

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5420818号
(P5420818)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl. F I
GO2F 1/15 (2006.01) GO2F 1/15 505
GO2F 1/153 (2006.01) GO2F 1/15 507
GO2F 1/153

請求項の数 41 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-277216 (P2006-277216)	(73) 特許権者	504416080
(22) 出願日	平成18年10月11日 (2006. 10. 11)		セイジ・エレクトロクロミクス, インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2007-108750 (P2007-108750A)		アメリカ合衆国ミネソタ州55021, フアリボルト, ワン・セイジ・ウェイ
(43) 公開日	平成19年4月26日 (2007. 4. 26)	(74) 代理人	100099623
審査請求日	平成21年9月9日 (2009. 9. 9)		弁理士 奥山 尚一
(31) 優先権主張番号	60/725, 581	(74) 代理人	100096769
(32) 優先日	平成17年10月11日 (2005. 10. 11)		弁理士 有原 幸一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107319
			弁理士 松島 鉄男
		(72) 発明者	マーク・サミュエル・バーディス
			アメリカ合衆国ミネソタ州55021, フアリポー, レガシー・ドライブ 1900

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたイオン伝導体層を有するエレクトロクロミック素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) エレクトロクロミック電極層及び対電極層の一方を含む第1の電極、
b) 前記エレクトロクロミック電極層及び前記対電極層の他方を含む第2の電極、
c) 少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層を含む前記第1及び第2の電極間にイオンを伝導するためのイオン伝導体層であって、前記少なくとも2つのイオン輸送層及び前記緩衝層は、前記イオン輸送層が前記第1及び第2の電極と連絡するように前記イオン伝導体層内で互い違いになっているイオン伝導体層であって、前記緩衝層が、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライド及びそれらの混合物からなる群から選択されるリチウム-系セラミック材料から成り、前記少なくとも2つのイオン輸送層が絶縁体を含み、前記絶縁体が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されるイオン伝導体層、

d) 第1の導電層、並びに

e) 第2の導電層

を含むエレクトロクロミック素子であって、前記第1及び第2の電極並びに前記イオン伝導体層は前記第1及び第2の導電層間に挟まれているエレクトロクロミック素子。

【請求項 2】

前記少なくとも 2 つのイオン輸送層及び前記緩衝層のうちの互いに隣接する 2 つの層はいずれも、互いに異なる材料から成る請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 3】

前記絶縁体が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 La_2TiO_7 、 La_2TiO_7 、 SrZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 LaTiO_3 、 HfO_2 及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 4】

前記絶縁体が、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの混合物であり、前記酸化アルミニウムの量に対する前記酸化ケイ素の量が約 25 : 1 ~ 約 1 : 25 の範囲である、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

10

【請求項 5】

前記酸化アルミニウムの前記量に対する前記酸化ケイ素の前記量が約 11 : 1 ~ 約 17 : 1 の範囲である、請求項 4 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 6】

前記絶縁体が、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの混合物であり、前記酸化イットリウムの量に対する前記酸化ジルコニウムの量が約 25 : 1 ~ 約 1 : 25 の範囲である、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 7】

20

前記絶縁体が、金属及び金属酸化物からなる群から選択される添加剤と混合される、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 8】

前記少なくとも 2 つのイオン輸送層が、約 1 nm ~ 約 70 nm の範囲の厚さを有する、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 9】

前記少なくとも 2 つのイオン輸送層の前記厚さが約 5 nm ~ 約 30 nm の範囲である、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 10】

前記緩衝層が酸化ニッケルと酸化タングステンの混合物であり、前記酸化タングステンに対する前記酸化ニッケルの量が約 25 : 1 ~ 1 : 25 の範囲である、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

30

【請求項 11】

前記緩衝層が、約 10 nm ~ 約 300 nm の範囲の厚さを有する、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 12】

前記緩衝層の前記厚さが、約 30 nm ~ 約 150 nm の範囲である、請求項 11 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 13】

前記エレクトロクロミック電極層が、金属酸化物及び金属酸化物の混合物からなる群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

40

【請求項 14】

前記金属酸化物が、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化銅、酸化イリジウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化マンガン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 15】

前記対電極層が、金属酸化物及び金属酸化物の混合物からなる群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 16】

50

前記金属酸化物が、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化イリジウム、酸化銅、酸化タングルテン、酸化タングステン、酸化モリブデン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 5 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 7】

前記金属酸化物の混合物が、安定な金属酸化物マトリックスとして存在する第 1 の遷移金属酸化物及び前記安定な金属酸化物マトリックスにドーピングされる第 2 の遷移金属を含む、請求項 1 5 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 8】

前記第 1 の遷移金属酸化物が、クロム、タングステン及びタンタルからなる群から選択され、前記第 2 の遷移金属酸化物が、バナジウム及びニッケルからなる群から選択される、請求項 1 7 に記載のエレクトロクロミック素子。

10

【請求項 1 9】

前記第 1 及び第 2 の導電層が、金属酸化物からなる群から選択される材料及び遷移金属の透明なコーティングを含む、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 0】

ガラス及びプラスチックからなる群から選択される基板に配置されている、請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 2 1】

少なくとも 2 つのイオン輸送層及び緩衝層を含む第 1 の電極と第 2 の電極間にイオンを輸送するためのイオン伝導体層であって、前記少なくとも 2 つのイオン輸送層及び前記緩衝層が、前記少なくとも 2 つのイオン輸送層の前記各々が前記第 1 及び第 2 の電極と連絡するように前記イオン伝導体層内で互い違いになり、前記緩衝層が、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライド及びそれらの混合物からなる群から選択される材料から成り、前記少なくとも 2 つのイオン輸送層が絶縁体を含み、前記絶縁体が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されるイオン伝導体層。

20

30

【請求項 2 2】

前記少なくとも 2 つのイオン輸送層及び前記緩衝層のうちの互いに隣接する 2 つの層はいずれも、互いに異なる材料から成る請求項 2 1 に記載のイオン伝導体層。

【請求項 2 3】

前記少なくとも 2 つのイオン輸送層が、約 1 nm ～ 約 70 nm の範囲の厚さを有する、請求項 2 1 に記載のイオン伝導体層。

【請求項 2 4】

前記緩衝層が、約 10 nm ～ 約 300 nm の範囲の厚さを有する、請求項 2 1 に記載のイオン伝導体層。

【請求項 2 5】

40

エレクトロクロミック素子を製造するための方法であって：

a) 第 1 の導電層を提供するステップ、

b) 前記第 1 の導電層にエレクトロクロミック電極層及び対電極層の一方を沈着させ、それによって第 1 の沈着電極を提供するステップ、

c) 前記第 1 の沈着電極にイオン伝導体層を沈着するステップであって、前記イオン伝導体層は少なくとも 2 つのイオン輸送層及び緩衝層を含み、前記少なくとも 2 つのイオン輸送層及び前記緩衝層は、前記少なくとも 2 つのイオン輸送層の一方が前記第 1 の沈着電極と連絡するように連続して適用されており、前記緩衝層が、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウ

50

ムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオリド及びそれらの混合物からなる群から選択されるリチウム－系セラミック材料から成り、前記少なくとも2つのイオン輸送層が絶縁体を含み、前記絶縁体が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されるステップ

d) 前記イオン伝導体層に前記エレクトロクロミック電極層及び前記対電極層の他方を沈着させ、それによって前記少なくとも2つのイオン輸送層の他方と連絡している第2の沈着電極を提供するステップ、及び

e) 前記第2の沈着電極に第2の導電層を沈着するステップを含む方法。

10

【請求項26】

その後、前記第1及び第2の沈着電極の少なくとも一方を熱処理ステップに供するステップを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

