれぞれの透過率及び反射率の光学スペクトル変化を示す図である。

[図10] E C D の分光学的諸特性をまとめた表である。

[図11] E C D の光学スペクトル変化 (消色時透過率) の経時特性を示す図である。

[図12] フーリエ変換赤外分光法を用いて測定した E C D の中赤外帯域の光学特性 (消色時透過率) を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明による 1 つの実施形態であるエレクトロクロミック素子 (E C D) について詳細に説明する。

[0029] 図 1 に示すように、エレクトロクロミック素子 (E C D) 1 は、遷移金属酸化物及び金属シアノ錯体をエレクトロクロミック材料 (E C 材料) として利用した多層構造を有する。すなわち、遷移金属酸化物を含む第 1 エレクトロクロミック (E C) 層 1 2 a と、金属シアノ錯体を含む第 2 エレクトロクロミック (E C) 層 1 2 b と、これらによって挟み込まれた電解質層 1 0 と、さらに第 1 E C 層 1 2 a 及び第 2 E C 層 1 2 b にそれぞれ外側から接続する、酸化インジウム (In_2O_3) を主成分とする第 1 透明電極層 1 4 a 及び第 2 透明電極層 1 4 b を含む。さらに第 1 透明電極層 1 4 a 及び第 2 透明電極層 1 4 b のそれぞれ外側に樹脂やガラスなどの透明な材料からなる第 1 透明基材 1 6 a 及び第 2 透明基材 1 6 b を備える。すなわち、第 1 透明基材 1 6 a、第 1 透明電極層 1 4 a、第 1 E C 層 1 2 a、電解質層 1 0、第 2 E C 層 1 2 b、第 2 透明電極層 1 4 b、および、第 2 透明基材 1 6 b がこの順番で積層されている。以下の説明において、第 1 透明電極層 1 4 a と第 2 透明電極層 1 4 b とを区別する必要がない場合には、透明電極層と表記し、第 1 透明基材 1 6 a と第 2 透明基材 1 6 b とを区別する必要がない場合には、透

明基材と表記する。以上の説明から理解される通り、本実施形態に係る調光デバイス用エレクトロクロミック素子は、第1透明基材上の第1透明電極層及び第2透明基材上の第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む多層構造体を有する。

[0030] なお、酸化インジウム (In_2O_3) を主成分とする第1透明電極層14a及び第2透明電極層14bと組み合わせられる電解質層10、第1EC層12a及び第2EC層12bは、例えば、特開2018-185424号に開示された公知の構造が好ましい。

[0031] つまり、第1EC層12aの遷移金属酸化物としては、後述するような電解質層10によって色変化を可能とする材料であり、特に、第2EC層12bとは酸化状態及び還元状態での着色又は消色の反応を逆にする材料である。具体的には、第1EC層12aの遷移金属酸化物としては、例えば、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化チタンなどを使用でき、このうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。遷移金属酸化物は、第1EC層12a中に50質量%以上含むことが好ましい。

[0032] 第2EC層12bの金属シアノ錯体としては、プルシアンブルー型金属錯体を用い得るが、電気化学的酸化還元を可逆的に起こすものであれば他の材料であってもよく、第1EC層12aとは、酸化状態及び還元状態での着色及び消色の反応を逆にする材料である。金属シアノ錯体は、第2EC層12b中に50質量%以上含むことが好ましい。

[0033] 金属シアノ錯体をEC材料として利用する場合、第2透明電極層14b上にEC材料による薄膜を形成して、この薄膜をEC層とする製造方法が一般的である。ただし、目的とする色変化を電気化学的に実現できる限りにおいて、EC層の製造方法は限定されない。例えば、第2透明電極層14bに接触させた電解質中に金属シアノ錯体を分散させてEC層を形成してもよい。

[0034] プルシアンブルー型金属錯体とは、その組成が $A_x M [M' (CN)_6]_y \cdot z H_2O$ の一般式で表されるものである。また、M、M' が同定されている場

合、 $M-M'$ シアノ錯体と呼ぶ。例えば、 M ＝亜鉛、 M' ＝鉄の場合、亜鉛－鉄シアノ錯体という。

[0035] 金属シアノ錯体の組成は必要とする色変化挙動に合わせて選択することができる。金属原子 M としては、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選択される金属原子が好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛からなる群から選ばれる金属原子がより好ましい。更には、金属原子 M としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛からなる群から選択される金属原子が特に好ましい。

[0036] また、金属原子 M' としては、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選択される金属原子が好ましく、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、白金からなる群から選択される金属原子がより好ましい。更には、金属原子 M' としては、鉄、コバルトからなる群から選択される金属原子が特に好ましい。

[0037] A は、使用する金属シアノ錯体から電離して陽イオンとなる、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アンモニウムからなる群より選択される原子である。

[0038] プルシアンブルー型金属シアノ錯体としては、 A 、 M 、及び、 M' の組み合わせによる上記した一般式から選択される1種又は2種以上の組成のものを混合して用い得る。また、不純物として他の原子等、組成に現れていない材料を含んでいてもよい。

[0039] 金属シアノ錯体の望ましい粒径としては、一般論として、小さいことが好ましい。すなわち、電気化学的な応答速度の観点からは、粒径を小さくすることで比表面積を高めることが好ましい。また平滑な薄膜を形成する観点からも金属シアノ錯体はその粒径を小さくすることが好ましい。そのため、ナ

ノ粒子であることが好ましく、例えば、金属シアノ錯体の一次粒径は、500 nm以下が好ましく、300 nm以下がより好ましく、100 nm以下が特に好ましい。一方、金属シアノ錯体の一次粒径の下限に制限はないが、4 nm以上であることが实际的である。ここで、一次粒径とは、一次粒子の直径を称し、例えば、一次粒子の円相当直径を粉末X線構造解析のピークの半値幅より導出したものとし得る。また、配位子などが粒子表面に吸着している場合には、一次粒径は、配位子を除いて一次粒子として導出する。

[0040] 本発明の第1透明電極層14a及び第2透明電極層14bは、 $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（800～2500 nm）における透過率が75%以上である。更なる低抵抗率の観点からは、キャリア移動度は、 $80 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、 $90 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であるのが更に好ましく、 $110 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であるのが特に好ましい。また、近赤外帯域（800～2500 nm）における透過率は、77%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。キャリア移動度は、ホール効果測定を行うことで求めることができる。近赤外帯域（800～2500 nm）における透過率は、分光光度計より測定した透過スペクトルから求めることができる。なお、キャリア移動度の上限値と近赤外帯域（800～2500 nm）における透過率の上限値とは、特に限定されない。

[0041] 透明電極層（14a, 14b）を構成する材料は、導電性材料であるとともに、電気化学素子として使用して腐食などの劣化が実用上問題を生じる程度にまで発生しないものであれば制限はない。特に、酸化インジウムを含む透明電極層は、近赤外帯域（波長800～2500 nm）において高い透過率を示し、素子に用いることで近赤外帯域における太陽光線の取り入れ量の制御能を向上させることが可能となる。

[0042] 以下、透明電極層を形成する工程（以下「電極形成工程」という）を詳述する。電極形成工程においては、透明基材上に透明電極層を形成する。具体

的には、電極形成工程は、第1工程と第2工程とを含む。

[0043] 透明基材は、例えば、近赤外帯域（800～2500nm）における透過率が90%以上である透明材料で形成されることが好ましい。このような材料としては、例えば高分子材料として、アクリル樹脂、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN））、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、液晶ポリマー（LCP）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリカーボネイト等が挙げられる。透明基材は、樹脂シートであることが好ましい。

[0044] 第1工程は、例えば、インジウム（In）の酸化物を含むターゲットを用いた物理蒸着により透明基材上にアモルファス相を有する前駆体膜を形成する工程である。なお、アモルファス相を有する前駆体膜とは、アモルファス相成分が多結晶成分に比べて多く含まれていればよく、全てがアモルファス相からなる必要はない。具体的には、多結晶成分に対するアモルファス相成分（アモルファス相成分／多結晶成分）が1より大きければよい。アモルファス相成分／多結晶成分は、例えば、後方散乱電子回折（EBSD）による結晶方位解析を併用し、電子顕微鏡観察像の範囲内でのアモルファス相成分／多結晶成分を求めることができる。

[0045] 例えば、スパッタリング法のような物理蒸着を用いる場合、ターゲットは、酸化インジウム（ In_2O_3 ）を主成分とする材料で構成されることが好ましい。酸化インジウム（ In_2O_3 ）を主成分とするとは、ターゲット中の97質量%以上が酸化インジウムからなることをいう。また、酸化インジウム（ In_2O_3 ）が他の元素をドーパ成分として含んでいてもよい。例えば、酸化インジウムにドーパ成分として、Ce、W、Ti、ZrおよびMoからなる群から選択される少なくとも1種又は複数種が含まれていてもよい。具体例としては、インジウム－セリウム（ InCeO ）酸化物、インジウム－タングステン（ InWO ）酸化物、インジウム－チタン（ InTiO ）酸化物、インジウム－ジルコニウム（ InZrO ）酸化物、インジウム－モリブデン（ InMoO ）酸化物等が挙げられる。第1工程で用いられるターゲットは、インジ

