

明 細 書

発明の名称：

エレクトロクロミック調光素子用の積層基板、およびエレクトロクロミック調光素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板、およびエレクトロクロミック調光素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エレクトロクロミック調光素子（以下、単に「調光素子」とも呼ぶ）は、電力の印加によって着色状態と透明状態とに切り替わるエレクトロクロミック層と、エレクトロクロミック層に電力を印加する透明導電膜とを含む。透明導電膜はガラス基板上に形成される。

[0003] 調光素子の大型化、高速スイッチング化が求められており、透明導電膜には高透明かつ低抵抗であることが要求されている。調光素子の製造時に透明導電膜は350℃以上の温度に加熱されるため、その加熱後に高透明かつ低抵抗な透明導電膜が要望されている。

[0004] 調光素子用の透明導電膜としてはGa、AlなどがドーピングされたZnO系の膜、SnがドーピングされたIn₂O₃系の膜（ITO膜）、F、Sb、TaなどがドーピングされたSnO₂系の膜が一般的に使用される。

[0005] SnO₂系の膜は、耐熱性に優れているが、低抵抗とするためには膜厚を厚くする必要がある。しかしながら、膜厚を厚くすると、透明性が悪化する。

[0006] 一方、ITO膜は、導電性に優れ、透明性を損なうことなく、低抵抗とすることができる。しかしながら、ITO膜は、耐熱性に乏しく、350℃以上の温度での加熱によって高抵抗になる。その原因は、酸素存在下における焼成によって、電気特性を担っている酸素空孔が酸素と結合して消失するためである。

[0007] 特許文献1では、太陽電池素子用に、下地層、導電層、耐酸化保護層を有

する透明導電膜が提案されている。導電層としてはITO膜が用いられている。ITO膜の加熱による高抵抗化を抑制するため、下地層としてはITO膜よりも酸化物生成エネルギーが小さく、化学当量よりも酸素が不足している酸化物が用いられ、具体的には SiO_x ($1.2 < x < 1.8$) が用いられる。透明導電膜の加熱時に SiO_x が酸素を吸収することによって、ITO膜の酸化を防止する。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2012/157524号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1の下地層の SiO_x は、ITOよりも小さな酸化物生成エネルギーを有し、高い酸素親和性を有する。そのため、成膜中の酸素分圧の僅かな誤差によって SiO_x の x の値が大きく変動する。この変動は、ITO膜の加熱後の特性に大きな影響を与える。そのため、品質の安定した透明導電膜の作製が困難であった。

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、ITO膜の下地層が不要で、350℃以上の温度での加熱後の導電性が安定して良い、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板の提供を主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明の一態様によれば、

ガラス基板と透明導電膜とを有する、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板であって、

前記ガラス基板は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、アルカリ土類金属酸化物およびアルカリ金属酸化物を合計で90mol%以上含有し、かつアルカリ金属酸化物を合計で12mol%以下含有し、

前記透明導電膜は、前記ガラス基板側から、スズを含有する酸化インジウ

ム膜と、タンタル、アンチモンおよびフッ素のうち1つ以上を含有する酸化スズ膜とをこの順で有し、

前記酸化インジウム膜は前記ガラス基板に直接に形成されており、前記酸化インジウム膜の波長 $1.3\mu\text{m}$ における屈折率が 0.4 よりも小さく、かつ前記酸化インジウム膜の波長 $1.3\mu\text{m}$ における消衰係数が 0.4 よりも大きく、

前記酸化スズ膜の膜厚が 35nm よりも大きい、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明の一態様によれば、ITO膜の下地層が不要で、 350°C 以上の温度での加熱後の導電性が安定して良い、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子用の積層基板を示す図である。

[図2]一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子を示す図である。

[図3]一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子の製造方法のフローチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明する。各図面において、同一の又は対応する構成には、同一の又は対応する符号を付して説明を省略する。

[0015] 図1は、一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子用の積層基板を示す図である。この積層基板10は、ガラス基板11と、透明導電膜12とを有する。

[0016] ガラス基板11は、酸化ケイ素(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ホウ素(B_2O_3)、アルカリ土類金属酸化物およびアルカリ金属酸化物を合計で $90\text{mol}\%$ 以上含有し、かつアルカリ金属酸化物を合計で1

2 mol %以下含有する。アルカリ土類金属酸化物は、酸化マグネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化バリウム (BaO)、酸化亜鉛 (ZnO) から選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。前記、アルカリ金属酸化物は、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O)、酸化リチウム (Li_2O) から選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。