真空又は不活性雰囲気において前記熱処理ステップを実施するステップを含む、請求項26に記載の方法。

【請求項28】

約40℃～約550℃の範囲の温度において前記熱処理ステップを実施するステップを含む、請求項25に記載の方法。

20

【請求項29】

前記温度が約200℃～約500℃の範囲である、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

物理的気相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング及び湿式化学法からなる群から選択される方法によって前記第1及び第2の沈着電極を沈着するステップを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項31】

イオンを挿入することによって、前記第1及び第2の沈着電極の少なくとも一方を還元するステップを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項32】

前記還元するステップが、前記第1及び第2の沈着電極の前記沈着するステップ中に実施される、請求項31に記載の方法。

30

【請求項33】

前記イオンが、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びプロトンからなる群から選択される、請求項31に記載の方法。

【請求項34】

物理的気相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって前記少なくとも2つのイオン輸送層を沈着するステップを含む、請求項25に記載の方法。

40

【請求項35】

物理的気相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって前記緩衝層を沈着するステップを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項36】

前記少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方が異なる材料を含む、請求項25に記載の方法。

【請求項37】

イオン伝導体層を製造する方法であって、

50

a) 基板に第1のイオン輸送層を沈着するステップ、

b) 前記第1のイオン輸送層に緩衝層を沈着するステップであって、前記緩衝層が、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトリド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライド及びそれらの混合物からなる群から選択されるリチウム系セラミック材料から成り、前記第1のイオン輸送層が絶縁体を含み、前記絶縁体が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されステップ、及び

10

c) 前記緩衝層に第2のイオン輸送層を沈着するステップであって、前記第2のイオン輸送層が絶縁体を含み、前記絶縁体が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択されるステップを含む、

イオン伝導体層を製造する方法。

【請求項38】

前記第2のイオン輸送層に追加のイオン輸送層及び緩衝層を沈着するステップをさらに含み、前記追加のイオン輸送層及び緩衝層が前記イオン伝導体層内で互い違いになっている、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

20

前記第1及び第2のイオン輸送層並びに前記緩衝層の隣接する一方が異なる材料を含む、請求項37又は38に記載の方法。

【請求項40】

物理的气相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって前記第1及び第2のイオン輸送層を沈着するステップを含む、請求項37又は38に記載の方法。

【請求項41】

物理的气相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって前記緩衝層を沈着するステップを含む、請求項37又は38に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエレクトロクロミック素子に関し、さらに特に、固体無機薄層エレクトロクロミック素子に関する。

【背景技術】

【0002】

40

エレクトロクロミック材料及び素子は、建造物及び車両の窓の光線及び熱の管理のためのパッシブコーティングの代替物として開発されている。パッシブコーティング材料とは異なり、エレクトロクロミック素子は、適用される電位に応答して電気化学的酸化及び還元により光学的特性を可逆的に変更することができる材料を使用している。光変調は、電気化学的材料の格子での電子及び電荷補償イオンの同時挿入及び抽出の結果である。

【0003】

一般に、エレクトロクロミック素子は、光線の透過を調節することができる複合構造を有する。図1は、以下の5層の多層構造を有する典型的な5層固体エレクトロクロミック素子の断面図を例示する。図中、酸化又は還元の結果吸収又は反射の変更を生じるエレクトロクロミック電極層（「EC」）14、電極を機能的に交換して、イオンの通過を可能

50

にすると同時に、電子流を遮断するイオン伝導体層（「IC」）13、素子がブリーチ又はクリア状態にあるとき、イオンの保存層として作用する対電極層（「CE」）12、並びにエレクトロクロミック素子に電位を適用する作用をする2つの導電層（「CL」）11及び15を示している。上記の層は、典型的には、各々基板16に連続的に適用される。このような素子は、典型的には、電子漏洩及び電氣的絶縁破壊を被る。

【0004】

固体エレクトロクロミック素子が適切に機能するためには、電子流を効果的に遮断すると同時に、妥当な速度でのイオン（典型的には、プロトン（ H^+ ）又はリチウムイオン（ Li^+ ））の通過を許可するイオン伝導体層を組み入れることが必要である。しかし、イオン伝導体層から漏洩する又はそれを通過する任意の電子流は必要な電圧をショートする作用があり、イオンの流れを阻害する。従って、電子漏洩流により、ダイナミックレンジの低下、着色の不均一化、イオン電導度の低下、スイッチング速度の低下及び電力消費の増加を含む素子の性能の劣悪化を生じる。イオン伝導体層の厚さを増加するだけで漏洩中を減少することができるが、光学的特性の低下、層沈着時間の延長及び費用の増加並びにスイッチング速度の低下という犠牲を生じる。従って、性能のこのような劣悪化を回避するために、厚いイオン伝導体層を用いなくて、エレクトロクロミック素子からの電子漏洩量を低下することが望ましい。

【0005】

さらに、固体エレクトロクロミック素子は「電氣的絶縁破壊」を受ける。図2は、実質的な電子漏洩流が流動を開始する点までの、「前方」又は着色極性（coloring polarity）において印加電圧に対するエレクトロクロミック素子の電氣的及び光学的平衡特徴を示す。これらの特徴を、素子に印加される電圧マイナス電流流動の結果として直列抵抗に誘導される電圧である内部電圧の関数としてプロットする。最初は、特定の「閾値電圧」以下の電流密度のゆるやかな増加が見られ、光学密度の増加を伴っている。しかし、閾値電圧を越えるとエレクトロクロミック素子は電氣的に破壊し、任意の追加の電流流動は主に電子漏洩となる。さらに、閾値電圧に達すると、エレクトロクロミック素子の電圧のさらなる増加が妨害される。素子の着色は、エレクトロクロミック素子に形成されうる電圧に関連するので、閾値電圧は所定の素子構造の入手可能な最大光学密度、すなわち、特定の層厚さ、従ってダイナミックレンジを決定する。従って、エレクトロクロミック素子に濃く着色させて、電力消費を削減させるために、破壊前にエレクトロクロミック素子のイオン伝導体層に形成されうる電圧を増加することが望ましい。

【0006】

Takahashi（米国特許第4,293,194号）は、電子漏洩が少ない素子を開示している。Takahashiは、P型半導体層に隣接するN型半導体層を含む電子ブロッキング材料を組み込んだ固体エレクトロクロミック素子を教示している。しかし、Takahashiは、電子漏洩を減少すると同時に、イオン伝導体層に形成されうる電圧を増加することができる多層の薄層イオン伝導体層を教示していない。

【発明の開示】

【0007】

本発明によると、エレクトロクロミック電極層及び対電極層の一方を含む第1の電極、エレクトロクロミック電極層及び対電極層の他方を含む第2の電極、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層を含む第1及び第2の電極間にイオンを伝導するためのイオン伝導体層であって、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層は、イオン輸送層が第1及び第2の電極と連絡するようにイオン伝導体層内で互い違いになっているイオン伝導体層、第1の導電層、並びに第2の導電層を含むエレクトロクロミック素子であって、第1及び第2の電極並びにイオン伝導体層は第1及び第2の導電層間に挟まれているエレクトロクロミック素子が発見された。

【0008】

本発明の一実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方は異なる材料を含む。

【0009】

本発明の別の実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層は絶縁体を含む。一部の実施態様において、絶縁体は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択される。他の実施態様において、絶縁体は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 La_2TiO_7 、 La_2TiO_7 、 SrZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 LaTiO_3 、 HfO_2 及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0010】

