

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5105140号  
(P5105140)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl. F I  
G O 2 F 1/15 (2006.01) G O 2 F 1/15 5 0 7

請求項の数 14 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-227209 (P2006-227209)                  (22) 出願日 平成18年8月23日 (2006. 8. 23)                  (65) 公開番号 特開2007-102197 (P2007-102197A)                  (43) 公開日 平成19年4月19日 (2007. 4. 19)                          審査請求日 平成21年3月13日 (2009. 3. 13)                  (31) 優先権主張番号 特願2005-264482 (P2005-264482)                  (32) 優先日 平成17年9月12日 (2005. 9. 12)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533                  独立行政法人産業技術総合研究所                  東京都千代田区霞が関1-3-1                  (73) 特許権者 000003997                  日産自動車株式会社                  神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地                  (74) 代理人 100102004                  弁理士 須藤 政彦                  (72) 発明者 吉村 和記                  愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ                  洞2266番地の98 独立行政法人産業                  技術総合研究所中部センター内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体型反射調光エレクトロクロミック素子及びそれを用いた調光部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明な基材に、多層薄膜を形成した、電氣的にガラス表面を鏡状態から透過状態へ可逆的に変化させることができる全固体型反射調光エレクトロクロミック素子であって、1) 少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、該固体電解質層と反射調光層との間のプロトンの授受を促進する機能を有する触媒層、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層を形成した構造を有し、2) 前記固体電解質層として、イオン貯蔵層の上に形成した透明酸化物薄膜を有し、3) 該固体電解質層を構成する透明酸化物薄膜が、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )を構成成分として含み、4) 該酸化タンタルの密度が、 $2.8\text{ g/cm}^3$ 以上 $4.3\text{ g/cm}^3$ 以下の範囲であり、5) 該密度の範囲を固体電解質層中のプロトンの拡散速度のパラメータとしたこと、を特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

10

【請求項2】

前記透明導電膜層と反射調光層間に、電圧を印加する及び/又は電流を流すことによって、反射調光作用を発現する、請求項1に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項3】

透明導電膜を塗布した透明な基材の上に、イオン貯蔵層として、遷移金属酸化物薄膜を形成した、請求項1に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項4】

20

触媒層として、固体電解質層の上に、パラジウム、白金、銀もしくはそれらの合金を含む層を形成した、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 5】

反射調光層として、触媒層の上に、マグネシウム・ニッケル系合金薄膜を形成した、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 6】

マグネシウム・ニッケル系合金が、 $MgNi_x$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) である、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 7】

調光動作時に、イオン貯蔵層もしくは反射調光層のいずれかが水素化する、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

10

【請求項 8】

透明な基材とイオン貯蔵層の間に、透明導電膜層を有する、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 9】

反射調光層の外側に、透明導電膜層を有するか又は有しない、請求項 1 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 10】

透明導電性膜層の表面抵抗が、 $100 \Omega$  以下である、請求項 1 又は 9 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

20

【請求項 11】

透明導電性膜層が、光線透過率が 70% 以上の金属薄膜、酸化物、あるいは有機化合物の少なくとも一種を含む、請求項 1 又は 9 に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の反射調光エレクトロクロミック素子を製造する方法であって、少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、該固体電解質層と反射調光層との間のプロトンの授受を促進する機能を有する触媒層、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層を形成し、前記固体電解質層として、イオン貯蔵層の上に透明酸化物薄膜を形成し、その際に、該固体電解質層を構成する透明酸化物薄膜がその構成成分として酸化タンタルを含み、かつ該酸化タンタルの密度が、 $2.8 \text{ g/cm}^3$  以上  $4.3 \text{ g/cm}^3$  以下の範囲になるようにし、該密度の範囲を固体電解質層中のプロトンの拡散速度のパラメータとすることで、固体電解質層のプロトン拡散を抑え、反射調光層の固体電解質側から透明化させることを特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の製造方法。

30

【請求項 13】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子が組み込まれたことを特徴とする調光部材。

【請求項 14】

前記調光部材が、ガラスである、請求項 13 に記載の調光部材。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた全固体型反射調光エレクトロクロミック素子に関するものであり、更に詳しくは、電氣的にガラス表面を鏡状態から透過状態へ可逆的に変化させることで窓ガラスから入射する太陽光の透過を電氣的に制御することができる新規な全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、その製造方法及び調光部材に関するものである。

【0002】

本発明は、マグネシウム・ニッケル合金薄膜を反射調光層に使用した特定の多層構造を

50

採用することにより、透明時の透過率が高く、広い面積にわたって、短時間でスイッチングすることが可能なエレクトロクロミック素子に係るものである。本発明は、例えば、太陽光の透過率を制御して建物や車両内の熱暑感を軽減するために、建物や車両の窓ガラスに好適に用いられる新規全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、該エレクトロクロミック素子を組み込んだ調光部材及び該調光部材に関する新技術・新製品を提供するものである。

【背景技術】

【0003】

一般に、建物において、窓ガラスは大きな熱の出入口になっている。例えば、冬の暖房時の熱が窓から流失する割合は48%程度に達し、夏の冷房時に窓から熱が入る割合は71%程度にも達する。同様の現象は、窓ガラスが大きな熱の出入口となっている自動車にも当てはまる。自動車においては、空間に対する窓ガラスの割合が、建築物における割合よりも大きく、かつ、車内にいる人間に日射を避ける余地が少ない。そのため、炎天下の環境に置かれた自動車の室内は非常に高温になる。

10

【0004】

日本国内の夏期環境での測定例では、駐車された自動車の車内の空気温度は、約70近くに達する。また、自動車の室内の内装材の温度に関しては、インストルメントパネル上面で100近くに上昇し、天井は70近くに上昇する。こうした状況で該自動車に乗車した時の不快さは言うまでもない。また、該自動車において、換気や冷房装置を利用して内装材の温度は容易に下がらず、長時間にわたって乗員に輻射熱を放射し続け、車内における快適性を大きく低下させる。