ウム（In）の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含む。本実施形態において、酸化インジウムと表記した場合には、インジウム（In）の酸化物単体である場合と、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物である場合との双方が含まれる。

[0046] ただし、第1工程において前駆体の形成（成膜）方法としては、特に限定されず、例えば、真空蒸着法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波マグネトロンスパッタリング法、高周波重畳直流マグネトロンスパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着法（PVD法）、原料を反応させて堆積させる化学的蒸着法（CVD法）、スプレー法、スピコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法等の塗布法等が用いられる。第1工程では、前駆体膜の成膜方法に関わらずに、インジウム（In）の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含むアモルファス相を含む前駆体膜を透明基材上に形成することができればよい。

[0047] 第2工程は、第1工程で形成した前駆体膜を結晶化させ、 $70\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（ $800\sim 2500\text{ nm}$ ）における透過率が75%以上である透明電極層を形成する工程である。なお、透明電極層は、主に結晶相で構成されているが、結晶相以外の相が微量に（例えば10質量%以下）含まれる場合も想定される。

[0048] 本実施形態の第2工程では、透明基材上に形成されたアモルファス相を有する透明電極層の前駆体膜を、加熱し又は／及び光を照射して結晶成長させる。

[0049] 透明電極層の前駆体膜を加熱する加熱温度は、 150°C 以上であることが好ましく、 170°C 以上であることがより好ましい。加熱の際の雰囲気は、特に限定されず、大気中、真空中、酸素ガス中、窒素ガス中、希ガス中、水素中、またはこれらの混合雰囲気中のいずれであってもよい。雰囲気ガスは

、管状炉などを用いた気流中であってもよく、流れの無いチャンバ内で行ってもよい。

[0050] 透明電極層の前駆体膜に光を照射する場合であっても、透明基材が劣化しない程度に加熱してもよく、室温以上100℃以下が好適に用いられる。これにより、樹脂シートのような、可撓性を有する一方で加熱が制限される低耐熱性の透明基材を用いることも出来、可撓性を有する光学部材とし得る。また、光の照射方向は、特に制限されないが、透明基材及び透明電極層の前駆体膜で構成される層からなる積層体に、前駆体膜側から光を照射することが好ましい。

[0051] 前駆体膜に照射する光は、特に限定されず、例えば、波長193nmのArFエキシマレーザ、波長248nmのKrFエキシマレーザ、波長308nmのXeClエキシマレーザ、紫外線、可視光線、赤外線が用いられる。これらの中でも、光子のエネルギーが高く、かつ前駆体膜が光のエネルギーを吸収することで結晶化促進が可能であるという点から、エキシマレーザを含む紫外線が好ましい。光を照射するための光源としては、特に限定されず、例えば、エキシマランプ、エキシマレーザ、YAGレーザ、色素レーザ、フェムト秒レーザ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、マイクロ波励起メタルハライドランプ、マイクロ波励起水銀ランプ、フラッシュランプ等が用いられる。

[0052] 前駆体膜に照射する光の強度は、20mJ/cm²以上であることが好ましく、30mJ/cm²以上であることがより好ましい。照射する光の強度が20mJ/cm²以上であれば、透明電極層に十分に結晶化が促進される。

[0053] 前駆体膜に光を照射する際の雰囲気は、特に限定されず、大気中、真空中、酸素ガス中、窒素ガス中、希ガス中、水素中、またはこれらの混合雰囲気中のいずれであってもよい。雰囲気ガスは、管状炉などを用いた気流中であってもよく、流れの無いチャンバ内で行ってもよい。

[0054] 第2工程において得られる透明電極層は、インジウム(In)の酸化物である酸化インジウム(In₂O₃)を主成分として含む。酸化インジウム(In

In_2O_3) を主成分とするとは、透明電極層の全体のうち 97 質量%以上が酸化インジウムからなることをいう。透明電極層に含まれる酸化インジウム (In_2O_3) は、ターゲットの材料について上述したのと同様に、インジウム (In) の酸化物単体、並びに、 Ce 、 W 、 Ti 、 Zr 、及び Mo からなる群から選択される 1 種又は複数種を含むインジウム (In) の酸化物の少なくとも一方を含む。また、透明電極層は、酸化インジウム等の金属酸化物の他に、更に水素を含有していてもよい。水素は、例えば、膜形成時にチャンバ内に存在し、透明電極層に取り込まれる場合があるためである。また、原料ペレットあるいはターゲットに含まれる不純物が不可避不純物として透明電極層に含まれ得る。

[0055] なお、透明電極層 14 a 及び 14 b は平滑な板状体であることが一般的であるが、板状体には限定されない。特に、EC 層 12 a 及び 12 b との接触面積を増加させることは、応答速度の向上をもたらすため、透明電極層 14 a 及び 14 b の平滑性を意図的に下げてもよい。例えば、平滑な透明電極層 14 a 及び 14 b の表面に導電性材料を付着させて凹凸を与えてもよい。さらには、EC 層 12 a 及び 12 b との密着性を向上させる目的や、腐食回避の目的のため、透明電極層 14 a 及び 14 b にほかの材料を添加してもよい。また、EC 層 12 a と透明電極層 14 a との間に導通を得られていればよく、透明電極層 14 a の表面のうち EC 層 12 a とは反対側の表面に、絶縁材料などの他の材料を備えていてもよい。同様に、EC 層 12 b と透明電極層 14 b との間に導通を得られていればよく、透明電極層 14 b の表面のうち EC 層 12 b とは反対側の表面に、絶縁材料などの他の材料を備えていてもよい。

[0056] 以下、以上の電極形成工程により形成された透明電極層 (14 a, 14 b) の特性について詳述する。

[0057] 透明電極層 (14 a, 14 b) の表面を親水化させたときの接触角は、例えば 40° 以下であり、 30° 以下が好ましく、 20° 以下がより好ましい。なお、接触角の下限は、特に限定されないが、例えば 10° 以上である。

- [0058] なお、透明電極層の表面を親水化させる処理としては、プラズマ照射（プラズマ処理）又は紫外線照射（UV処理）が採用される。UV処理の場合には、例えば、短波長365nmのUV-LED、あるいは低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプなどの使用が適する。プラズマ処理の場合には、アルゴンや酸素ガスなどの導入による処理が考えられるが、特に導入ガス種に寄らず、表面を親水化できるのであれば制限はない。
- [0059] 電解質層10は、少なくとも、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、又は、（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩を含んで構成される。（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩としては、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのいずれか1種類以上を選択し得る。また、電解質層10が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチルの有機溶媒のいずれか1種類以上を含み、さらに、アクリル樹脂、エポキシ樹脂のいずれか1種類以上を含むことで、熱又は／及び紫外線照射によって固体化させてもよい。なお、電解質層10は、透明でも透明でなくてもよい。
- [0060] ECDは2つの透明電極層14a及び14bからなる電極間に電圧を印加されることによって駆動する。すなわち、第1EC層12aが酸化状態であり、第2EC層12bが還元状態である状態1と、第1EC層12aが還元状態であり、第2EC層12bが酸化状態である状態2との間での色変化を電圧印加によって操作できる。例えば、状態1にする場合には-0.7~-3.0Vの電圧を印加し、状態2にする場合には1.0~3.0Vの電圧を印加する。
- [0061] 例えば、第1EC層12aに酸化タングステン、第2EC層12bに鉄-鉄シアノ錯体を使用し、電解質層10に透明材料を使用した場合は、ECDとして、濃紺色-無色透明の色変化を呈する。酸化タングstenは酸化状態、鉄-鉄シアノ錯体は還元状態において、ともにほぼ無色透明である。よって、ECDは状態1のときに無色透明となる。また、酸化タングstenは還

元状態、鉄－鉄シアノ錯体は酸化状態において、ともに青く着色する。よって、ECDは状態2のときに濃紺色を呈する。

[0062] 本実施形態に係るエレクトロクロミック素子の全体の製造方法の一例は、概略的には、まず、上述した電極形成工程により第1透明基材16a上に第1透明電極層14aと第2透明基材16b上に第2透明電極層14bとを形成し、次に、第1透明電極層14a上に第1EC層12aを形成し、第2透明電極層14b上に第2EC層12bを形成する。次に、例えばディスペンサを用いて電解質層10を第1EC層12aまたは第2EC層12b上に形成した後に、第1透明基材16a側の積層体と、第2透明基材16b側の積層体とをプレスして貼り合わせを行うことで、エレクトロクロミック素子が得られる。なお、本発明の製造方法のうち電極形成工程以外の各種の工程は、公知の任意の技術により行うことができる。