本発明の別の実施態様によると、絶縁体は、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの混合物であり、酸化アルミニウムの量に対する酸化ケイ素の量は約25：1～約1：25の範囲であり、好ましくは、約11：1～約17：1の範囲である。

10

【0011】

本発明の別の実施態様によると、絶縁体は、酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの混合物であり、酸化イットリウムの量に対する前記酸化ジルコニウムの量が約25：1～約1：25の範囲である。

【0012】

本発明の別の実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層は、約1nm～約70nmの範囲であり、好ましくは、約5nm～約30nmの範囲である。

【0013】

20

本発明の別の実施態様によると、緩衝層を含む材料は、透明なリチウムイオン透過性材料及び混合伝導体からなる群から選択される。本発明の一部の実施態様において、緩衝層を含む材料は、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム及びそれらの混合物からなる群から選択される。本発明の他の実施態様において、緩衝層は、 WO_3 、 NiO 、 CeO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 及びそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む。さらに他の実施態様において、緩衝層は、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライド及びそれらの混合物を含むリチウム系セラミック材料を含む。

30

【0014】

本発明の別の実施態様によると、緩衝層は、10nm～約300nmの範囲の厚さを有し、好ましくは、約30nm～約150nmの範囲の厚さを有する。

【0015】

本発明の別の実施態様によると、エレクトロクロミック電極層は、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化銅、酸化イリジウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化マンガン及びそれらの混合物を含む金属酸化物及び金属酸化物の混合物からなる群から選択される材料を含む。

【0016】

本発明の別の実施態様によると、対電極層は、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化イリジウム、酸化銅、酸化タングステン、酸化タングステン、酸化モリブデン及びそれらの混合物を含む金属酸化物及び金属酸化物の混合物からなる群から選択される材料を含む。一部の実施態様において、金属酸化物の混合物は、安定な金属酸化物マトリックスとして存在する第1の遷移金属酸化物及び安定な金属酸化物マトリックスにドーピングされる第2の遷移金属を含む。好ましい実施態様において、第1の遷移金属酸化物は、クロム、タングステン及びタンタルからなる群から選択され、第2の遷移金属酸化物は、バナジウム及びニッケルからなる群から選択される。

40

【0017】

本発明の別の実施態様によると、第1及び第2の導電層は、金属酸化物からなる群から選択される材料及び遷移金属の透明なコーティングを含む。

50

【0018】

本発明の別の実施態様によると、エレクトロクロミック素子は、ガラス及びプラスチックからなる群から選択される基板に配置されている。

【0019】

本発明の別の目的によると、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層を含む第1の電極と第2の電極間にイオンを輸送するためのイオン伝導体層であって、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層が、イオン輸送層が第1及び第2の電極と連絡するようにイオン伝導体層内で互い違いになっているイオン伝導体層が発見された。

【0020】

本発明の一実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方は異なる材料を含む。

10

【0021】

本発明の別の実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物を含む絶縁体を含む。

【0022】

本発明の別の実施態様によると、緩衝層は、透明なリチウムイオン透過性材料及び混合伝導体からなる群から選択される材料を含む。本発明の一部の実施態様において、緩衝層は、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム及びそれらの混合物からなる群から選択される。他の実施態様において、緩衝層は、リチウム系セラミック材料を含む。

20

【0023】

本発明によると、エレクトロクロミック素子を製造するための方法であって：

a) 第1の導電層を提供するステップ、b) 第1の導電層にエレクトロクロミック電極層及び対電極層の一方を沈着させ、それによって沈着電極を提供するステップ、c) 第1の沈着電極にイオン伝導体層を沈着するステップであって、イオン伝導体層は少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層を含み、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層は、少なくとも2つのイオン輸送層の一方が第1の沈着電極と連絡するように連続して適用されているステップ、d) イオン伝導体層にエレクトロクロミック電極層及び対電極層の他方を沈着させ、それによって少なくとも2つのイオン輸送層の他方と連絡している第2の沈着電極を提供するステップ、及びe) 第2の沈着電極に第2の導電層を沈着するステップを含む方法が発見された。

30

【0024】

本発明の方法の別の実施態様によると、本発明の方法は、その後、第1及び第2の沈着電極の少なくとも一方を熱処理ステップに供するステップを含み、熱処理するステップは、真空、不活性雰囲気又は大気オープンにおいてであってもよい。熱処理するステップは、約40℃～約550℃の範囲、好ましくは、約200℃～約500℃の範囲の温度において実施することができる。

【0025】

本発明の方法の別の実施態様によると、本発明の方法は、物理的气相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング及び湿式化学法からなる群から選択される方法によって第1及び／又は第2の電極を個別に沈着するステップを含む。

40

【0026】

本発明の方法の別の実施態様によると、本発明の方法は、イオンを挿入することによって、第1及び第2の沈着電極の少なくとも一方を還元するステップを含む。一部の実施態様において、還元するステップは、第1及び第2の電極の沈着するステップ中に実施される。挿入されるイオンは、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びプロトンからなる群から選択することができる。

【0027】

本発明の方法の別の実施態様によると、本発明の方法は、物理的气相成長法、中間周波

50

数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって、イオン輸送層を個別に沈着するステップを含む。

【0028】

本発明の方法の別の実施態様によると、本発明の方法は、物理的気相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって、緩衝層を沈着するステップを含む。

【0029】

本発明の方法の別の実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方は異なる材料を含む。

【0030】

本発明の方法の別の実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層は絶縁体を含む。一部の実施態様において、絶縁体は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む。他の実施態様において、絶縁体は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 La_2TiO_7 、 La_2TiO_7 、 SrZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 LaTiO_3 、 HfO_2 及びそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む。

【0031】

本発明の方法の別の実施態様において、緩衝層を含む材料は、透明なリチウムイオン透過性材料及び混合伝導体からなる群から選択される。本発明の一部の実施態様において、緩衝層を含む材料は、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム及びそれらの混合物からなる群から選択される。本発明の他の実施態様において、緩衝層は、 WO_3 、 NiO 、 CeO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 及びそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む。さらに他の実施態様において、緩衝層は、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライド及びそれらの混合物を含むリチウム系セラミック材料を含む。

【0032】

本発明の別の目的によると、イオン伝導体層を製造する方法であって、a) 基板に第1のイオン輸送層を沈着するステップ、b) 第1のイオン輸送層に緩衝層を沈着するステップ、及びc) 緩衝層に第2のイオン輸送層を沈着するステップを含む方法が発見された。本発明の方法は、イオン伝導体層は、2つ以上の緩衝層及び3つ以上のイオン輸送層を含んでもよいことも考慮している。実際、イオン伝導体層は任意の数の緩衝層及びイオン輸送層を含んでもよいが、ただし、このような層は本発明の目的を満たす。従って、本発明の方法は、第2のイオン輸送層に追加のイオン輸送層及び緩衝層を沈着するステップをさらに含み、追加のイオン輸送層及び緩衝層はイオン伝導体層内で互い違いになっている。

【0033】

本発明の方法の一実施態様によると、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方は異なる材料を含む。

【0034】

本発明の方法の別の実施態様によると、イオン輸送層は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物が挙げられるが、それに限定されるわけではない絶縁体を含む。

【0035】

本発明の方法の別の実施態様によると、緩衝層は、透明なリチウムイオン透過性材料及び混合伝導体からなる群から選択される。一部の実施態様において、緩衝層が、酸化タン

10

20

30

40

50

グステン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。他の実施態様において、緩衝層は、リチウム系セラミック材料を含んでもよい。