20

【0005】

これらの問題を解決する技術として、光及び熱の出入を制御できる調光ガラスが開発されている。調光ガラスで用いられる調光方式としては、いくつかの種類がある。調光素子としては、1)電流・電圧の印加により可逆的に透過率が変化する材料を用いたエレクトロクロミック素子、2)温度により透過率が変化する材料を用いたサーモクロミック素子、3)雰囲気ガスの制御により透過率が変化する材料を用いたガスクロミック素子、が挙げられる。

【0006】

その中で、エレクトロクロミック素子は、光及び熱の透過状態を電氣的に制御することができる。そのため、エレクトロクロミック素子は、光及び熱の透過状態を人間の意図に沿った状態に設定でき、建物や車両用ガラスに適用される調光材料として非常に適している。更に、この素子は、電流・電圧を印加していない状態では、その光学特性が変わらないため、一定の状態を維持するためのエネルギーを削減することができる。

30

【0007】

このエレクトロクロミック素子は、その構成物の一部が液状である場合があるが、その場合、液状物の漏出を防ぐことが必要となる。建物や車両は、長期間の使用を前提としており、漏出を長期間にわたって防ぐことは可能ではあるが、コストの上昇を招く。そのため、建物や車両用ガラスに好適なエレクトロクロミック素子としては、それを構成する材料全てが酸化タングステンのような固形であることが望ましい。

40

【0008】

酸化タングステンを初めとして、これまで知られているエレクトロクロミック素子は、調光材料で光を吸収することにより調光を行うことをその原理としている。すなわち、この素子は、光の吸収により室内側への光の形態をとった熱の進入を抑制する。ところが、このような調光原理を有する調光材料を採用する場合、光の吸収により調光材料が熱を持ち、その熱が室内に再放射され、調光ガラス内部に熱が侵入してしまうという問題がある。

【0009】

この問題の解決手段としては、光を吸収することにより調光を行うのではなく、光を反射することにより調光を行う手法が考えられる。つまり、鏡の状態と透明な状態とが可逆

50

的に変化する反射調光材料を用いることによって、調光材料の吸熱による室内への熱進入が防止できる。

【0010】

このような特性を有する反射調光エレクトロクロミック素子としては、先行文献には、例えば、希土類金属とマグネシウムとの合金とその水素化物からなる反射調光層、プロトン伝導性の透明な酸化保護層、無水の固体電解質、及びイオン貯蔵を積層したエレクトロクロミック素子が開示されている（特許文献1参照）。

【0011】

反射調光層は、エレクトロクロミック素子の反射率を制御する機能を有し、プロトンの受け渡しにより、反射率が変化する。酸化保護層は、例えば、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タンタルといった酸化物や、フッ化マグネシウム、フッ化鉛といったフッ化物などのプロトン伝導性を有する化合物からなり、反射調光層の酸化を防止する。

10

【0012】

イオン貯蔵層は、反射率の制御に用いられるプロトンを蓄積する。調光ガラスに電圧を印加すると、プロトンがイオン貯蔵層から固体電解質及び酸化保護層を介して反射調光層に移動し、反射調光層の反射率が変化する。電圧を逆に印加すると、プロトンが反射調光層から放出され、反射調光層の反射率が元に戻る。しかし、この素子では、反射調光層に高価な希土類金属を用いているため、大面積への適用がコストの観点から困難である。

【0013】

安価で、より実用的な材料を反射調光層に用いた他の反射調光素子としては、例えば、反射調光層として $Mg_2Ni$ 、触媒層としてパラジウムや白金を積層した素子が提案されている（特許文献2参照）。しかし、この種の材料は、その透明時における透過率が低く、とても実用的に使用できるものではなかった。

20

【0014】

本発明者らの一部が開発したマグネシウム・ニッケル合金薄膜（特許文献3参照）は、水素ガスを用いたガスクロミック方式であるが、可視光透過率が約50%であり、従来報告されている $Mg_2Ni$ の20%に比べて大きく向上しており、実用に近づいている。このマグネシウム・ニッケル合金薄膜を用いた全固体型調光ミラー素子としては、例えば、透明基板の上にイオン貯蔵層、固体電解質層、そして、上記特許文献3に記載のマグネシウム・ニッケル合金を反射調光素子として積層した全固体型調光ミラー光スイッチも提案

30

【0015】

しかし、この素子は、電極近傍での反射状態から透明状態に変化するスイッチング時間は短い、電極から離れるに従って、著しくスイッチング時間が長くなるという問題点があり、窓等に用いることはできなかった。そのため、当技術分野においては、透明時の透過率が高く、広い面積にわたってスイッチングすることのできる、全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の開発が強く望まれていた。

【0016】

【特許文献1】特開2000-204862号公報

【特許文献2】米国特許第6647166号明細書

【特許文献3】特開2003-335553号公報

【特許文献4】特開2005-274630号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、それらの諸問題を抜本的に解決することが可能なエレクトロクロミック素子を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、マグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた全固体型反射調光エレクトロクロミック素子を開発することに成功し、本発明を完成するに至った。

【0018】

40

50

本発明は、透明時に高い透過率を有するマグネシウム・ニッケル合金薄膜等を反射調光層に用い、反射調光層の固体電解質側から透明化するようにイオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層を積層した多積層構造から構成される、広い範囲にわたって短い時間でスイッチングすることを可能にする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、調光材料及び調光部材を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 透明な基材に、多層薄膜を形成した、電氣的にガラス表面を鏡状態から透過状態へ可逆的に変化させることができる全固体型反射調光エレクトロクロミック素子であって、