[0063] 本実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法は、第1透明基材上の第1透明電極層及び第2透明基材上の第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む多層構造体を形成後、光照射する光エージング処理工程を含むことが好ましい。

[0064] 光エージング処理工程は、形成された多層構造体に、所定の波長域の光を照射する工程である。例えば180nm以上750nm以下、好ましくは180nm以上380nm以下の波長範囲を含む光を照射する光照射装置が光エージング処理工程に用いられる。

[0065] ここで、多層構造体の形成後に、保管時間が長くなった場合には、特定の波長域（約700～1000nm）における消色時透過率が徐々に低下していく場合がある。光エージング処理工程を行うことで、低下した消色時透過率を上昇させることができる。

実施例

[0066] 以下に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0067] [透明電極層（第1透明電極層，第2透明電極層）]

ここでは高周波マグネトロンスパッタ法において、酸化インジウム（酸化インジウム単体）の焼結体をターゲットとして、水蒸気、酸素、アルゴンを含む雰囲気中で $30 \times 30 \text{ mm}$ のガラス基板上にアモルファス相を有する酸化インジウムの透明電極膜を形成させた。なお、基板の加熱は行っておらず室温で成膜し、水蒸気の導入量を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とした。得られた膜厚は約 120 nm であった。

[0068] その後、真空中で 200°C 、30分の熱処理をして結晶化させ、結晶状態の酸化インジウムの透明電極膜とした。なお、以下では、酸化インジウムの透明電極膜をI-O-H膜と称し、特に、アモルファス状態の透明電極膜と結晶状態の透明電極膜とを区別する場合にあっては、それぞれ、a-I-O-H膜及びc-I-O-H膜と記述する。また、従来のITO膜も用意し、以下では、酸化インジウムの透明電極膜をI-O-H膜に対して、ITO膜と記述する。c-I-O-H膜は、実施例に相当し、a-I-O-H膜とITO膜とは、比較例に相当する。

[0069] 図2には、I-O-H膜及びITO膜の分光スペクトルを示した。I-O-H膜では、ITO膜と比較して、近赤外帯域（波長 $800 \sim 2500 \text{ nm}$ ）にて50%以上の高い透過率を有するとともに、反射率も抑えられていることが分かる。特に、c-I-O-H膜では、近赤外帯域全体に亘って、日射透過率が79～85%と約80%以上であり、60%以上の透過率の変化幅を得られる。

[0070] なお、ITO膜のキャリア移動度が $38 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった一方、I-O-Hのキャリア移動度は、a-I-O-H膜で $30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、c-I-O-H膜で $124 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。一般的に、キャリア移動度が $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であれば、エレクトロクロミック素子への各種適用上、赤外線の高い透過率が期待できる。透過率は、紫外可視近赤外分光光度計により測定した。キャリア移動度は、比抵抗／ホール測定システム（東陽テクニカ社製、ResiTest 8300）を用いたホール効果測定により測定した。

[0071] 図3には、I O H膜及びI T O膜の表面形状を測定した結果を示した。I O H膜は、I T O膜と比較して平滑であり、c-I O H膜の方がa-I O H膜よりもより平滑であった。

[0072] 図4には、I O H膜及びI T O膜について、プラズマ照射（プラズマ処理）又は紫外線照射（U V処理）により表面を親水化させた水接触角を、処理前の未処理の状態での測定値とともに示した。なお、透明電極層の上には、E C層をウェットプロセスを用いて成膜するため、表面の濡れ性は製造工程上、非常に重要なパラメータの1つとなる。プラズマ処理は、Harrick Plasma社のプラズマクリーナーを用いて3分間処理を行った。U V処理は、波長365 nmのU V-L E D光源を用いて1分間処理を行った。算術平均高さ（S a）と最大高さ（S z）は、白色干渉法を用いたレーザ変位計で算出した。図4から判るように、特に、U V処理（紫外線照射）による表面改質では、c-I O Hが最も小さな接触角となった。なお、プラズマ処理による表面改質では、接触角計による動的接触角の測定限界を超えてしまったため、水接触角は0°となっている。

[0073] [透明電極層の上のE C層]

第1透明電極層の上に第1E C層を、第2透明電極層の上に第2E C層を与えた状態での諸特性について説明する。

[0074] <第1E C層>

I O H膜を与えた被膜ガラス基板（第1透明基材及び第1透明電極層に対応）上に、第1E C層として酸化タングステンからなる薄膜を形成させた（多層膜A）。

[0075] ここでは、酸化タングステンナノ粒子分散液75 μ Lをマイクロピペットで量り取り、スピンコーターに設置した30×30 mmのI O H膜を被膜した被膜ガラス基板上に滴下し、200 rpmで600秒回転させ、次いで1600 rpmで10秒回転させて薄膜を形成した。得られた膜厚は約600 nmであった（多層膜A）。なお、以下では、酸化タングステン薄膜のことをW O₃薄膜と表記する。

[0076] なお、成膜の高効率化の観点では、上記したような、酸化タングステンナノ粒子分散液による酸化タングステン薄膜の作製方法が優れるが、ECDに適するように酸化還元反応が生じることが可能であれば制限されず、塩化タングステン、金属タングステンなどを用いたゾルゲル法、簡便な物理プロセスである蒸着法やスパッタ法など真空プロセスを用い得る。

[0077] <第2 EC層>

IOH膜を与えた被膜ガラス基板（第2透明基材及び第2透明電極層に対応）上に、EC層として金属シアノ錯体の薄膜を形成させた（多層膜B）。

[0078] ここでは、フェロシアン化ナトリウム・10水和物14.5gを水60mLに溶解した水溶液に、硝酸鉄・9水和物16.2gを水に溶解した水溶液30mLを混合し、5分間攪拌した。析出した青色の鉄-鉄シアノ錯体であるプルシアンブルーの沈殿物を遠心分離し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥し、試料AF e 1を得た。このときの収量は11.0gであり、収率は $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot 3.75\text{H}_2\text{O}$ として97.4%であった。作製した鉄-鉄シアノ錯体の沈殿物を粉末X線回折装置で解析したところ、標準試料データベースから検索されるプルシアンブルーである $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の回折情報と一致した。透過型電子顕微鏡で測定したところ、試料AF e 1は直径を5~20nmとするナノ粒子の凝集体であった。

[0079] 次いで、上記で得た試料AF e 1の0.40gを水8mLに懸濁させた。この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム・10水和物を80mg加え、攪拌したところ青色透明溶液へと変化した。このようにして鉄-鉄シアノ錯体の分散液を得た。これを30×30mmのIOH層の被膜ガラス基板上にスピコート法により鉄-鉄シアノ錯体薄膜を成膜した。より詳細には、9wt%に調整した分散液を75μL滴下し、800rpmで10秒回転させ、次いで1600rpmで10秒回転させて、IOH膜を与えた被膜ガラス基板上に鉄-鉄シアノ錯体薄膜を成膜した。得られた膜厚は約1000nmである（多層膜B）。ここで鉄-鉄シアノ錯体薄膜のことをPB薄膜と呼ぶ。

なお、ITO膜についても、IOH膜と同様の方法により、多層膜Aと多層膜Bとを得た。

[0080] <第1 EC層及び第2 EC層の諸特性>

図5には、ITO膜とc-IOH膜とa-IOH膜とについて上記した多層膜A及びB、そして比較のための透明電極層のみを被膜した被膜ガラス基板の分光スペクトルを示す。多層膜A(WO₃薄膜を含む)及び多層膜B(PB薄膜を含む)ともに、近赤外帯域の透過率では、透明電極層を被膜した被膜ガラス基板の透過率に影響を受けていた。そのため、近赤外帯域の透過率に優れるc-IOH被覆ガラス基板を用いた多層膜A(WO₃薄膜を含む)では、波長1300~2500nmにおいて70%以上の高透過率、多層膜B(PB薄膜を含む)では、同波長範囲で約80%以上の高透過率を示した。

[0081] 図6には、上記した第1 EC層及び第2 EC層を組み合わせたECDについて、透過スペクトルの測定などを行った結果をまとめた。

[0082] ECDは、上記したように、WO₃薄膜を形成した透明電極層被膜ガラス基板と、PB薄膜を形成した透明電極層被膜ガラス基板との間に、各ガラス基板を外側にして電解質層を挟み込んで作製した。電解質層の電解質としては、濃度0.5mol/Lのカリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(KTFSI)一炭酸プロピレン溶液に、アクリル樹脂を添加し0.06mlとし、紫外線を照射させて電解質を固化、全固体型素子とした。