【0036】

本発明の方法の別の実施態様によると、イオン輸送層及び／又は緩衝層は、物理的気相成長法、中間周波数反応性スパッタリング、DCスパッタリング、湿式化学法、レーザーアブレーション法、ゾルーゲル、有機金属分解及び磁気スパッタリングからなる群から選択される方法によって個別に沈着することができる。

【0037】

本明細書に開示されている改善されたイオン伝導体層を使用するエレクトロクロミック素子は、電気的絶縁破壊が生じる前にイオン伝導体に形成される電圧の増加のために濃く着色することを出願人らは見出した。本明細書に開示されている改善されたイオン伝導体層を使用するエレクトロクロミック素子は電子漏洩を生じにくいことも出願人らは見出した。エレクトロクロミック素子内に含まれる改善されたイオン伝導体層はエレクトロクロミック素子に、ロバスト性の高い製造に望ましい、熱安定性を提供することも出願人らは発見した。

【0038】

詳細な説明

本発明の一目的は、改善されたイオン伝導体層を有するエレクトロクロミック素子を提供することである。改善されたイオン伝導体層は、両方向への電子の流動を遮断する作用をすると同時に、イオン伝導を可能にする。改善されたイオン伝導体層はまた、ロバスト性の高い製造に望ましい熱安定性も提供する。この目的及び他の目的は、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層の薄層を含み、少なくとも2つのイオン輸送層及び緩衝層がイオン伝導体層内で互い違いになっている多層薄層イオン伝導体を使用するエレクトロクロミック素子によって実現される。このような多層薄層イオン伝導体層により、電気的絶縁破壊が生じる前にイオン伝導体に形成される電圧を増加すると同時に、電子漏洩量を減少することによって素子はより濃く着色することができる。

【0039】

本発明の別の目的は、エレクトロクロミック素子及び電池などのイオン伝導体層を必要とする他の適用に使用することができるイオン伝導体層を提供することである。

【0040】

本発明のよりさらに別の目的は、改善されたイオン伝導体層を含むエレクトロクロミック素子を製造する方法を提供することである。

【0041】

本発明のよりさらに別の目的は、エレクトロクロミック素子及びイオン伝導体層を必要とする他の適用に使用するための改善されたイオン伝導体層を製造する方法を提供することである。

【0042】

本発明によると、図3Aは、改善されたイオン伝導体層を有する固体エレクトロクロミック素子の断面図を例示する。図3Aの素子は、上記の層の各々が本発明に存在する限りでは、図1に図示する固体素子に類似している。しかし、本発明のイオン伝導体層は、本明細書に記載する多層を含む。従って、本発明の素子は以下の薄層の層を有する。酸化又は還元の結果吸収又は反射の変更を生じる第1の電極として作用するエレクトロクロミック電極層（「EC」）24、電極を機能的に交換して、イオンの通過を可能にすると同時に、電子電荷を遮断するイオン輸送層及び緩衝層の交互の層を含むイオン伝導体層（「IC」）23、素子がブリーチ状態にあるとき、イオンの保存層として作用する第2の電極として作用する対電極層（「CE」）22、並びにエレクトロクロミック素子に電位を適用する作用をする2つの導電層（「CL」）21及び25である。上記の層は各々、典型的には、連続的に基板26に適用される。

【0043】

作動時は、図3Aのエレクトロクロミック素子は、他の導電層25に対して正の電圧を導電層21に適用することによって、実質的に透明な状態から透明性が少ない状態又は暗い状態に変換される。印加電圧により、リチウム、ナトリウム又は水素イオンなどの電荷補償イオンは、イオン伝導体層23によって対電極層22からエレクトロクロミック電極層24に通過させられる。一方、電子は、透明な伝導体21及び25によって外部回路を輸送され、エレクトロクロミック電極層24に注入される。注入される電子はエレクトロクロミック電極層を含む材料の可逆的な電気化学的還元を生じ、光学的吸収及び屈折率などの素子の固有の光学的特性の可逆的な変化を生ずる。この全体的な可逆的な過程は、エレクトロクロミック電極層に電荷補償イオンを同時に注入することによって促進される。

【0044】

10

エレクトロクロミック素子を比較的低レベルの光透過率から比較的高いレベルの光透過率に変換する過程を逆にするためには、透明な伝導体21に対して正の電圧を透明な伝導体25に適用することによって回路の極性を逆にする。これにより、電荷補償イオンはエレクトロクロミック電極層から流出して、イオン伝導体層23を通過して、対電極層22に流入する。一方、極性の逆転により、電子はエレクトロクロミック電極層から流出し、外部回路を通過して、対電極層22に流入する。電子のこの抽出は、エレクトロクロミック電極層を含む材料の可逆的な電気化学的酸化を生じ、固有の光学的特性の上記の変化を逆転させる。

【0045】

対電極層22及びエレクトロクロミック電極層24は図3Aの全体的な構造において逆にしてもよいことが理解される。このような逆の配列では、図3Bに図示するように、対電極層が第1の電極として作用し、エレクトロクロミック電極層が第2の電極として作用する。しかし、対電極層及びエレクトロクロミック電極層が逆転すると、層の適切な極性が確実に維持されるように印加電圧の極性を調節しなければならない。

20

【0046】

イオン伝導体層は任意の数のイオン輸送層及び緩衝層を含んでもよいが、ただし、(a)イオン輸送層及び緩衝層はイオン伝導体層内で互い違いになっており、(b)第1の沈着電極、エレクトロクロミック電極層又は対電極層にすぐ隣接して沈着される層はイオン輸送層であり、(c)第2の沈着電極、エレクトロクロミック電極層又は対電極層の他方にすぐ隣接して沈着される層はイオン輸送層である。図3Aに図示する具体的な実施態様において、イオン伝導体層は、緩衝層32によって分離されている2つのイオン輸送層31及び33を含み、イオン輸送層31及び33は、それぞれ、対電極層22及びエレクトロクロミック電極層24に連絡している。好ましい一実施態様において、イオン伝導体層は2つのイオン輸送層及び1つの緩衝層を含む。別の好ましい実施態様において、イオン伝導体層は3つのイオン輸送層及び2つの緩衝層を含む。さらに別の好ましい実施態様において、イオン伝導体層は4つのイオン輸送層及び3つの緩衝層を含む。

30

【0047】

任意の2つの隣接するイオン輸送層及び緩衝層を含むイオン伝導体層は異なる材料を含む。例えば、図3Aにおいて、イオン輸送層31は二酸化ケイ素を含んでもよく、緩衝層32は酸化タングステンを含んでもよく、イオン輸送層33は二酸化ケイ素を含んでもよい。従って、イオン輸送層と緩衝層の各界面において、異種接合(「ヘテロ接合」)が形成される。本明細書に規定する「ヘテロ接合」は、隣接層を構成する異種材料のバンドギャップエネルギーの差によって生じる電子障壁である。従って、電子伝導率は、この電子バンドギャップ差のために層と直角の方向において遮断される。ヘテロ接合は、イオン輸送層と緩衝層の各界面又は緩衝層とイオン伝導体層を含むイオン輸送界面各々において形成される。ヘテロ接合はまた、イオン輸送層と第1の電極の界面及びイオン輸送層と第2の電極の界面にも形成される。これらのヘテロ接合は、本発明の高い電子ブロッキングを提供すると考えられる。