1) 少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、該固体電解質層と反射調光層との間のプロトンの授受を促進する機能を有する触媒層、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層を形成した構造を有し、2) 前記固体電解質層として、イオン貯蔵層の上に形成した透明酸化物薄膜を有し、3) 該固体電解質層を構成する透明酸化物薄膜が、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )を構成成分として含み、4) 該酸化タンタルの密度が、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ 以上 $4.3 \text{ g/cm}^3$ 以下の範囲であり、5) 該密度の範囲を固体電解質層中のプロトンの拡散速度のパラメータとしたこと、を特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(2) 前記透明導電膜層と反射調光層間に、電圧を印加する及び/又は電流を流すことによって、反射調光作用を発現する、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(3) 透明導電膜を塗布した透明な基材の上に、イオン貯蔵層として、遷移金属酸化物薄膜を形成した、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(4) 触媒層として、固体電解質層の上に、パラジウム、白金、銀もしくはそれらの合金を含む層を形成した、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(5) 反射調光層として、触媒層の上に、マグネシウム・ニッケル系合金薄膜を形成した、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(6) マグネシウム・ニッケル系合金が、 $MgNi_x$  ( $0.1 < x < 0.5$ )である、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(7) 調光動作時に、イオン貯蔵層もしくは反射調光層のいずれかが水素化する、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(8) 透明な基材とイオン貯蔵層の間に、透明導電膜層を有する、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(9) 反射調光層の外側に、透明導電膜層を有するか又は有しない、前記(1)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(10) 透明導電性膜層の表面抵抗が、 $100 \text{ } \Omega$ 以下である、前記(1)又は(9)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(11) 透明導電性膜層が、光線透過率が70%以上の金属薄膜、酸化物、あるいは有機化合物の少なくとも一種を含む、前記(1)又は(9)に記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子。

(12) 前記(1)から(11)のいずれかに記載の反射調光エレクトロクロミック素子を製造する方法であって、少なくとも基材の上に、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、該固体電解質層と反射調光層との間のプロトンの授受を促進する機能を有する触媒層、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層を形成し、前記固体電解質層として、イオン貯蔵層の上に透明酸化物薄膜を形成し、その際に、該固体電解質層を構成する透明酸化物薄膜がその構成成分として酸化タンタルを含み、かつ該酸化タンタルの密度が、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ 以上 $4.3 \text{ g/cm}^3$ 以下の範囲になるようにし、該密度の範囲を固体電解質層中のプロトンの拡散速度のパラメータとすることで、固体電解質層のプロトン拡散を抑え、反射調光層の固体電解質側から透明化させることを特徴とする全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の製造方法。

10

20

30

40

50

(13) 前記(1)から(11)のいずれかに記載の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子が組み込まれたことを特徴とする調光部材。

(14) 前記調光部材が、ガラスである、前記(13)に記載の調光部材。

【0020】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、全固体であって電圧を印加するか、もしくは電流を流すことによって、反射調光作用を示すエレクトロクロミック素子に係るものであり、このエレクトロクロミック素子は、透明な基材に、透明導電膜、イオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層の多層構造より構成されることを特徴とするものである。

10

【0021】

更に、本発明は、反射調光層内に注入されるプロトンの拡散よりも、反射調光層内の電子が速く拡散するように、イオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層を積層することを特徴としており、これにより、従来の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子に比べて、格段に速いスピードで鏡状態と透明状態の間をスイッチングすることが可能となる。

【0022】

これらの各層を構成する薄膜は、例えば、マグネトロンスパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、化学気相蒸着法(CVD)、及びめっき法等により作製することができる。しかし、上記薄膜の作製方法は、これらの方法に制限されるものではない。これらの各層の成膜は、好適には、例えば、上記マグネトロンスパッタ装置等を利用して行わ

20

【0023】

次に、本発明の全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の具体的な構造について、図面を参照して説明する。なお、以下の説明においては、全固体型反射調光エレクトロクロミック素子を、単に「エレクトロクロミック素子」とも記載する。図1は、本発明のエレクトロクロミック素子の一実施形態を示す断面模式図である。

【0024】

図1において、エレクトロクロミック素子は、透明な基材10(以下、「基材」とも記載する。)、透明導電膜20、イオン貯蔵層30、固体電解質層40、触媒層50、及びマグネシウム・ニッケル系合金薄膜を用いた反射調光層60(以下、「反射調光層」とも記載する。))の多層構造より構成される。なお、図1は、単なる模式図であり、本発明の反射調光板の厚さや大きさが図示する態様に限定されるわけではない。

30

【0025】

図1では、透明導電膜20、イオン貯蔵層30、固体電解質層40、触媒層50、及び反射調光層60は、基材10上に積層されるが、他の層を積層することも可能である。例えば、反射調光層60上に、透明導電膜70を更に積層することも適宜可能である。

【0026】

図2は、反射調光層60上に透明導電膜70が形成されたエレクトロクロミック素子の断面模式図である。場合によっては、反射調光層60上の透明導電膜70の上に基材80を形成することも可能である(図3)。

40

【0027】

なお、本発明において、「触媒層上に」などの説明で用いられている「上に」とは、積層される層の方向を明示する意味を有し、必ずしも隣接して配置されることを意味するものではない。例えば、「固体電解質層上に触媒層が形成される」という場合、固体電解質層と触媒層とは隣接して配置される場合と、固体電解質層と触媒層とがその間に他の層を介在させて配置される場合があり得る。

【0028】

図1~図3に、本発明のエレクトロクロミック素子の実施態様を示したが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるわけではない。本発明では、例えば、固体電解質層を2層配置する態様が挙げられる。また、本発明では、好ましくは、2枚の基材によって透明導

50

電膜 20、イオン貯蔵層 30、固体電解質層 40、触媒層 50、及び反射調光層 60 などの各層が挟持される構造が採用される。

【0029】

反射調光層は、水や酸素による酸化劣化を受けやすいので、両側に基材を配置することにより、水や酸素の侵入を少なくする。水や酸素の素子内部への侵入をより効果的に防止するには、樹脂シートからなる基材 10 に挟持されたエレクトロクロミック素子を、1 対のガラスで更に挟持する実施形態が好ましい。

【0030】

図 4 に、エレクトロクロミック素子が、1 対のガラス 100 によって挟持された反射調光板の断面模式図を示す。ガラス 100 とエレクトロクロミック素子との間には、必要に応じて、ポリビニルブチラルなどの合わせガラス用中間膜 90 を介在させることができる。