[0083] 図7(a)には、各透明電極層を用いたときのECDのサイクリックボルタモグラム(CV)をスキャンレート5ミリボルト/秒で測定した結果、図7(b)には、色変化反応に関する透過率の時間変化を示す。c-IOH(結晶性)を用いた素子のCV曲線は、既存のITO基板を用いたときの曲線とほぼ重なったが、a-IOH(アモルファス)を用いた素子では、色変化反応に伴うピーク電流が発生する印加電圧タイミングが遅れていた。つまり、素子に用いる透明電極層としては、c-IOHがより適すると判断される。

[0084] 図8(a)には、ECDの電気化学特性をクロノクーロメトリー(CC)

により計測した。測定条件は、CC1 (+1.0 V → -1.2 V × 60 秒)、CC2 (-1.2 V → +1.0 V × 60 秒)である。図8 (b) には、(a) における時間60 秒のときの透過率を測定した結果を示す。a-IOHを用いた素子では、明らかにチャージの進行速度が遅いことが分かる。

[0085] 図9 には、各透明電極層を用いたときのECDについて、(a) 消色時の透過率、(b) 消色時の反射率、(c) 着色時の透過率、(d) 着色時の反射率についての光学スペクトルを示す。全てのECDは、+1 Vの電圧印加で消色した状態となり、-1.2 Vの電圧印加で着色した状態となった。光学特性を変化する。ここでは素子の組み立て当日に測定を行っているが、c-IOHを用いた素子とa-IOHを用いた素子との消色時透過率は、波長約1300 nm帯域で約30%であり、ITO膜を用いた素子と比べてそれほど大きいものではなかった。それに対して、着色時の透過率は、波長250~1500 nmの帯域ではほとんど差異はないものの、波長1500 nm以上ではIOH膜を用いた素子の透過率が高い傾向を示した。これらを総合して、可視光域から近赤外域まで、c-IOH、a-IOH、ITOの順に優れていることが判る。

[0086] 図10 には図9 から計算した関連する光学諸特性をまとめた。

[0087] 図11 には、(a) ITO、(b) c-IOH、(c) a-IOHの各透明電極層を含み作製されたECDの光学スペクトル変化における経時変化の結果を示す。電圧の印加条件は図9 と同様である。いずれの素子ともに、室内保管の時間経過に伴って約700~1000 nm帯域の消色時透過率が徐々に低下していく。なお、かかる低下は、光エージング処理（疑似太陽光あるいはUV光を数分照射）をすることでほぼ回復する。実施例では、フルスペクトルの自然太陽光に近似した光を出射するキセノンウェザーメーターを用いて、光を照射することで、光エージング処理を行った。また、(b) c-IOH、及び、(c) a-IOHでは、1000 nm以上の波長帯にて、当初、消色時透過率が20~30%程度と低い状態であったが、経時変化によって60%以上にまで上昇する。同様に、再光エージング処理により消色

時透過率を高めることもできる。つまり、製造工程において光エージング処理をすることで安定的な動作が期待される。

[0088] 図12にフーリエ変換赤外分光法を用いて測定したECDの中赤外帯域の光学特性（消色時透過率）を示す。ITO膜を用いた素子では中赤外帯域ではほとんど光を通さないが、IOH膜を用いた素子では透過率を維持できている。このようにIOH膜を用いることで中赤外帯域まで光学特性を切り替えて色変化を与えることができる。

[0089] 以上述べてきたように、本発明では、近赤外から中赤外帯域（800～4000nm）において光学特性を可変とすることができ、特に近赤外帯域（800～2500nm）において透過率の変化幅の大きい高コントラストの着色－消色を行うエレクトロクロミック素子を実現することができる。かかる素子は、調光ガラス、ディスプレイ、表示素子など調光デバイスへの使用が想定され、既存技術と比較して、特に、長波長成分の制御能が向上するため、自動車用窓ガラスや建材用窓ガラスなど太陽エネルギーの熱成分である赤外線などの流入量を最適化させる省エネルギー用調光デバイス部材としての使用が期待される。

[0090] 以上、本発明による実施例を説明したが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではなく、当業者であれば、本発明の主旨又は添付した特許請求の範囲を逸脱することなく、様々な代替実施例及び改変例を見出すことができるであろう。

符号の説明

- [0091] 1 エレクトロクロミック素子（ECD）
10 電解質層
12a 第1エレクトロクロミック（EC）層
12b 第2エレクトロクロミック（EC）層
14a 第1透明電極層
14b 第2透明電極層
16a 第1透明基材

1 6 b 第 2 透明基材

請求の範囲

[請求項1] 第1透明基材上の第1透明電極層及び第2透明基材上の第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む、多層構造体を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子であって、

前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層は、インジウム（In）の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含み、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（ $800\sim 2500\text{ nm}$ ）における透過率が75%以上であることを特徴とする調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項2] 前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層はアモルファス相を結晶化させた結晶相からなることを特徴とする請求項1に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項3] 前記第1透明基材及び前記第2透明基材は樹脂シートであることを特徴とする請求項2に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項4] 前記電解質層は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのいずれか1種類以上とともに、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチルのいずれか1種類以上の有機溶媒を含み、アクリル樹脂、エポキシ樹脂のいずれか1種類以上で固体化されており、

前記第1エレクトロクロミック層は遷移金属酸化物を含み、前記第2エレクトロクロミック層は金属シアノ錯体を含み、

前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層への電圧の印加によっ

て色変化を可能とすることを特徴とする請求項1乃至3のうちの1つに記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項5] 前記遷移金属酸化物は、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化チタンのうちの少なくとも1種以上を含むことを特徴する請求項4に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項6] 前記金属シアノ錯体は、
 Aを水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アンモニウムからなる群より選ばれる原子からなる陽イオン、
 Mをバナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる金属原子、
 M'を、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる金属原子、
 xを0～3の有理数、yを0.3～1.5の有理数、zを0～30の有理数として、



の一般式で表される群より選ばれる1種又は2種以上からなるプルシアンブルー型金属錯体であることを特徴とする請求項4に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子。

[請求項7] 調光デバイス用エレクトロクロミック素子に用いられる透明電極層であって、

透明基材上に形成され、

インジウム(In)の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム(In)の酸化物の少なくとも一方を含み、 $70 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以

上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（ $800 \sim 2500 \text{ nm}$ ）における透過率が75%以上であることを特徴とする透明電極層。

[請求項8] 第1透明基材上の第1透明電極層及び第2透明基材上の第2透明電極層の間に、第1エレクトロクロミック層、電解質層、第2エレクトロクロミック層をこの順に含む、多層構造体を有する調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法であって、

前記第1透明基材上に前記第1透明電極層を形成する工程及び／又は前記第2透明基材上に前記第2透明電極層を形成する電極形成工程を含み、

前記電極形成工程は、

インジウム（ In ）の酸化物単体、並びに、 Ce 、 W 、 Ti 、 Zr 、及び Mo からなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（ In ）の酸化物の少なくとも一方を含むアモルファス相を含む前駆体膜を前記第1透明基材上及び／又は前記第2透明基材上に形成する第1工程と、

前記前駆体膜を結晶化させ、 $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（ $800 \sim 2500 \text{ nm}$ ）における透過率が75%以上である前記第1透明電極層及び／又は前記第2透明電極層を形成する第2工程と、を含むことを特徴とする調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法。

[請求項9] 前記第2工程は、光を照射する工程を含むことを特徴とする請求項8に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法。

[請求項10] 前記第2工程は、 100°C 以下の温度で処理する工程であることを特徴とする請求項9に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法。

[請求項11] 前記第1透明基材及び前記第2透明基材は樹脂シートであることを特徴とする請求項9又は10に記載の調光デバイス用エレクトロクロ

ミック素子の製造方法。

[請求項12]

前記電解質層は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、カリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ナトリウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのいずれか1種類以上とともに、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチルのいずれか1種類以上の有機溶媒を含み、アクリル樹脂、エポキシ樹脂のいずれか1種類以上で固体化されており、

前記第1エレクトロクロミック層は遷移金属酸化物を含み、前記第2エレクトロクロミック層は金属シアノ錯体を含み、

前記調光デバイス用エレクトロクロミック素子は前記第1透明電極層及び前記第2透明電極層への電圧の印加によって色変化を可能とすることを特徴とする請求項8に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法。

[請求項13]

前記多層構造体を形成後、光照射する光エージング処理工程を含むことを特徴とする請求項8に記載の調光デバイス用エレクトロクロミック素子の製造方法。

[請求項14]

調光デバイス用エレクトロクロミック素子に用いられる透明電極層の製造方法であって、

透明基材上に透明電極層を形成する電極形成工程を含み、

前記電極形成工程は、

インジウム（In）の酸化物単体、並びに、Ce、W、Ti、Zr、及びMoからなる群から選択される1種又は複数種を含むインジウム（In）の酸化物の少なくとも一方を含むアモルファス相を有する前駆体膜を前記透明基材上に形成する第1工程と、