40

【0048】

イオン輸送層を含む材料は絶縁体から選択される。建築用の窓などの窓適用に使用する

50

場合には、イオン伝導体は透明な絶縁態から選択することが好ましい。本明細書において使用する「透明な」は、入射光線強度の大半の割合が広い入射角範囲で薄層を透過することができることを意味する。入射光線強度の透過率は、具体的な適用に応じて、約20%未満の透過率から約80%超の透過率の範囲であってもよく、透過されない光線強度は、光学的吸収、光線散乱及び光学的反射を含む物理的過程により損失される。光線強度損失の大きさは、絶縁体材料の厚さ並びに光吸収率、光線吸収種の濃度、光線散乱中心の濃度及び断面、及び隣接材料に対する屈折率を含む絶縁体材料の固有の光学的特性の両方に依存する。絶縁体材料の厚さ及び固有の光学的特性はある種の適用に適するように選択することができることが理解されている。例えば、建築用の窓適用では、透過率は最適化される必要があるが、必ずしも最大にされる必要はない。この場合には、入射光線強度の大幅な損失が望ましい場合がある。一方、ある種の電子ディスプレイ適用では、絶縁体材料の光線散乱及び光吸収は、可逆的着色性エレクトロクロミック材料の実質的に不透明な背景を提供するために最大にされる必要がある。種々の絶縁体材料を含むイオン輸送層の選択及び組み合わせは、光透過、反射及び光線散乱を最適化することができるある程度の光学的自由度を提供することもさらに理解されうる。

10

【0049】

固体内のバンド構造の理論により、本発明の絶縁体は、空の伝導帯から数エレクトロンボルト離れているフル価電子帯によって特徴づけられる。従って、追加のキャリア（すなわち、電子又はホール）が導入されないと、電子伝導は充満帯及び空の帯において生じることができない。しかし、このような絶縁体材料のイオン伝導性はバンド構造に関係がなく、材料自体の物理的構造に依存している。2つの電極の間に挟まれている絶縁体の場合では、任意の1つの特定の理論に結びつけたくはないが、最も単純な電子伝導機序は、第1の電極から第2の電極への電子又はホールの直接的な量子力学的トンネル現象であると考えられる。金属－絶縁体界面障壁の熱イオン放射又はショットキー放射によって絶縁体の伝導帯又は価電子帯にもキャリアを注入することができる。さらに、キャリアは、高電界の絶縁体障壁ギャップを突き抜けることができる（電界放出又は冷電子放出）。

20

【0050】

しかし、伝導帯内のキャリアの輸送は散乱過程によって調節される。格子散乱は本発明の薄層には重要であるとは予想されないが、秩序性の低いフィルム（非晶質フィルムなど）は大量のトラップを含むことに注目すべきである。このようなトラップが存在すると、伝導は、トラップ間のトンネリングによって、又はトラップの種類に応じて、トラップからトラップのホッピングによっても生じうる（Kasturi L. Chopra's Thin Film Phenomena, McGraw Hill: 1969, ページ479及び以下、参照により本明細書に組み入れられる、参照）。

30

【0051】

本発明の一部として使用することができる絶縁体には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ハフニウム及びそれらの混合物が挙げられるが、それに限定されるわけではない。使用することができる具体的な絶縁体には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 La_2TiO_7 、 La_2TiO_7 、 SrZrO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 LaTiO_3 、 HfO_2 及びそれらの混合物が挙げられるが、それに限定されるわけではない。使用することができる具体的な混合物には、 SiO_2 と Al_2O_3 の混合物及び ZrO_2 と Y_2O_3 の混合物が挙げられる。任意の2つの材料の混合物を使用する場合には、第2の材料の量に対する第1の材料の量は約30:1～1:30の範囲であり、好ましくは、約20:1～約1:20の範囲である。

40

【0052】

本発明の一部の好ましい実施態様において、イオン輸送層を含む材料は、 SiO_2 、 Al_2O_3 及び Nb_2O_3 、から選択される。

【0053】

他の好ましい実施態様において、イオン輸送層は酸化ケイ素と酸化アルミニウムの混合

50

物であり、このような混合物の酸化アルミニウムの量に酸化ケイ素の比は約 2.5 : 1 ~ 約 1 : 2.5 の範囲であり、好ましくは、酸化アルミニウムの量に酸化ケイ素の比は約 1.1 : 1 ~ 約 1.7 : 1 の範囲である。

【0054】

イオン輸送層に使用するために選択される材料のいずれかは、1つ以上のイオン輸送層の化学的及び／又は物理的特性を変更するための金属、金属酸化物、金属を含む化合物、分子又は原子種から選択される1つ以上の添加物と混合してもよいことを当業者は理解している。

【0055】

一部の実施態様において、イオン伝導体を含むイオン輸送層は各々同じ材料を含む。他の実施態様において、イオン伝導体を含むイオン輸送層の一部は1つの種類の材料を含んでもよく、同じイオン伝導体を含む他のイオン輸送層は異なる種類の材料を含んでもよい。実際、イオン伝導体を含むイオン輸送層の各々が異なる材料から製造されることが可能である。

【0056】

イオン輸送層の厚さは、層を含む材料及びエレクトロクロミック素子の望ましい特性に応じて変わる。しかし、イオン輸送層は、典型的には、厚さ約 1 nm ~ 約 70 nm の範囲であり、好ましくは、厚さ約 5 nm ~ 約 30 nm の範囲である。イオン伝導体層を含むイオン輸送層は各々ほぼ同じ厚さであっても又は異なる厚さであってもよい。しかし、イオン輸送層は各々ほぼ同じ厚さであることが好ましい。さらに、イオン輸送層は、緩衝層と比較したとき、同じ又は異なる厚さであってもよい。

【0057】

1つのイオン輸送層から別のイオン輸送層へのイオンの通過を可能にする場合には、任意の材料を緩衝層として使用することができる。一部の実施態様において、緩衝層を含む材料は電子伝導性が低いか又は全くないが、これは必須ではない。緩衝層は、透明なリチウムイオン透過性材料又は混合伝導体を含む材料から選択される。本明細書において使用する「混合伝導体」は、イオン／電子伝導体を意味する。一部の実施態様において、緩衝層は、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム及びそれらの混合物を含むが、これらに限定されない金属酸化物を含む。具体的な緩衝層材料には、 WO_3 、 NiO 、 CeO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 及びそれらの混合物が挙げられるが、それに限定されるわけではない。使用することができる具体的な混合物には、 CeO_2 と MoO_3 の混合物、 CeO_2 と V_2O_5 の混合物、 MoO_3 と V_2O_5 の混合物、 CeO_2 と MoO_3 と V_2O_5 の混合物が挙げられる。任意の2つの材料の混合物を使用する場合には、第2の材料の量に対する第1の材料の量は約 3.0 : 1 の範囲であり、好ましくは、約 3.0 : 1 ~ 約 1 : 3.0 の範囲である。

【0058】

他の実施態様において、緩衝層は、シリカー系、アルミナー系又はアルミナーシリカー系構造物を含む。特にリチウムイオン透過に適合される他の緩衝材料は、ケイ酸リチウム、リチウムアルミニウムシリケート、リチウムアルミニウムボレート、ホウ酸リチウム、リチウムシリコンオキシニトライド、リチウムジルコニウムシリケート、ニオブ酸リチウム、リチウムボロシリケート、ホスホケイ酸リチウム、窒化リチウム、リチウムアルミニウムフルオライドを含むリチウム系セラミック材料及び他のリチウム系セラミック材料、シリケート又は酸化シリコンである。

【0059】

好ましい実施態様において、緩衝層は、酸化タングステン及び酸化ニッケルと酸化タングステンの混合物からなる群から選択される。

【0060】

一部の実施態様において、イオン伝導体層を含む緩衝層は各々同じ材料を含む。しかし、他の実施態様において、イオン伝導体層を含む緩衝層の一部は1つの種類の材料を含んでもよく、同じイオン伝導体層を含む他の緩衝層は異なる種類の材料を含んでもよい。実