10

【0031】

本発明のエレクトロクロミック素子は、その機能から、例えば、建築部材や自動車部品などの調光部材へ好適に適用される。建築部材の場合は、窓ガラスがその代表的な適用部材である。自動車部品では、窓ガラスやサンルーフや外板や内装を挙げることができ、特に、窓ガラスやサンルーフに適用されることが好ましい。本発明のエレクトロクロミック素子を用いることにより、日射のエネルギー透過量を制御でき、室内空間を快適に保つことが可能となる。

【0032】

続いて、本発明のエレクトロクロミック素子を構成する各部材について説明する。基材の材質や形状は、エレクトロクロミック素子の基材として機能するものであれば、特に限定されない。基材は、透明導電膜層、イオン貯蔵層、固体電解質層、触媒層、及び反射調光層を形成する土台としての機能だけではなく、水や酸素の浸入を抑制する障壁としても機能することが好ましい。

20

【0033】

具体的には、基材として、ガラス、樹脂シートが挙げられる。樹脂シートを用いる場合には、各層の成膜を減圧条件下で行うため、アウトガスの発生量が少ない材料であることが、減圧を維持する観点からは好ましい。また、樹脂シートは無色透明であることが好ましいが、必要に応じて、着色していても使用することが可能である。

30

【0034】

用いられる樹脂としては、価格、透明性、耐熱性などの観点からは、例えば、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)、ナイロン、アクリルなどが好ましい。2 枚の基材を用いる場合には、その組み合わせに関しては特に限定されない。

【0035】

例えば、ガラス、樹脂シートといった材料から、適宜組み合わせで使用することができる。ガラスとガラスを組み合わせること、ガラスと樹脂シートを組み合わせること、樹脂シートと樹脂シートを組み合わせることが例示される。図 4 に示すように、エレクトロクロミック素子を更にガラスで挟持する場合には、基材は、樹脂シートであることが好ましい。基材 10 の上の透明導電膜については、予め透明導電膜が形成された基材を用いることによって、作業工程を簡素化することが可能である。

40

【0036】

透明導電膜 20 は、導電性材料から構成され、エレクトロクロミック素子に電圧を印加する及び / 又は電流を流すことによって、反射率を制御するために用いられる。透明導電膜の材料は、特に限定されるものではなく、公知の材料が使用され得る。

【0037】

例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、タングステン、白金、パラジウム、錫、チタン、亜鉛、それらの合金などの金属薄膜や錫ドープインジウム酸化物 (ITO)、フッ素ドープ錫酸化物 (FTO)、アンチモンドープ錫酸化物 (ATO)、酸化錫、酸化

50

亜鉛などの酸化物が用いられる。有機系高分子材料を適用することも可能である。新たに開発された材料を、透明導電膜として用いることもできる。

【0038】

基材が2枚用いられ、それぞれに透明導電膜が形成される場合、透明導電膜は同一であることが可能であり、また、異なっていることも可能である。透明導電膜70の表面抵抗は、エレクトロクロミック素子の応答性に関与し、その値は低いことが好ましい。具体的には、透明導電膜の表面抵抗は、好ましくは、例えば、100 / 以下である。また、エレクトロクロミック素子が窓ガラスに適用されることを考慮すると、透明導電膜は、可視光透過率が高いことが好ましい。

【0039】

具体的には、透明導電膜の可視光透過率は、70%以上であることが好ましい。この透明導電膜を設置する場合、基材及び反射調光層の全面に塗布することが可能であり、どちらか一方もしくは両面をパターンニングすることも可能である。パターンニングされた電極を用いる利点は、デバイスの中に電極がない部分があるため、その部分ではデバイスの透過率が上げられることである。

【0040】

イオン貯蔵層30は、反射調光層の透明鏡状の切り替えに必要なプロトンの貯蔵や、取り出しを可逆的に行うことができる層である。更に、プロトンを取り出したときに、必要に応じて、着色しても使用できるが、無色透明になる特性を有する材料であることが好ましい。好適な構成材料としては、遷移金属酸化物が好ましい。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、酸化バナジウム等が挙げられる。

【0041】

これらの中では、エレクトロクロミック素子の構成材料としての高い安定性(10<sup>6</sup>サイクル以上)を有している酸化タングステンが好ましい。しかし、これらに限定されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。イオン貯蔵層30の厚みは、特に限定されるものではないが、250~2000nmの範囲であることが好ましい。

【0042】

固体電解質層40は、電圧の印加によってプロトンが容易に移動できる特性を有する材料が用いられ、固形物であるため、長期間安定して使用できる。好適な構成材料としては、透明酸化物が好ましい。また、水分の存在はマグネシウムとニッケルを含んでいる反射調光層の酸化劣化の要因となり得るため、電解質は無水であることが好ましい。

【0043】

固体電解質層40の具体的な構成成分としては、例えば、酸化タンタル、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。しかし、これらに限定されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。また、固体電解質層40の膜厚及び密度は、特に限定されるものではないが、各々、25~1000nm、2.8~4.3g/cm<sup>3</sup>の範囲であることが好ましい。

【0044】

反射調光層が形成される触媒層50は、プロトンを反射調光層に供給/放出する出入口の機能を示す。触媒層によりプロトンの供給及び放出の速度が向上し、鏡状透明のスイッチング性が高まる触媒層の成分としては、プロトンの透過能力の高いパラジウム、白金、及びパラジウム合金が好ましい。パラジウム合金としては、好ましくはパラジウム・銀合金及びパラジウム・プラチナ合金等が用いられる。場合によっては、パラジウム合金に他成分を含有させることにより、特性の向上を図ることが可能である。

【0045】

また、合金であるため、ある程度の不純物の混入も許容されるが、不純物の混入量は少ないことが好ましい。触媒層40の厚みは、特に限定されるものではないが、0.5~10nmの範囲であることが好ましい。触媒層が薄すぎると触媒としての機能を十分に果た