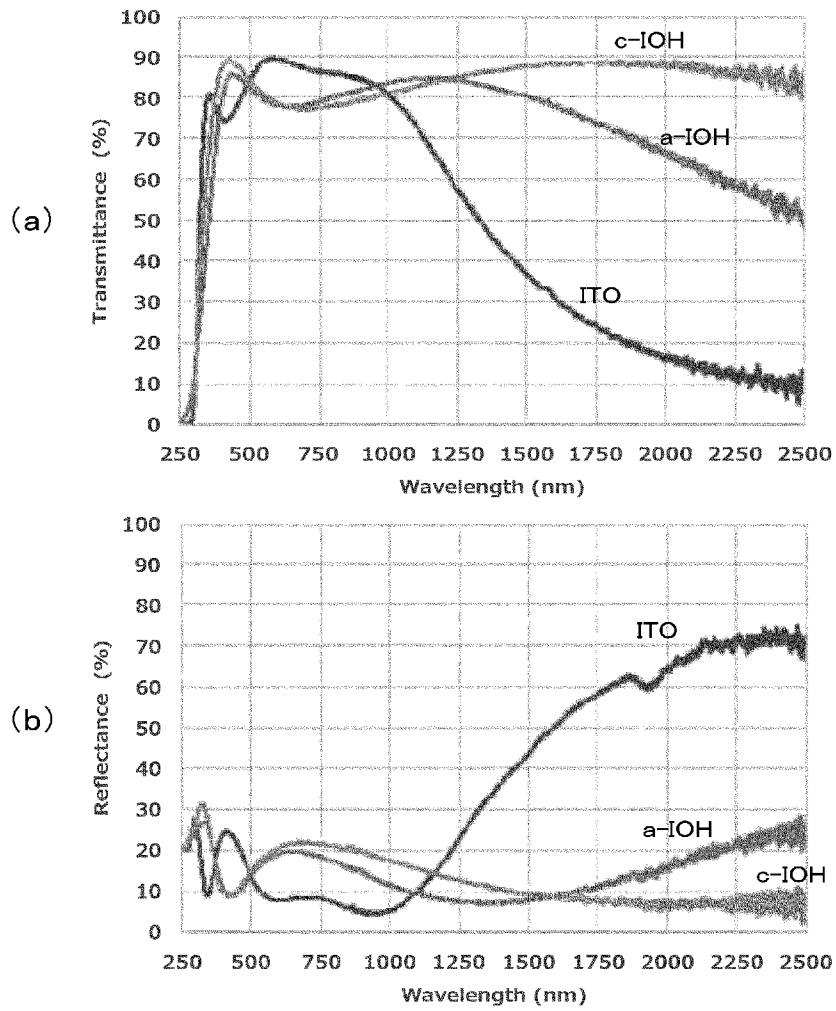
前記前駆体膜を結晶化させ、 $70\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のキャリア移動度であり、且つ、近赤外帯域（ $800\sim 2500\text{ nm}$ ）における透過率が75%以上である前記透明電極層を形成する第2工程と、を含

むことを特徴とする透明電極層の製造方法。

[図1]



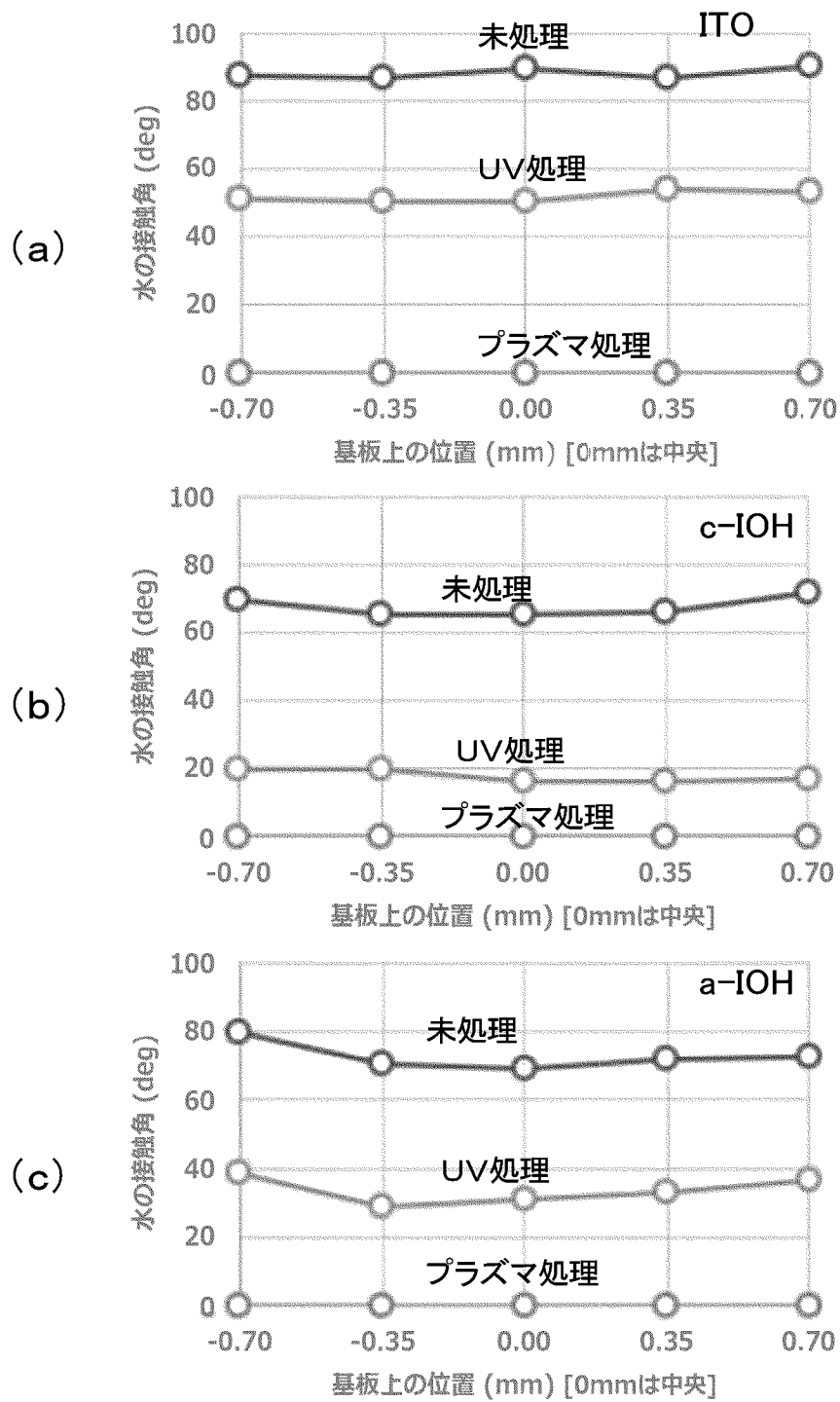
[図2]



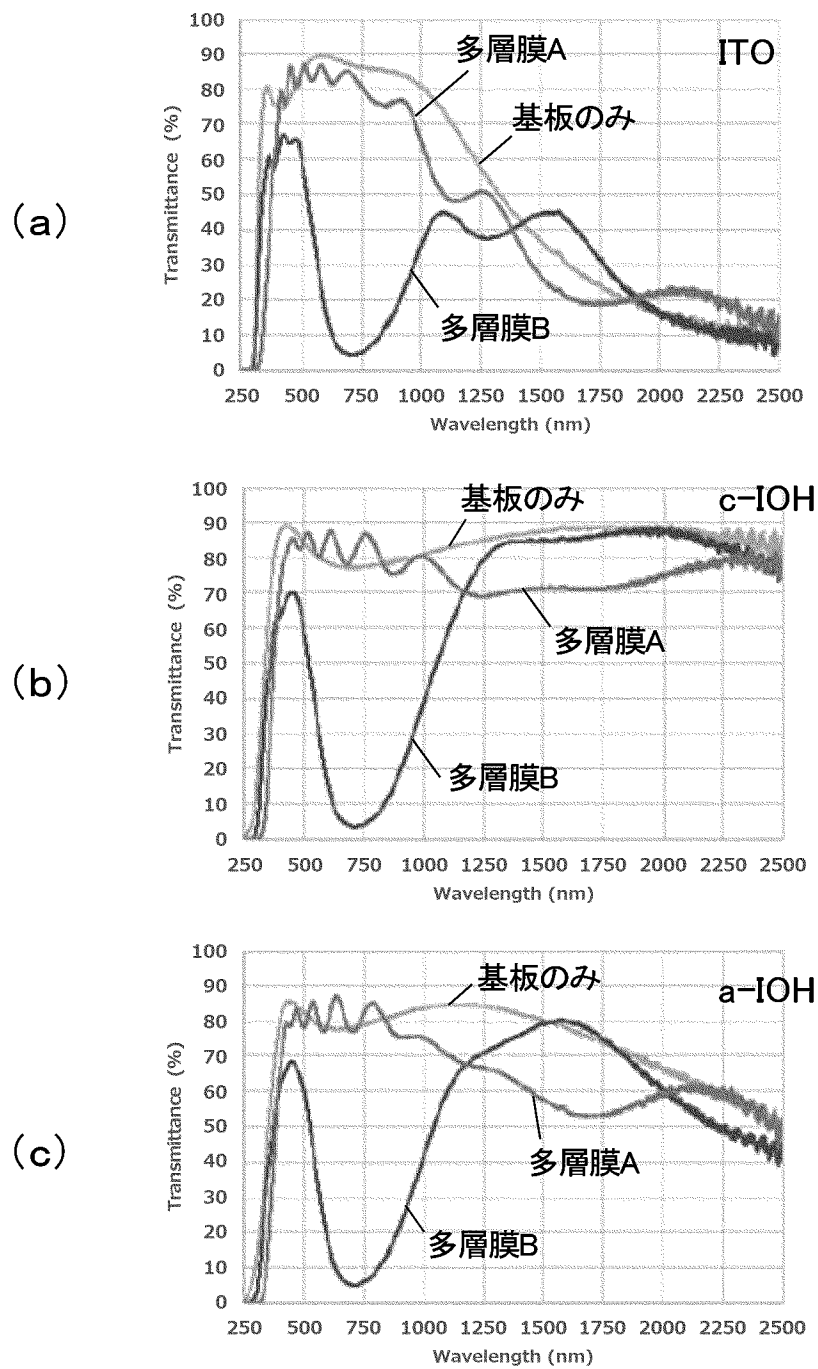
[図3]