10

20

30

40

50

際、イオン伝導体を含む緩衝層の各々は異なる材料から製造することが可能である。

【0061】

緩衝層の厚さは、層を含む材料及びエレクトロクロミック電極層素子の望ましい特性に応じて変わる。しかし、緩衝層は、典型的には、厚さ約10nm～約300nmの範囲であり、好ましくは、厚さ約30nm～約150nmの範囲である。イオン伝導体層を含む緩衝層は各々同じ厚さであっても又は異なる厚さであってもよい。しかし、緩衝層はほぼ同じ厚さであることが好ましい。さらに、緩衝層は、イオン伝導体層と比較したとき同じであっても又は異なってもよい。

【0062】

好ましい一実施態様において、イオン伝導体層は第1の二酸化ケイ素イオン輸送層、酸化タングステン緩衝層及び第2の二酸化ケイ素イオン輸送層を含む、別の好ましい実施態様において、イオン伝導体層は第1の二酸化ケイ素イオン輸送層、酸化ニオブ緩衝層及び第2の二酸化ケイ素イオン輸送層を含む。さらに別の好ましい実施態様において、イオン伝導体層は第1の酸化ケイ素／酸化アルミニウムイオン輸送層、酸化タングステン緩衝層及び第1の酸化ケイ素／酸化アルミニウムイオン輸送層を含む。よりさらに別の好ましい実施態様において、イオン伝導体層は第1の二酸化ケイ素イオン輸送層、第1の酸化タングステン緩衝層、第2の二酸化ケイ素イオン輸送層、第2の酸化タングステン緩衝層及び第3の二酸化ケイ素イオン輸送層を含む。

【0063】

イオン伝導体層の全体の厚さは、イオン伝導体層がイオン輸送層及び緩衝層を含む数、そのような層の各々を含む材料並びにそのような層の各々の厚さに依存する。

【0064】

本発明のエレクトロクロミック素子は、イオン輸送層の1つと連絡している対電極層22を含む。対電極層の目的は、エレクトロクロミック電極層に使用されない場合には、主に、リチウム、ナトリウム又は水素イオンなどの荷電相補イオンを「挿入し」、保存することである。イオンが流入又は流出するとき陰影又は透明性を変化するという点においては一部の対電極材料もエレクトロクロミックである。このような材料は、エレクトロクロミック層の着色を補完することができる。

【0065】

対電極層22は、典型的には、イオンを保存し、次いで適当な電位に応答してエレクトロクロミック電極層24に伝導するためにこれらのイオンを放出することができる材料から製造される。一部の実施態様において、対電極層は、バナジウム、ニオブ、ニッケル、イリジウム、コバルト、タングステン、タンタル及びモリブデンの酸化物を含む金属酸化物を含む。対電極層に好ましい金属酸化物材料には、五酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化イリジウム、酸化コバルト、酸化モリブデン及びクロムバナジウムオキシサイド、タングステナーニッケルオキシサイド、タンタルーニッケルオキシサイド等などのこれらの材料のそれらの混合物（層間型及び化学的に組み合わせられた形態）が挙げられる。一部の実施態様において、対電極層は、安定な金属酸化物マトリックスとして存在する第1の遷移金属酸化物及び安定な金属酸化物マトリックスにドーピングされる第2の遷移金属を含む。第1の遷移金属は、クロム、タングステン及びタンタルからなる群から選択される。第2の遷移金属は、バナジウム及びニッケルからなる群から選択される。本発明はまた、上記の金属酸化物の各々のリチウムドーピング化合物も考慮している。

【0066】

対電極層22の厚さは、エレクトロクロミック素子に求められる用途、望まれる伝導範囲及び対電極層を含む材料に応じて変わる。従って、厚さは約50nm～約650nmの範囲であってもよい。本発明の一実施態様において、厚さは約150nm～約250nmの範囲であり、好ましくは、厚さ約175nm～約205nmの範囲である。

【0067】

本発明のエレクトロクロミック素子は、イオン輸送層の他方に連絡しているエレクトロクロミック電極層22も含む。エレクトロクロミック電極層24を構成する材料は当技術

分野において周知であり、エレクトロクロミック電極層がC E層22から移動されるイオンを受容することができるように、無機材料、有機材料及び／又は電気化学的に活性な無機及び有機材料の複合体を含む。電気化学的に活性な例示的な無機金属酸化物には、 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 CuO 、 Ni_2O_3 、 Ir_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 、 Mn_2O_3 、酸化物の混合物（例えば、W-Mo酸化物、W-V酸化物）等が挙げられる。本発明のエレクトロクロミック電極層に使用することができる他の材料には、参照により本明細書に組み入れられる、C. G. Granvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, 1995: Elsevierに列挙されているものが挙げられる。上記の金属酸化物の各々は、リチウム、ナトリウム、カリウム、モリブデン、バナジウム、チタンを含む金属及び／又は他の好適な金属、化合物又は金属を含む分子と適当に混合することができることを当業者は認識していると思われる。好ましい一実施態様において、EC層24は、酸化タングステン又は別の金属もしくは金属を含有する分子がドーピングされた酸化タングステンから選択される。

10

【0068】

エレクトロクロミック電極層24の厚さは、選択される電気化学的に活性な材料に応じて変わる。しかし、EC層24は、典型的には、厚さ約50nm～約550nmの範囲であり、好ましくは、約300nm～約450nmの範囲である。

【0069】

導電層21及び25に使用される材料は当業者に周知である。例示的な導電層材料には、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、ドーピング酸化インジウム、酸化スズ、ドーピング酸化スズ、酸化亜鉛、ドーピング酸化亜鉛、酸化ルテニウム、ドーピング酸化ルテニウム等のコーティング及び実質的に透明で、金、銀、アルミニウム、ニッケル合金等を含む金属を含む全ての薄い金属コーティングが挙げられる。商品名TEC-Glass（登録商標）でPilkingtonから入手可能なもの又は商品名SUNGATE（登録商標）300及びSUNGATE（登録商標）500でPPG Industriesから入手可能なものなどの多層コーティングを使用することも可能である。導電層21及び25は、高伝導性セラミック及び金属ワイヤー又は導電層パターンを基板面の一方に配置し、次いで酸化インジウムスズ又はドーピング酸化スズなどの透明な導電性材料を積層してコーティングすることによって製造される複合伝導体であってもよい。導電層は、適当な反射防止又は保護用酸化物又は窒化物層でさらに処理してもよい。

20

30

【0070】

好ましくは、本発明に使用される導電層は酸化インジウムスズの透明な層である。

【0071】

一部の実施態様において、導電層25に使用するために選択される材料は導電層21に使用するために選択される材料と同じである。他の実施態様において、導電層25に使用するために選択される材料は、導電層21に使用するために選択される材料と異なる。

【0072】

典型的には、導電層25は、約5nm～約10,000nmの範囲、好ましくは、約10nm～約1,000nmの範囲の厚さを有するコーティングとして、例えば、ガラス、プラスチック又は鏡材料などの好適な光学的、電氣的、熱的及び機械的特性を有する基板26に配置される。しかし、エレクトロクロミック素子に十分なコンダクタンスを提供し、必要な場合には光線の透過をあまり妨害しない導電層の厚さを使用することができる。さらに、導電層21は、典型的には、対電極層22に配置されるエレクトロクロミック素子の最後の層である。光学的特性を改善するため又は耐湿もしくは引っかかり抵抗性を提供するために使用される他の受動層を活性層の上面に配置してもよい。これらの導電層は、従来の方法で電源に接続される。