10

20

30

40

50

することができない。逆に触媒層が厚すぎると、触媒層の光の透過率が低下する。また、ある程度の厚さを超えると、触媒層の厚さを増しても触媒としての機能が向上しなくなる。

【0046】

反射調光層60は、水素及びプロトンを吸蔵/放出することで透明鏡状に変化する材料であり、反射調光機能を示す。反射調光層は、マグネシウム及びニッケルを含む合金からなる。好ましくは、反射調光層は、マグネシウムとニッケルとの比率が、マグネシウム1に対してニッケルが0.1から0.5の範囲であるマグネシウム・ニッケル系合金からなる。特に0.1から0.3の範囲であるマグネシウム・ニッケル系合金は、水素を吸蔵して透明になったときの透過率が高くなる傾向がある。原料コストの観点からは、MgNi<sub>0.5</sub>も好ましい。

10

【0047】

場合によっては、マグネシウム・ニッケル系合金に他成分を含有させることにより、特性の向上を図ることができる。本発明において、マグネシウム及びニッケル以外の成分が含有されても、マグネシウム・ニッケル系合金の特性が保持されていれば、マグネシウム・ニッケル系合金の概念に含まれる。マグネシウム・ニッケル系合金の特性が低下する場合であっても、マグネシウム・ニッケル系合金の結晶構造が部分的に保持されていれば、マグネシウム・ニッケル系合金の概念に含まれ得る。

【0048】

また、合金であるため、ある程度の不純物の混入も許容されるが、不純物の混入量は少ないことが好ましい。反射調光層60の厚みは、約20~200nmであることが好ましい。反射調光層が薄すぎると、鏡状態における光の反射率が低下し、十分な反射特性を示さない。逆に反射調光層が厚すぎると、透明状態における光の透過率が低下する。用途によって異なった仕様が要求されるが、膜厚の制御により対応することができる。

20

【0049】

透明導電膜を設けた透明な基材に、プロトン蓄積層、電解質層を設けて、その上に触媒層、反射調光層、透明導電膜を形成してエレクトロクロミック素子とし得る。これらの層の作製順序は、透明導電膜を設けた基材にプロトン蓄積層、電解質層を設けて、その上に触媒層、反射調光層、透明導電膜を設けることが可能であり、逆に透明導電膜を設けた基材に、反射調光層と触媒層を設けてから、電解質層、プロトン蓄積層、更に好ましくは、透明導電膜を設けることが可能である。

30

【0050】

図4に示すように、エレクトロクロミック素子を2枚のガラス又は樹脂シートで挟持する場合に用いられるガラス及び樹脂シートとしては、以下の材料が挙げられる。ガラスの素材は、特に限定されず、一般に用いられているガラスが適用され得る。ガラスとしては、無色のものが用いられるが、必要により着色されているものも使用される。

【0051】

ガラスの具体例としては、例えば、クリアーガラス、グリーンガラス、ブロンズガラス、グレーガラス、ブルーガラス、UVカット断熱ガラス、熱線吸収ガラス、強化ガラス等が使用され得る。場合によっては、これらを組み合わせることが可能である。

【0052】

樹脂シートの素材は、特に限定されないが、透明であり、アウトガスが少ないことが好ましい。樹脂シートを用いてエレクトロクロミック素子の各層を作製する場合、成膜を減圧条件下で実施することが多いため、アウトガスの少ない樹脂シートを用いることによって、減圧を維持しやすくなる。

40

【0053】

樹脂の具体例としては、例えば、各種ナイロンに代表される脂肪族ポリアミド、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレンなどからなる各種樹脂シートが、加工性、経済性、市場入手性、リサイクル性等の点から好適である。

【0054】

50

これらの中でも、ポリプロピレン、ポリエステルがより好適であり、例えば、ポリエステルでは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、ポリブチレンイソフタレート（PBI）、ポリ-カプロラクトン（PCL）等のほか、PETのエチレングリコール成分を他の異なるグリコール成分で置換したもの（例えば、ポリヘキサメチレンテレフタレート（PHT））、又はテレフタル酸成分を他の異なる2塩基酸成分で置換したもの（ポリヘキサメチレンイソフタレート（PHI）、ポリヘキサメチレンナフタレート（PHN））等を用いることができる。

【0055】

これらは、価格、透明性、耐熱性を考慮すると、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）、ナイロン、アクリルなどからなることが好ましい。エレクトロクロミック素子を構成する各層の大きさ及び厚さは、特に限定されるものではない。これらは、公知の構造を参考にして決定することが可能であり、用途や求める性能に応じて、適宜調整される。例えば、エレクトロクロミック素子が自動車のフロントガラスに用いられるのであれば、車両のデザインに応じて、透明基材の大きさが決定される。また、厚さも、調光材料の透光率や強度などを考慮して決定される。

【0056】

全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の調光動作は、イオン貯蔵層と反射調光層間に電圧を印加すること、及び電流を流すことによって行う。すなわち、エレクトロクロミック素子が鏡状態にある時、透明導電膜層20にプラス、反射調光層50にマイナスの電圧を印加すると、イオン貯蔵層30に貯蔵されていたプロトンが固体電解質40及び触媒層50を通して反射調光層60内に拡散し、水素化を起こしてその反射特性が鏡の状態から透明状態に変わる。

【0057】

このとき、触媒層50は、固体電解質層40と反射調光層60との間のプロトンの授受を促進する機能を有し、触媒層50によって反射調光層60における十分なスイッチング速度が確保される。逆にエレクトロクロミック素子が透明状態にある時、イオン貯蔵層20にマイナスの反射調光層60にプラスの電圧を印加すると、反射調光層60内の水素化物が脱水素化し、その反射特性が透明状態から鏡状態に戻る。放出された水素は、プロトンの形で触媒層50、固体電解質層40を通してイオン貯蔵層30に戻り、そこで貯蔵される。