基板種	基板中央付近		基板エッジ近傍	
	算術平均高さ Sa (μm)	最大高さ Sz (μm)	算術平均高さ Sa (μm)	最大高さ Sz (μm)
ITO/Glass基板	0.42	3.00	-	-
アモルファスIOH/Glass基板	0.32	2.20	0.32	2.30
結晶化IOH/Glass基板	0.22	1.90	0.20	2.00

[図4]



[図5]

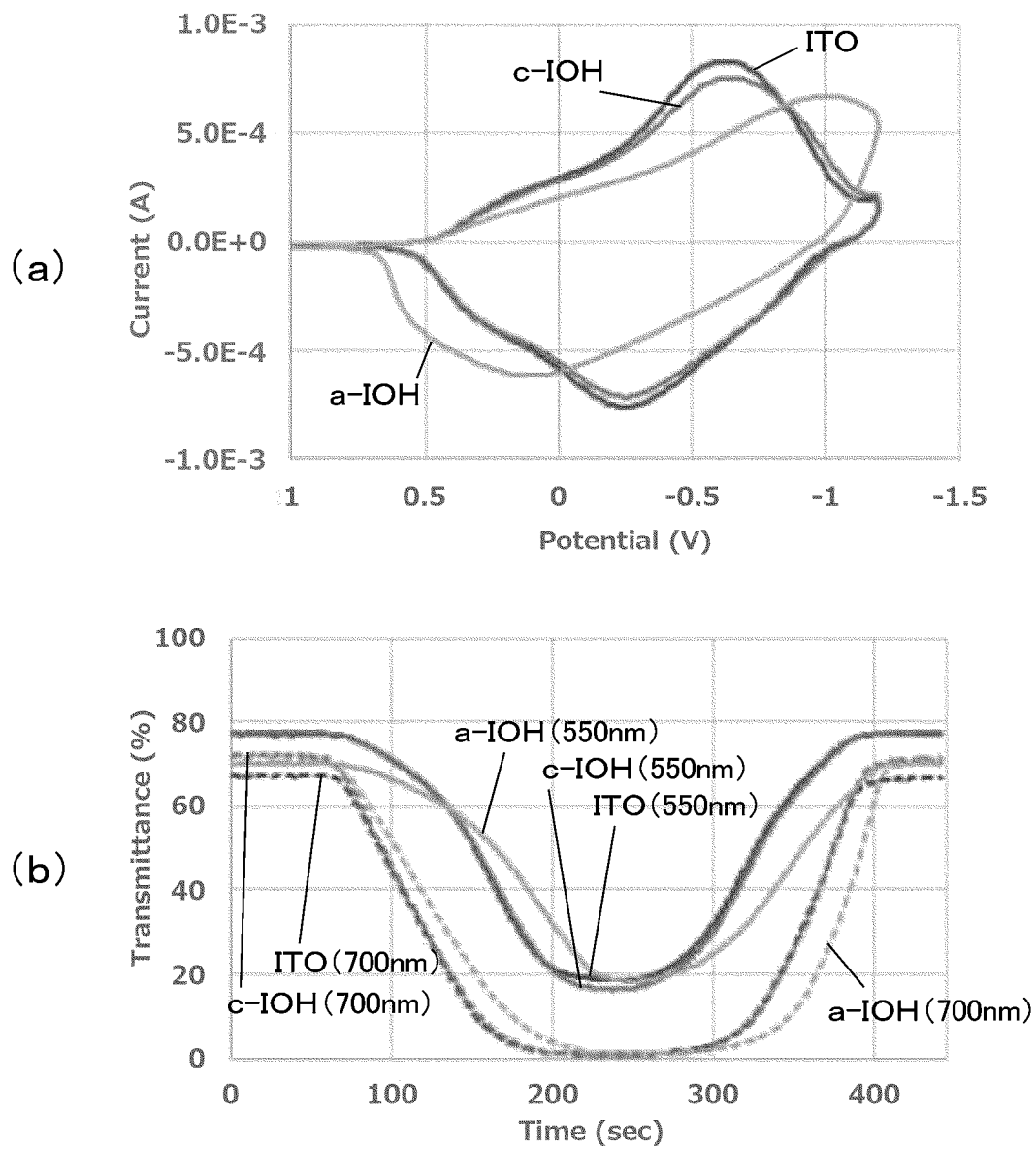


[図6]

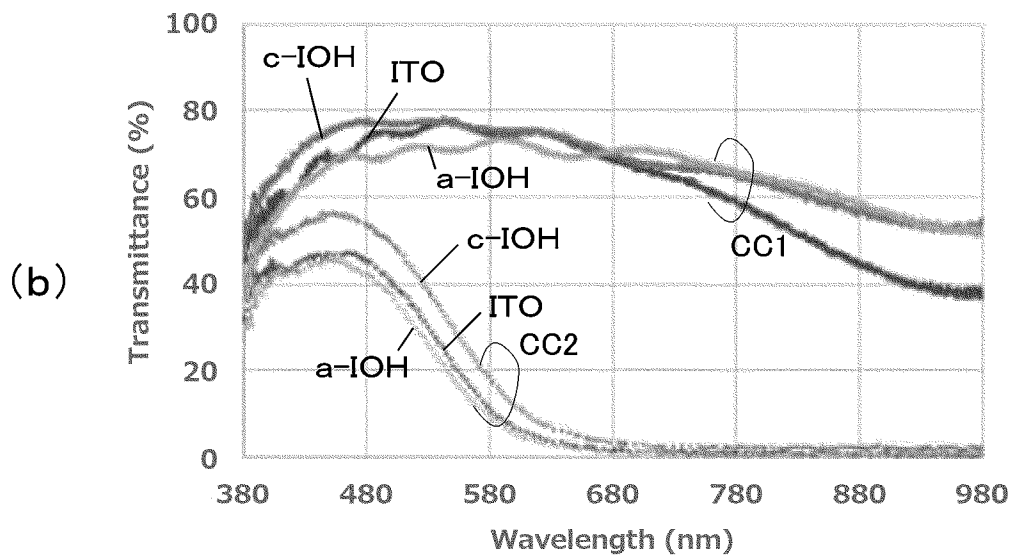
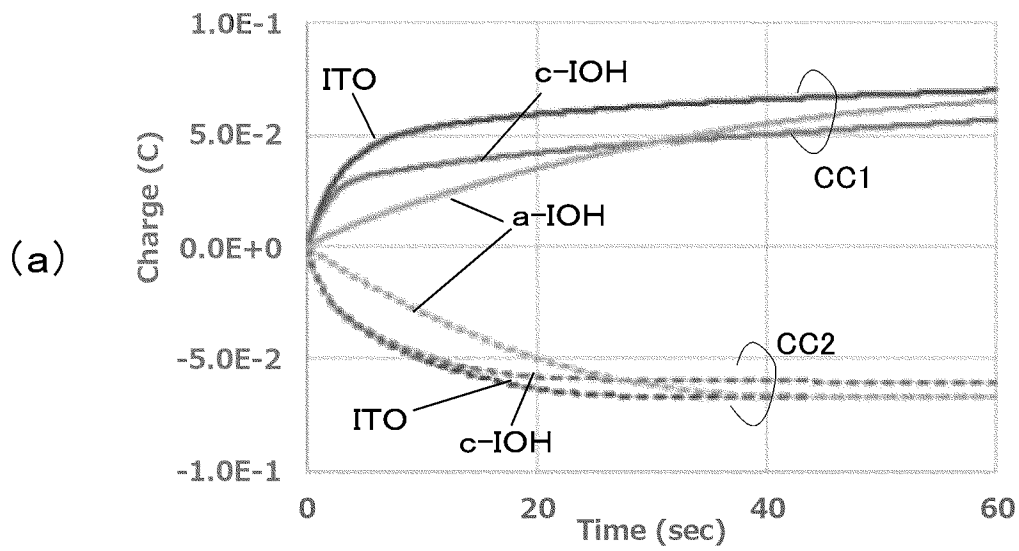
	可視光線 透過率	可視光線 反射率	日射 透過率	日射 反射率	日射 吸収率	紫外線 透過率
ITO/Glass	88.0	9.6	75.9	16.0	8.1	73.6
アモルファスIOH/Glass	80.8	18.4	81.4	16.7	1.9	63.7
結晶化IOH/Glass	79.7	17.1	79.2	14.7	6.1	49.2
PB/ITO/Glass	35.8	4.5	31.4	12.6	56.0	52.7
PB/アモルファスIOH/Glass	35.7	4.2	38.8	7.0	54.2	37.4
PB/結晶化IOH/Glass	33.6	4.5	40.2	6.7	53.2	46.3
WO3/ITO/Glass	84.5	11.2	68.6	15.5	15.9	26.4
WO3/アモルファスIOH/Glass	81.5	12.0	74.1	10.7	15.2	21.2
WO3/結晶化IOH/Glass	83.7	12.8	78.0	11.3	10.7	27.6