40

【0073】

典型的には、エレクトロクロミック素子の基板26は、透明なガラス又は例えば、アクリル、ポリスチレン、ポリカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、スチレンア

50

クリロニトリルコポリマー、ポリ（４－メチルーペンテン）、ポリエステル、ポリアミド等などのプラスチックを含む。透明な基板 26 は透明又は薄い色のついたソーダ石灰ガラス、好ましくは、フロートガラスであることが好ましく、どちらの場合も、上記の層のいずれかを配置する前にナトリウムイオン拡散バリアーが、典型的には、未処理の基板に適用される。ナトリウム拡散バリアーは、熱処理中にナトリウムイオンがガラス基板バルクから積層フィルム、特に第 1 の導電層及びエレクトロクロミック層に移動するのを防ぐ。プラスチックが使用される場合には、プラスチックは、好ましくは、プラスチックつや出し技術分野において公知の例えば、シリカ／シリコン抗－磨耗コーティング、ダイヤモンド様保護コーティング等のハードコートを使用して磨耗保護及びバリアー保護される。一般に、基板は、約 0.01 mm～約 10 mm の範囲の厚さ、好ましくは、約 0.1 mm～5 mm の範囲の厚さを有する。しかし、機能的なエレクトロクロミック素子を提供する任意の厚さの任意の基板を使用することができる。

10

【0074】

2つのイオン輸送層を使用するエレクトロクロミック素子の例示的な一例は以下である：底面の導電層、酸化タングステンエレクトロクロミック電極層、第 1 の酸化ケイ素イオン輸送層、酸化タングステン緩衝層、第 2 の酸化ケイ素層、酸化ニッケル対電極層及び上面の導電層。2つのイオン輸送層を有するエレクトロクロミック素子の別の例は以下である：底面の導電層、酸化タングステンエレクトロクロミック電極層、第 1 の酸化ケイ素イオン輸送層、酸化ニオブ緩衝層、第 2 の酸化ケイ素イオン輸送層、酸化ニッケル対電極層及び上面の導電層。3つのイオン輸送層を有するエレクトロクロミック素子の一例は以下である：底面の導電層、酸化タングステンエレクトロクロミック電極層、第 1 の酸化ケイ素イオン輸送層、第 1 の酸化タングステン緩衝層、第 2 酸化ケイ素イオン輸送層、第 2 の酸化タングステン緩衝層、第 3 の酸化ケイ素イオン輸送層、酸化ニッケル対電極層及び上面の導電層。

20

【0075】

本発明のエレクトロクロミック素子は、自立のために太陽電池、熱電気源、風力発電機等を含む交流電源で電力を供給することができる。これらは、電池、再充電式電池、コンデンサ又は他の手段などの電荷蓄積装置にも接続することができる。

【0076】

本発明のエレクトロクロミック素子は、モニター又はディスプレイ面に入力する周辺光強度、例えば、太陽光線を低下するためのディスプレイ又はモニターのフィルターとしても使用することができる。従って、本発明の素子を使用して、ディスプレイ及びモニターの画質を、特に明るい状態において増強することができる。

30

【0077】

本明細書に記載するイオン伝導体層は、電池などのイオン伝導体層が必要とされる任意の他の適用又はエレクトロクロミック素子において使用することができることを当業者は理解している。すなわち、イオン伝導体層は、本明細書に記載する特定のエレクトロクロミック素子への使用に限定されない。

【0078】

本明細書に記載する改善されたイオン伝導体層を有するエレクトロクロミック素子を製造する方法も提供されている。沈着ステップの順序、沈着層の数及び沈着される層の組成又は数は、本発明の教示内容から逸脱することなく、望ましい結果を達成するために変更することができる。

40

【0079】

第一に、底面の導電層を基板に沈着する。底面の導電層は、湿式化学的方法、化学的気相成長法又は物理的気相成長法を含む当技術分野において公知の任意の技法によって沈着することができる。好ましい実施態様において、導電層を含む材料は、透明な基板にスパッタリングして、第 1 の透明な導電層を形成することによって沈着される。

【0080】

次いで、第 1 の電極、エレクトロクロミック電極層又は対電極層を、湿式化学的方法、

50

化学的気相成長法又は物理的気相成長法によって底面の透明な導電層に沈着する。好ましい沈着方法には、ゾルーゲル、噴霧熱分解、電着、有機金属分解、レーザーアブレーション、パルスレーザーアブレーション、エバポレーション、e-ビーム支援エバポレーション、スパッタリング、中間周波数反応性スパッタリング、RFスパッタリング、磁気スパッタリング、DCスパッタリング、反応性DCマグネトロンスパッタリング等が挙げられる。

【0081】

好ましい実施態様において、第1の電極は、中間周波数反応性スパッタリング又はDCスパッタリング技法によって沈着される。一部の実施態様において、第1の電極層は、加熱された底面の透明な導電層に沈着される。

10

【0082】

次いで、イオン伝導体層を含む個々のイオン輸送層及び緩衝層を沈着されている第1の電極に逐次的に沈着する。任意の数のイオン輸送層及び緩衝層をエレクトロクロミック電極層に沈着することができるが、ただし、a) イオン輸送層及び緩衝層はイオン伝導体層内で互い違いである。b) 沈着されている第1の電極、エレクトロクロミック電極又は対電極のすぐ隣に沈着される層はイオン輸送層である。そして、c) 沈着されている第2の電極、エレクトロクロミック電極又は対電極の他方のすぐ隣に沈着される層はイオン輸送層である。イオン輸送層及び緩衝層は、本明細書において考察されている材料を含んでもよい。好ましい実施態様において、イオン輸送層及び緩衝層の隣接する一方は異なる材料を含む。

20

【0083】

イオン輸送層及び／又は緩衝層は各々同じ沈着方法によって沈着されても又は異なる方法によって沈着されてもよい。個々のイオン輸送層及び緩衝層は、湿式化学的方法、化学的気相成長法又は物理的気相成長法によって逐次的に沈着することができる。このような沈着方法には、ゾルーゲル、有機金属分解、レーザーアブレーション、エバポレーション、e-ビーム支援エバポレーション、スパッタリング、中間周波数反応性スパッタリング、RFスパッタリング、磁気スパッタリング、DCスパッタリング、反応性DCマグネトロンスパッタリング等が挙げられる。

【0084】

一部の好ましい実施態様において、イオン輸送層及び緩衝層は、中間周波数反応性スパッタリング又はDCスパッタリング技法によって各々個別に沈着される。他の好ましい実施態様において、イオン輸送層及び緩衝層は、デ IPP コーティング、スピニング及びスプレーコーティングを含むゾルーゲル薄層沈着技法によって各々沈着される。さらに他の好ましい実施態様において、イオン輸送層又は緩衝層の一部はスパッタリングによって沈着され、他のイオン輸送層又は緩衝層はゾルーゲル技法によって沈着される。スパッタリング又はゾルーゲルコーティングによってこのような層を沈着するための手法は当業者に公知である。

30

【0085】

次いで、第2の電極、エレクトロクロミック電極層又は対電極層の他方を、湿式化学的方法、化学的気相成長法又は物理的気相成長法によって底面の透明な伝導層に沈着される。好ましい沈着方法には、ゾルーゲル技法、噴霧熱分解、電着、有機金属分解、レーザーアブレーション、パルスレーザーアブレーション、エバポレーション、e-ビーム支援エバポレーション、スパッタリング、中間周波数反応性スパッタリング、RFスパッタリング、磁気スパッタリング、DCスパッタリング、反応性DCマグネトロンスパッタリング等が挙げられる。