【0058】

本デバイスによる調光特性を大きく左右するのが、固体電解質層中のプロトンの拡散速度である。図5(a)に示したように、拡散速度が速いと触媒層を通して大量のプロトンが反射調光層に注入され、マイナスの電位を印加している電極から供給される電子と結合し、電極の付近から水素化物に変わり、透明化していく。

【0059】

この水素化物は、絶縁性であるため、一旦これが形成されると、電極からの電子の拡散は著しく遅くなってしまふ。従って、このデバイスでは、電極の付近は早く透明化するが、その透明部分が広がっていくのは非常に時間がかかる。このタイプのデバイス（タイプ1）は、光スイッチ等の小さい部分の調光に向いており、上記特許文献4の全固体型調光ミラー光スイッチに当たる。

【0060】

また、このタイプのデバイスでは、図5(b)に示したように、反射調光層の上に透明導電膜を設けても、透明導電膜層と反射調光層の間に絶縁層が形成されてしまうため、やはりスイッチングは遅い。これに対して、図5(c)に示したように、プロトンの拡散速度が遅いと、電子の拡散の方が早く、反射調光層の触媒層側から透明化していく。この場合は、反射調光層の上の部分は金属状態のため、電子はよく拡散することができ、広い範囲で透明化する。このタイプのデバイス（タイプ2）は、大面積の窓用の応用等に向いて

10

20

30

40

50

おり、本発明で規定されるものである。

【0061】

固体電解質中のプロトンの拡散速度は、固体電解質中に含まれる水分に大きく依存する。従って、固体電解質中に水分が多く含まれるように成膜すると、タイプ1のデバイスになり、また、固体電解質中の水分が少なくなるように成膜すると、タイプ2のデバイスになる。また、広い範囲で早く調光を行うためには、薄膜内におけるプロトンと電子の拡散のバランスを取る必要があり、その性質を左右する重要なパラメータが、酸化タンタル薄膜の密度であることを見出した。

【0062】

酸化タンタルの密度が $2.8 \text{ g/cm}^3$ よりも低い場合には、プロトンはよく移動し、 $\text{Mg-Ni}$ 層は透明になるが、電子の移動が遅く、水素化した $\text{Mg-Ni}$ 層が脱水素化しない。逆に酸化タンタルの密度が $4.3 \text{ g/cm}^3$ よりも高い場合には、電子の移動は早い、酸化タンタル層に入ったプロトンが $\text{Mg-Ni}$ 層まで入らないということが分かった。従って、酸化タンタル層の密度が $2.8 \sim 4.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲になるように成膜することが重要である。

10

【0063】

マグネシウム・ニッケル合金を反射調光素子として使用した従来材は、電極近傍での反射状態から透明状態に変化するスイッチング時間は短い、電極から離れるに従って、著しくスイッチング時間が長くなるという問題点があり、窓等に用いることは困難であった。これに対し、本発明では、マグネシウム・ニッケル合金薄膜を反射調光層に使用した特定の多積層構造を採用することにより、透明時の透過率が高く、広い面積にわたって、短時間でスイッチングすることが可能な多積層構造の反射調光エレクトロクロミック素子、及び該素子を組み込んだ調光部材を提供することが可能となり、本発明は、実用化可能な新規全固体型反射調光エレクトロクロミック材料、及び調光部材を提供するものとして有用である。

20

【発明の効果】

【0064】

本発明により、次のような効果が奏される。

(1) 反射調光特性に優れたマグネシウム・ニッケル合金薄膜材料を用いた全固体型の反射調光エレクトロクロミック素子を提供することができる。

30

(2) 日射のエネルギー透過量を制御でき、室内空間を快適に保つことが可能となる全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の多積層構造を提供することができる。

(3) 上記全固体型反射調光エレクトロクロミック素子を組み込んだガラス等の調光部材を提供することができる。

(4) 電氣的にガラス表面を鏡状態から透過状態へ可逆的に変化させることで、窓ガラスから入射する太陽光の透過を電氣的に制御することができる新規全固体型反射調光エレクトロクロミック素子を提供することができる。

(5) 広い面積にわたって反射状態から透明状態に短い時間でスイッチングすることのできる、特に窓ガラス等の調光に好適に使用可能な反射調光エレクトロクロミック素子、及び調光部材を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0065】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0066】

まず、図1を参照して、本発明の第1の実施例について説明する。本実施例では、図1に示す全固体型反射調光エレクトロクロミック素子を用いた。以下、製造方法の一実施形態について工程順に説明するが、以下の手順に本発明の技術的範囲が限定されるわけではない。例えば、第一基材に、透明導電膜、反射調光層、触媒層を形成し、第二基材に、透

50

明導電膜、イオン貯蔵層、及び固体電解質層を形成し、これらを貼りあわせることにより、エレクトロクロミッタ素子を作製することも可能である。

【0067】

透明導電膜であるスズドープした酸化インジウムをコーティングした表面抵抗が $10/\square$ 、厚さ $1\text{ mm}$ のガラス板を基板として用いた。これを洗浄後、真空装置の中にセットして真空排気を行った。前記基板上に酸化タングステン薄膜の蒸着をマグネトロンスパッタ装置で行った。成膜はアルゴンと酸素と水素の混合雰囲気中で金属タングステンターゲットをスパッタリングする反応性DCスパッタリング法を用いることによって行った。

【0068】

混合雰囲気は、アルゴンガスと酸素ガスと水素ガスの流量を制御することにより制御された。アルゴンガスと酸素ガスと水素ガスの流量比は $10:2:5$ であり、真空槽内の圧力は $1\text{ Pa}$ として、DCスパッタリング法によりタングステンに $60\text{ W}$ のパワーを加えてスパッタを行った。作製された酸化タングステン薄膜の膜厚は、約 $1000\text{ nm}$ であった。作製された酸化タングステン薄膜は、水素導入の効果によって、ブロンズ化され濃青色であった。