	L*(%T)	a*(%T)	b*(%T)	L*(%R)	a*(%R)	b*(%R)
ITO/Glass	95.0	-1.2	7.4	38.1	3.9	-25.0
アモルファスIOH/Glass	92.2	-0.6	-4.9	49.5	1.3	17.6
結晶化IOH/Glass	91.7	-0.5	-3.6	47.9	1.1	17.0
PB/ITO/Glass	67.8	-24.2	-28.7	25.8	3.9	-22.3
PB/アモルファスIOH/Glass	67.8	-22.7	-30.1	24.9	1.1	-10.4
PB/結晶化IOH/Glass	66.3	-22.0	-34.0	25.5	-0.4	-10.2
WO3/ITO/Glass	93.6	-1.1	2.0	40.0	1.2	-5.0
WO3/アモルファスIOH/Glass	92.3	-0.7	1.1	41.2	1.4	2.5
WO3/結晶化IOH/Glass	93.3	0.3	0.2	42.3	-1.3	2.8

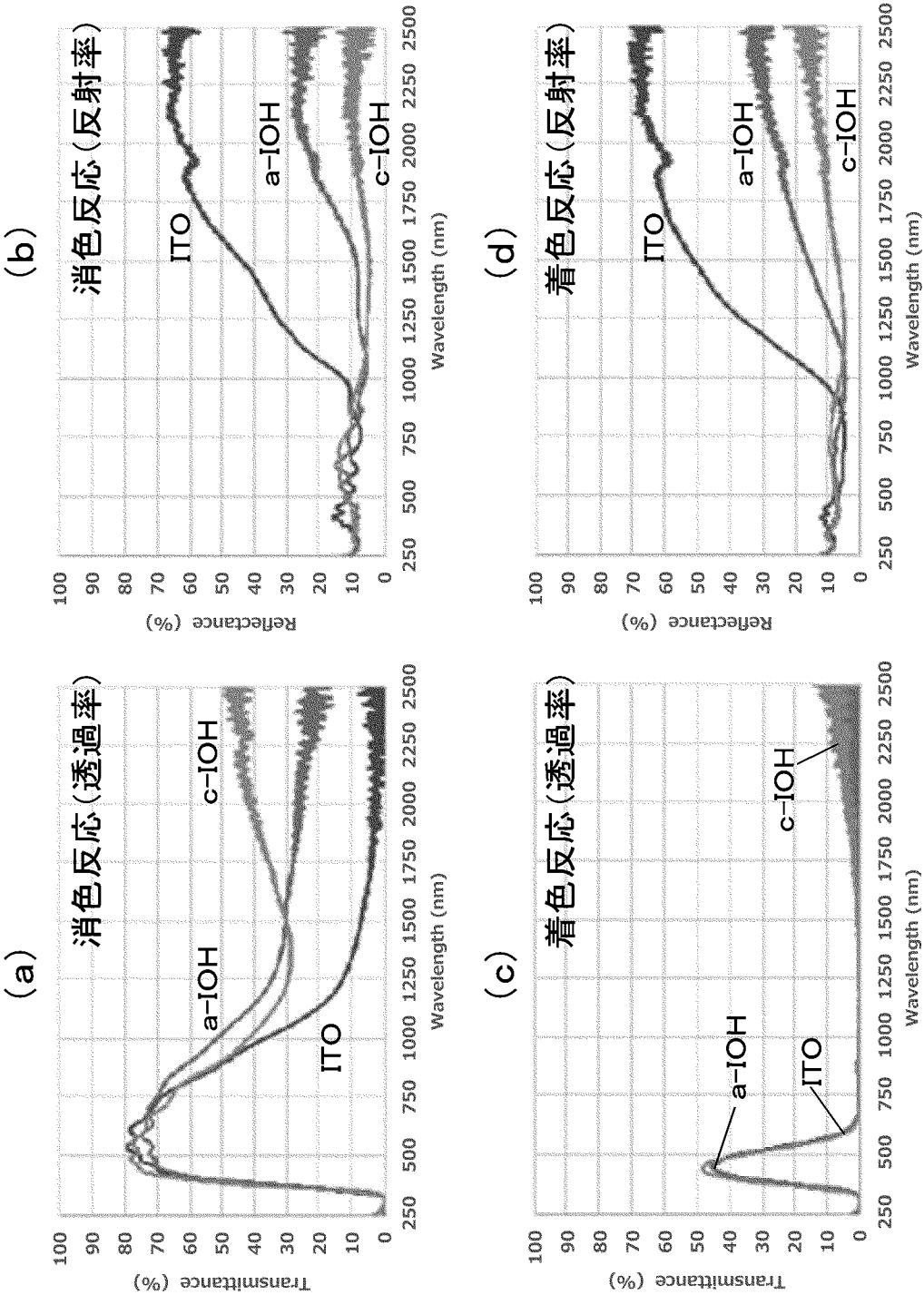
[図7]



[図8]



[図9]