40

【0086】

第2の伝導層21は、当技術分野において周知で、第1の伝導層25の沈着の際に上記されている方法によって対電極層22に沈着される。

【0087】

実際、エレクトロクロミック素子を含む層は全て、素子製造性を増加するために同一の

50

真空処理チャンバーにおいてマグネトロンスパッター沈着によって沈着することが可能であり、操作減少の結果として収率が改善される可能性があること及び処理ステップの減少の結果としてスループットが増加される可能性もあることを意味している。さらに、同一チャンバーにおいて全ての層を沈着することにより、短絡の数を低下すると思われる。

【0088】

最後に、プロトン（ H^+ ）、リチウムイオン又はナトリウムイオンなどの荷電相補イオンをエレクトロクロミック素子に介在させる。本明細書において使用する「介在」は、エレクトロクロミック素子層の格子内への分子、原子又はイオンの可逆的な挿入を意味する。本発明の好ましい実施態様において、荷電相補イオンはリチウムであり、リチウムイオンは、真空処理条件下でリチウム原子のマグネトロンスパッター沈着によって金属スパッター標的から素子に沈着される。

10

【0089】

典型的には、介在ステップは、両方又は一方の電極層の沈着後に実施される。しかし、介在ステップは、任意の層のエレクトロクロミック素子の沈着後に実施されてもよい。

【0090】

沈着される荷電相補イオンは、エレクトロクロミック素子を最も多く光線が通過する荷電相補イオンの量が添加されるように、注意深く制御される。

【0091】

本発明の素子は、必要に応じて、エレクトロクロミック素子を加熱することによって加熱処理してもよい。一部の実施態様において、熱処理過程は、素子製造後、すなわち、エレクトロクロミック層が沈着され、エレクトロクロミック層及び／又は対電極層の少なくとも一方が、上記の荷電相補イオンの介在によって還元された後に実施される。この時点において熱処理過程を実施すると、エレクトロクロミック素子のスイッチング特性が改善される。さらに、熱処理過程は、素子、特に透明な伝導体層の導電性及び透明性を改善すると考えられる。さらに、本発明のイオン伝導体の改善は、任意の熱処理過程に界面のインテグリティを安定化する助けとなる熱安定化層として作用すると考えられる。

20

【0092】

熱処理過程は、真空、不活性雰囲気又は大気オープン中で実施されてもよい。処理自体は、典型的には、約 40°C ～約 50°C 、好ましくは、約 200°C ～約 500°C の範囲の温度において実施される。一部の実施態様において、エレクトロクロミック素子を室温においてオープンに入れ、次いで熱を適用する。他の実施態様において、エレクトロクロミック素子を事前に加熱しておいたオープンに入れる。素子は約1分～約120分の範囲、好ましくは、約10分～約30分の範囲の時間にわたって加熱することができる。一部の実施態様において、温度は、熱処理過程の進行に伴って低下される。

30

【0093】

他の実施態様において、素子は、第2の透明な伝導体の沈着の前に加熱することができる。この方法により、特性は先の実施態様に考察されているものと同様であるが、沈着と同じ工程チャンバーにおいて加熱を実施することができ、プロセスフローが改善されるエレクトロクロミック素子が得られる。

【0094】

すでに記載したように、対電極層22及びエレクトロクロミック層24の位置は、図3に示す全体的な構造において逆であってもよい。層が逆の場合でも、各層を製造するために実施しなければならないステップに関して素子を製造する方法を変更しないことを当業者は理解していると思われる。

40

【0095】

本発明の改善されたイオン伝導体層を製造するために上記に使用する方法を使用して、任意のエレクトロクロミック素子に接続して使用するためのイオン伝導体又は電池などのイオン伝導体層を必要とする任意の他の適用を開発することができることも当業者は理解していると思われる。すなわち、イオン伝導体層を開発するために使用される方法は、本明細書に考察する特定のエレクトロクロミック素子への使用に限定されない。さらに、上

50

記の改善されたイオン伝導体を製造する方法を使用して、電極又は伝導性薄層を含むが、これらに限定されない任意の表面又は基板に改善されたイオン伝導体を沈着することもできる。

【0096】

本発明は特定の実施態様に言及して記載されているが、これらの実施態様は本発明の原理及び適用を例示するにすぎないことが理解されるべきである。従って、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の精神及び範囲から逸脱しないで、数多くの改良を例示的な実施態様に加えることができること及び他のアレンジを考案することができることを理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

10

【0097】

【図1】典型的な5層エレクトロクロミック素子の略図による断面図である。

【図2】典型的な大面積エレクトロクロミック素子の内部電圧対電流密度及び光学密度のグラフである。

【図3】図3Aは、本発明の一実施態様による改善されたイオン伝導体層を有する5層エレクトロクロミック素子の略図による断面図である。図3Bは、対電極層とエレクトロクロミック電極層が逆になっている、改善されたイオン伝導体層を有する5層エレクトロクロミック素子の略図による断面図である。

【図1】

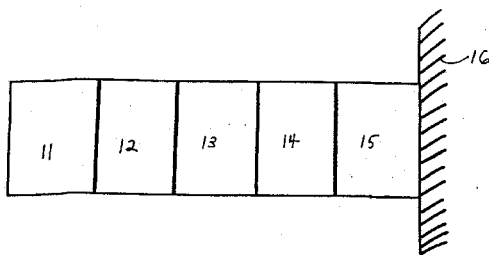


FIG. 1

【図3】

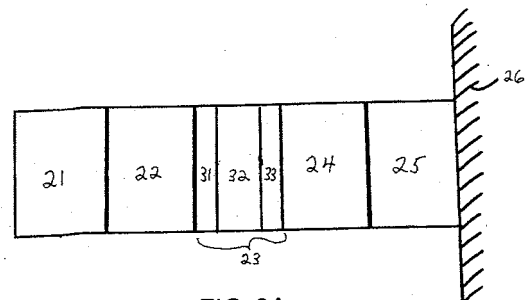


FIG. 3A

【図2】

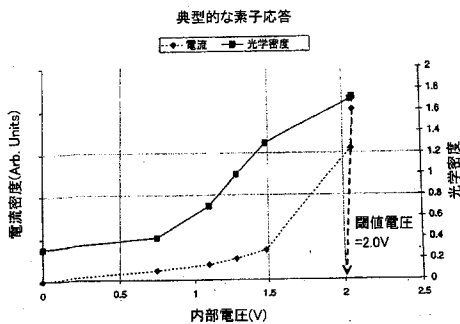


FIG. 2

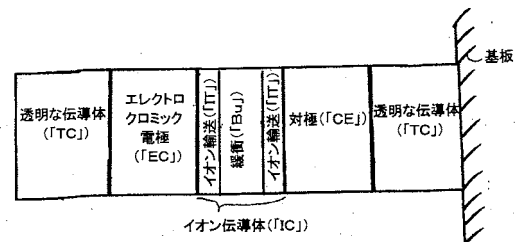


FIG. 3B

フロントページの続き

(72)発明者 ダグラス・グレン・ジョン・ウィアー
アメリカ合衆国ミネソタ州55057, ノースフィールド, エベル・アヴェニュー 12525

審査官 瀬川 勝久

(56)参考文献 米国特許第06277523 (US, B1)
米国特許第04652090 (US, A)
特開平02-002526 (JP, A)
特開平10-197905 (JP, A)
特開平05-142586 (JP, A)
特開平11-109422 (JP, A)
特開昭61-086734 (JP, A)
特開2004-171008 (JP, A)
特開平10-30181 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F1/15-1/19