10

【0069】

上記酸化タングステン薄膜上に、酸化タンタル薄膜を、酸化タングステン薄膜と同様に、反応性DCスパッタリング法により作製した。成膜は、アルゴンと酸素の混合雰囲気中で金属タンタルターゲットをスパッタリングすることにより行い、薄膜を作製した。混合雰囲気は、アルゴンガスと酸素ガスの流量を制御することにより制御された。アルゴンガスと酸素ガスの流量比は $3:1$ であり、真空槽内の圧力は $0.7\text{ Pa}$ として、直流スパッタリング法により、タンタルに $65\text{ W}$ のパワーを加えてスパッタを行った。

20

【0070】

作製された酸化タンタル薄膜の膜厚は約 $400\text{ nm}$ 、密度は約 $3.8\text{ g/cm}^3$ であった。酸化タンタル薄膜を酸化タングステン薄膜の上に蒸着しても膜の色は濃青色のまま変化しなかった。

【0071】

上記酸化タンタル/酸化タングステン2層膜の表面にパラジウム触媒層及びマグネシウム・ニッケル合金薄膜反射調光層の蒸着を、3連のマグネトロンスパッタ装置で行った。3つのスパッタ銃に、ターゲットとして、それぞれ、金属マグネシウム、金属ニッケル、それに金属パラジウムをセットした。成膜に当っては、まず、パラジウムをスパッタリングして、触媒層であるパラジウム薄膜を約 $4\text{ nm}$ 蒸着した。

30

【0072】

スパッタリング中のアルゴンガス圧は、 $0.8\text{ Pa}$ であり、DCスパッタリング法によりパラジウムに $14\text{ W}$ のパワーを加えてスパッタを行った。その後、マグネシウムに $30\text{ W}$ 、ニッケルに $16\text{ W}$ のパワーを加えて、マグネシウム・ニッケル合金薄膜を約 $40\text{ nm}$ 蒸着した。このときのマグネシウムとニッケルの組成は、約 $\text{MgNi}_{0.25}$ であった。更に、マグネシウム薄膜にインジウムで電極を形成した。このスイッチ素子は、初期状態は鏡状態であった。

【実施例2】

40

【0073】

得られた多層膜を、図6のような評価装置に取り付け、その光学的なスイッチング特性を調べた。前記スズドープした酸化インジウムと前記インジウムの間に $\pm 5\text{ V}$ の電圧を印加し、そのときの光学透過率の変化を、波長 $670\text{ nm}$ の半導体レーザーとシリコンフォトダイオードを組み合わせた測定システムで測定した。

【0074】

作製直後の多層膜は、調光層であるマグネシウム・ニッケル合金薄膜が金属光沢を持つため、光をよく反射し(光学反射率: $\sim 28\%$ )、イオンストレージ層である酸化タングステン薄膜が濃紺に着色しているため、透過率は極めて低い(光学透過率: $\sim 0.1\%$ )。この多層膜のインジウム電極側に $-5\text{ V}$ の電圧を印加すると、電場の影響で酸化タング

50

ステン薄膜中のプロトンが抜けて、固体電解質中を伝導し、マグネシウム・ニッケル合金薄膜中に導入された。

【0075】

この結果、酸化タングステン薄膜は、透明になり、マグネシウム・ニッケル合金薄膜も、水素化が起こり、透明化した（光学反射率：～6%、光学透過率：～48%）。このときの光学透過率の時間変化を、図7に示す。図7では、この変化には約40秒しか掛からず、その応答性はきわめて速い。逆に、インジウム電極側に+5Vを印加すると、約15秒で透過率は減少し、鏡状態に戻った。これにより、本素子は、印加電圧の極性を変化させることによって、鏡状態と透明状態へ、可逆的に変化させることが可能であることが分かった。

10

【産業上の利用可能性】

【0076】

以上詳述したように、本発明は、反射調光特性に優れたマグネシウム・ニッケル合金薄膜材料を用いた全固体型の反射調光エレクトロクロミック素子に係るものであり、本発明により、人間の意図に沿って、日射のエネルギー透過量を制御でき、室内空間を快適に保つことが可能となる全固体型反射調光エレクトロクロミック素子、及び該素子を組み込んだ調光部材を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】図1は、本発明の素子の一例（全固体型反射調光エレクトロクロミック素子1）の概略図を示す。