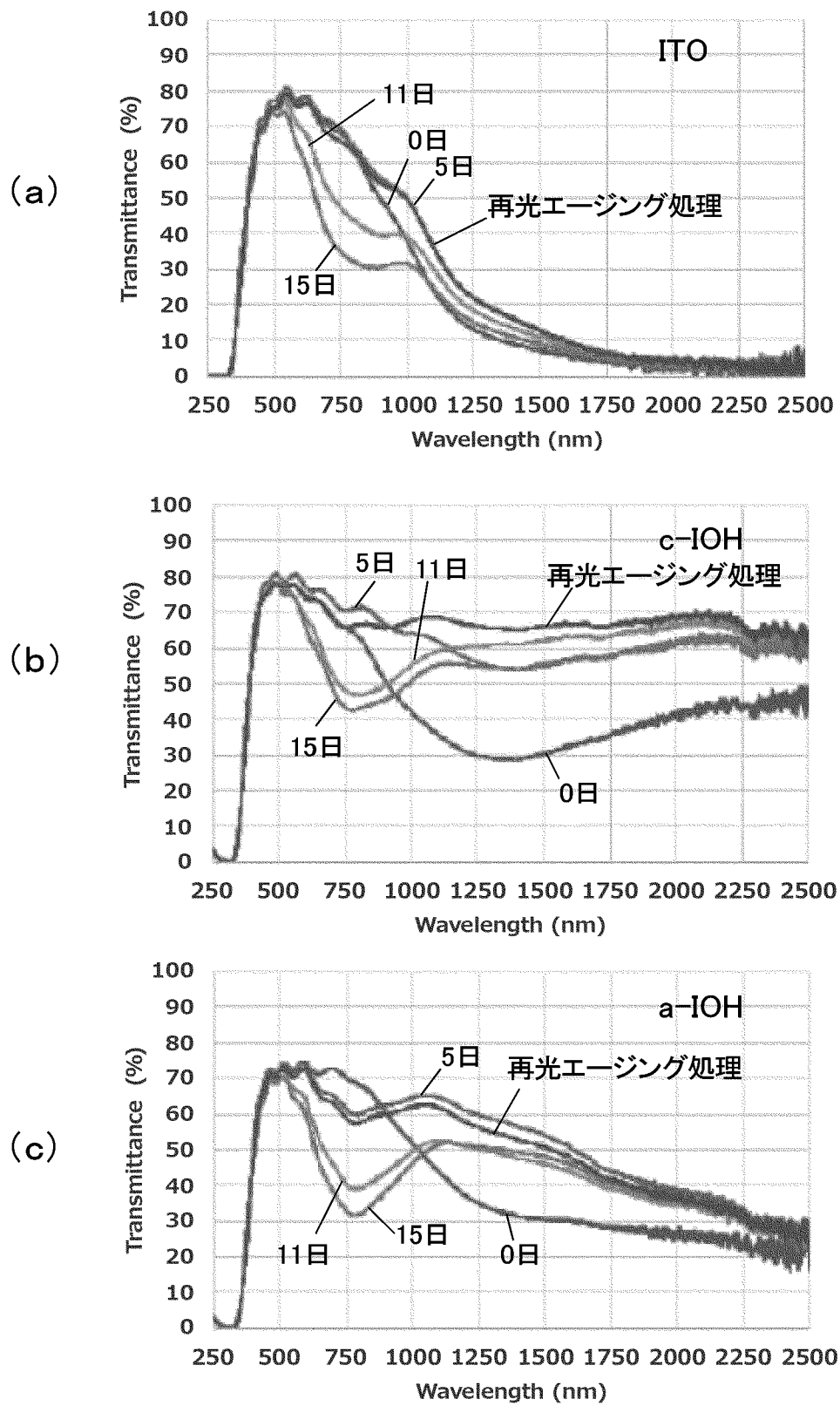


[図10]

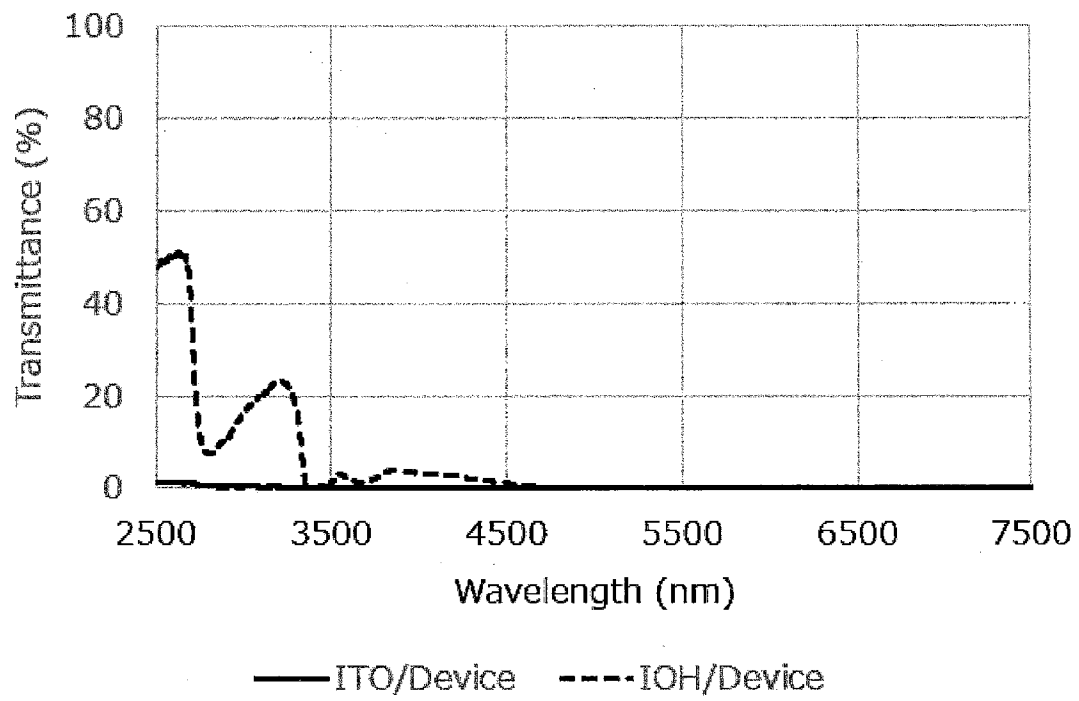
		可視光線 透過率	可視光線 反射率	日射 透過率	日射 反射率	日射 吸収率	紫外線 透過率
消色時	ITO/Glass	77.3	10.4	52.7	17.0	30.2	17.3
	アモルファスIOH/Glass	72.4	12.1	58.1	10.5	31.4	11.3
	結晶化IOH/Glass	76.1	13.0	58.1	10.2	31.7	17.3
着色時	ITO/Glass	17.7	5.9	10.2	15.1	74.7	12.2
	アモルファスIOH/Glass	16.4	7.3	9.8	8.5	81.7	8.0
	結晶化IOH/Glass	15.5	7.8	10.4	7.8	81.8	12.9

		L*(%T)	a*(%T)	b*(%T)	L*(%R)	a*(%R)	b*(%R)
消色時	ITO/Glass	90.3	-2.4	5.8	38.7	0.5	-8.3
	アモルファスIOH/Glass	88.1	-0.7	3.6	41.2	-0.9	7.6
	結晶化IOH/Glass	89.9	-2.3	0.9	42.5	-0.1	7.6
着色時	ITO/Glass	51.1	-22.5	-35.9	29.6	2.2	-13.5
	アモルファスIOH/Glass	49.6	-20.0	-38.1	32.5	0.5	1.6
	結晶化IOH/Glass	48.8	-17.0	-42.7	33.5	1.5	2.8

[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G02F 1/155**(2006.01)i; **G02F 1/15**(2019.01)i; **G02F 1/1523**(2019.01)i; **G02F 1/1524**(2019.01)i

FI: G02F1/155; G02F1/15 502; G02F1/15 505; G02F1/1523; G02F1/1524

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/15-1/163; H01B1/00-1/24; H01B5/00-5/16; H01B13/00; C01G1/00-23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0045155 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 04 May 2018 (2018-05-04) paragraphs [0002]-[0082], fig. 1	7, 14
Y		1-6, 8-12
A		13
Y	WO 2018/025939 A1 (AIST) 08 February 2018 (2018-02-08) paragraphs [0017]-[0128], fig. 1	1-6, 8-12
A		7, 13-14
Y	JP 2018-120199 A (RICOH COMPANY, LTD.) 02 August 2018 (2018-08-02) paragraphs [0018]-[0021]	1-6, 8-12
Y		9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2024

Date of mailing of the international search report

01 October 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024824

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-126506 A (HITACHI, LTD.) 08 June 1987 (1987-06-08) page 1, lower right column, line 19 - page 2, lower left column, line 15, fig. 3	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0045155	A	04 May 2018	(Family: none)			
WO	2018/025939	A1	08 February 2018	JP	2018-21113	A	
				JP	2018-185424	A	
				JP	2022-69684	A	
JP	2018-120199	A	02 August 2018	US	2017/0329199	A1	paragraphs [0031]-[0037]
JP	2006-286308	A	19 October 2006	(Family: none)			
JP	62-126506	A	08 June 1987	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G02F 1/155(2006.01)i; G02F 1/15(2019.01)i; G02F 1/1523(2019.01)i; G02F 1/1524(2019.01)i

FI: G02F1/155; G02F1/15 502; G02F1/15 505; G02F1/1523; G02F1/1524

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

G02F1/15-1/163; H01B1/00-1/24; H01B5/00-5/16; H01B13/00; C01G1/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年

日本国公開実用新案公報1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	KR 10-2018-0045155 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 04.05.2018 (2018 - 05 - 04) 段落0002-0082, 図1	7, 14
Y		1-6, 8-12
A		13
Y	WO 2018/025939 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 08.02.2018 (2018 - 02 - 08) 段落0017-0128, 図1	1-6, 8-12
A		7, 13-14
Y	JP 2018-120199 A (株式会社リコー) 02.08.2018 (2018 - 08 - 02) 段落0018-0021	1-6, 8-12
Y	JP 2006-286308 A (凸版印刷株式会社) 19.10.2006 (2006 - 10 - 19) 段落0017-0018, 0025	9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 09. 2024

国際調査報告の発送日

01. 10. 2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

植田 裕美子 2L 1949

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-126506 A (株式会社日立製作所) 08.06.1987 (1987 - 06 - 08) 第1ページ右下欄第19行-第2ページ左下欄第15行, 第3図	13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/024824

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
KR	10-2018-0045155	A	04.05.2018	(ファミリーなし)			
WO	2018/025939	A1	08.02.2018	JP	2018-21113	A	
				JP	2018-185424	A	
				JP	2022-69684	A	
JP	2018-120199	A	02.08.2018	US	2017/0329199	A1	
				段落0031-0037			
JP	2006-286308	A	19.10.2006	(ファミリーなし)			
JP	62-126506	A	08.06.1987	(ファミリーなし)			