20

【図2】図2は、本発明の素子の他の一例（全固体型反射調光エレクトロクロミック素子2）の概略図を示す。

【図3】図3は、本発明の素子の他の一例（全固体型反射調光エレクトロクロミック素子3）の概略図を示す。

【図4】図4は、本発明の素子の他の一例（全固体型反射調光エレクトロクロミック素子4）の概略図を示す。

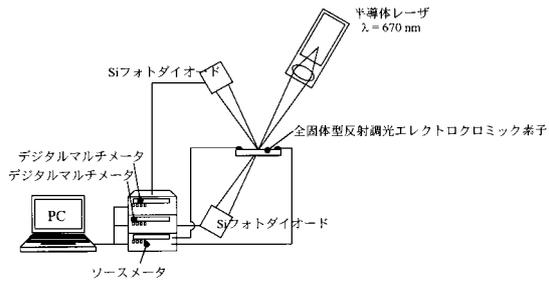
【図5】図5は、スイッチングの模式図を示す。

【図6】図6は、全固体型反射調光エレクトロクロミック素子の特性評価装置の概略図を示す。

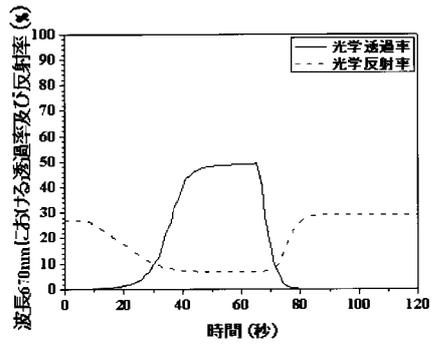
30

【図7】図7は、全固体型反射調光エレクトロクロミック素子のスイッチング特性（波長670nmにおける光学透過率及び光学反射率の変化）を示す。

【 図 6 】



【 図 7 】



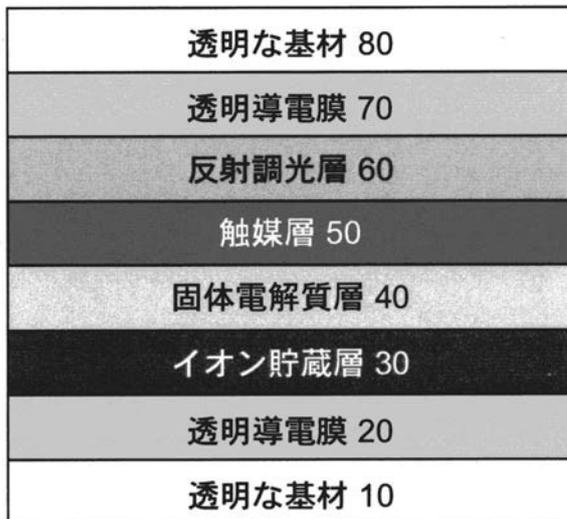
【 図 1 】



【図2】



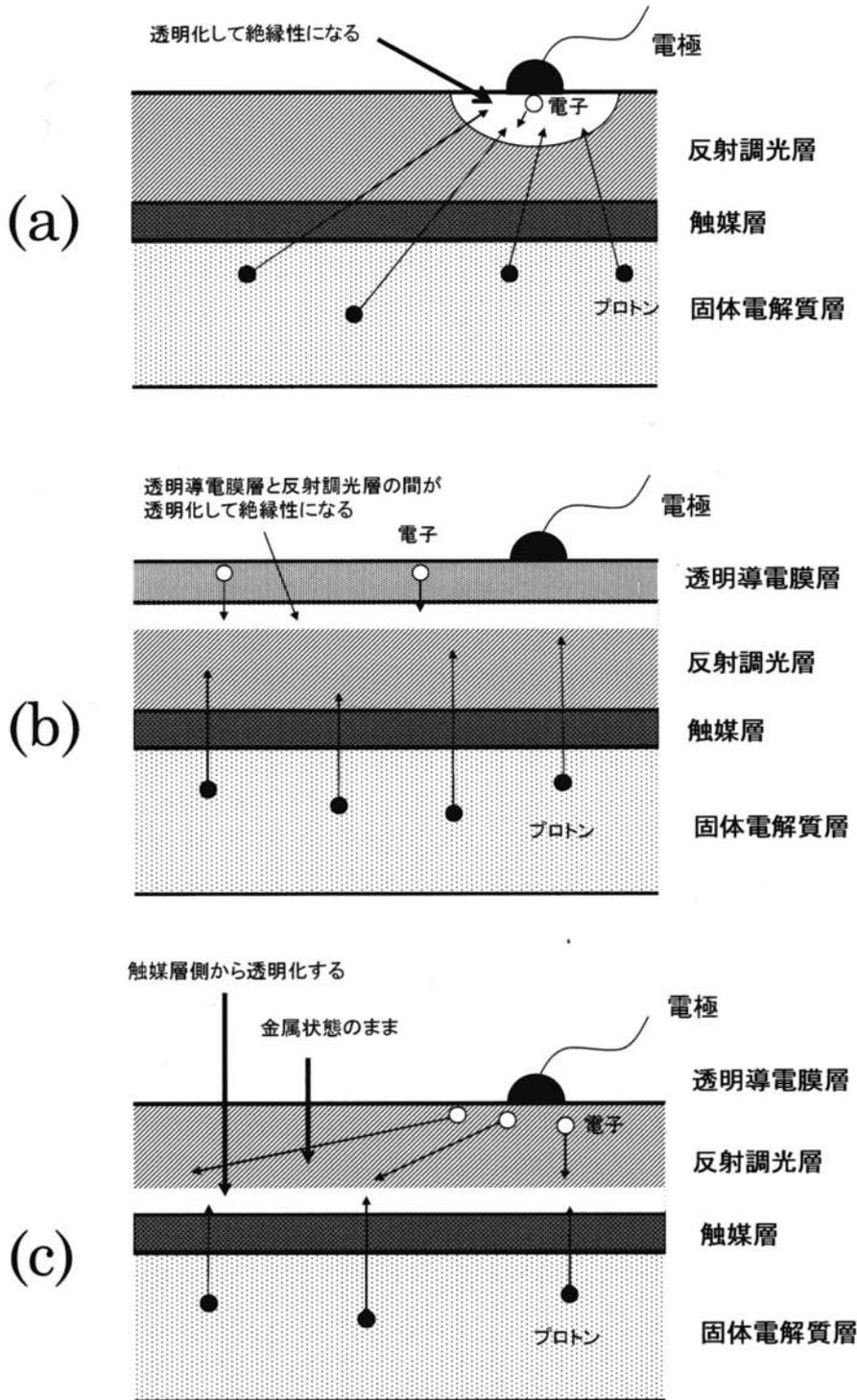
【図3】



【図4】

ガラス 100
ガラス用中間膜 90
透明な基材 80
透明導電膜 70
反射調光層 60
触媒層 50
固体電解質層 40
イオン貯蔵層 30
透明導電膜 20
透明な基材 10
ガラス用中間膜 90
ガラス 100

【図5】



## フロントページの続き

- (72)発明者 田嶋 一樹  
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内
- (72)発明者 山田 保誠  
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内
- (72)発明者 小川 裕純  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 熊沢 金也  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 岡田 順  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

審査官 高 木 尚哉

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 7 4 6 3 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 3 8 5 2 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 1 1 0 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 1 3 9 1 3 4 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 8 4 2 8 8 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 2 9 7 4 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 0 5 0 4 0 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 2 8 4 7 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 2 2 8 3 0 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 1 4 9 3 3 ( J P , A )  
再公表特許第 2 0 0 3 / 0 1 2 5 4 0 ( J P , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 0 2 F 1 / 1 5 - 1 / 1 9