- [0017] アルカリ金属酸化物の合計の含有量が12 mol %以下であれば、アルカリ金属イオンの移動による調光素子の性能劣化を抑制できる。アルカリ金属酸化物の合計の含有量は、好ましくは8 mol %以下、より好ましくは3 mol %以下、さらに好ましくは1 mol %以下である。アルカリ金属酸化物の合計の含有量は、好ましくは0.02 mol %以上、より好ましくは0.05 mol %以上、さらに好ましくは0.1 mol %以上、特に好ましくは0.2 mol %以上である。
- [0018] 例えば、ガラス基板11は、 SiO_2 を50~100 mol %、 Al_2O_3 を0~30 mol %、 B_2O_3 を0~30 mol %、アルカリ土類金属酸化物を合計で0~40 mol %、アルカリ金属酸化物を合計で0~12 mol %含有する。これらの合計の含有量は90 mol %以上である。
- [0019] SiO_2 の含有量は好ましくは55 mol %以上、より好ましくは60 mol %以上、さらに好ましくは65 mol %以上である。 SiO_2 の含有量は好ましくは90 mol %以下、より好ましくは85 mol %以下、さらに好ましくは80 mol %以下である。
- [0020] Al_2O_3 の含有量は好ましくは2 mol %以上、より好ましくは5 mol %以上、さらに好ましくは10 mol %以上である。 Al_2O_3 の含有量は好ましくは25 mol %以下、より好ましくは20 mol %以下、さらに好ましくは15 mol %以下である。
- [0021] B_2O_3 の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。 B_2O_3 の含有量は好ましくは25 mol %以下、より好ましくは20 mol %以下、さらに好ましくは

15 mol %以下である。

[0022] アルカリ土類金属酸化物の合計の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。アルカリ土類金属酸化物の合計の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0023] 酸化マグネシウム (MgO) の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。酸化マグネシウム (MgO) の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0024] 酸化カルシウム (CaO) の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。酸化カルシウム (CaO) の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0025] 酸化ストロンチウム (SrO) の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。酸化ストロンチウム (SrO) の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0026] 酸化バリウム (BaO) の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。酸化バリウム (BaO) の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0027] 酸化亜鉛 (ZnO) の含有量は好ましくは1 mol %以上、より好ましくは2 mol %以上、さらに好ましくは3 mol %以上である。酸化亜鉛 (ZnO) の含有量は好ましくは35 mol %以下、より好ましくは25 mol %以下、さらに好ましくは20 mol %以下である。

[0028] 酸化ナトリウム (Na₂O) の含有量は、好ましくは8 mol %以下、より好ましくは3 mol %以下、さらに好ましくは1 mol %以下である。酸化ナトリウム (Na₂O) の含有量は、好ましくは0.02 mol %以上、より

好ましくは0.05mol%以上、さらに好ましくは0.1mol%以上、特に好ましくは0.2mol%以上である。

[0029] 酸化カリウム (K_2O) の含有量は、好ましくは8mol%以下、より好ましくは3mol%以下、さらに好ましくは1mol%以下である。酸化カリウム (K_2O) の含有量は、好ましくは0.02mol%以上、より好ましくは0.05mol%以上、さらに好ましくは0.1mol%以上、特に好ましくは0.2mol%以上である。

[0030] 酸化リチウム (Li_2O) の含有量は、好ましくは8mol%以下、より好ましくは3mol%以下、さらに好ましくは1mol%以下である。酸化リチウム (Li_2O) の含有量は、好ましくは0.02mol%以上、より好ましくは0.05mol%以上、さらに好ましくは0.1mol%以上、特に好ましくは0.2mol%以上である。

[0031] 透明導電膜12は、ガラス基板11上に形成される。透明導電膜12は、エレクトロクロミック層に電力を印加する。エレクトロクロミック層は、詳しくは後述するが、電力の印加によって着色状態と透明状態とに切り替わる。

[0032] 透明導電膜12は、ガラス基板11側から、スズを含有する酸化インジウム膜13（以下、「ITO膜13」とも呼ぶ）と、タンタル、アンチモンおよびフッ素のうち少なくとも1つ以上を含有する酸化スズ膜14とをこの順で有する。

[0033] 透明導電膜12にはシート抵抗（単位： Ω ）が低いことが要求され、このシート抵抗は体積抵抗率（単位： $\Omega \cdot m$ ）を膜厚で割って求められる。体積抵抗率が低いほど、また、膜厚が厚いほど、シート抵抗が低い。

[0034] 体積抵抗率は材料の種類で決まるため、材料が同じ場合、膜厚が厚いほど、シート抵抗が小さくなる。しかしながら、膜厚が厚いほど、透明性が低下する。透明性を確保するため、透明導電膜12の膜厚は300nm以下であることが好ましい。同様の理由で、ITO膜13の膜厚は170nm以下であることが好ましい。

- [0035] ITO膜13は、ガラス基板11に直接に形成されている。ITO膜13とガラス基板11との間に下地膜はない。ITO膜13は、波長 $1.3\mu\text{m}$ における屈折率 n （以下、単に「屈折率 n 」と呼ぶ）が 0.4 よりも小さく、かつ波長 $1.3\mu\text{m}$ における消衰係数 k （以下、単に「消衰係数 k 」と呼ぶ）が 0.4 よりも大きい。屈折率 n は好ましくは 0.1 よりも大きい。消衰係数 k は好ましくは 0.9 よりも小さい。
- [0036] 屈折率 n および消衰係数 k は、ITO膜13の成膜中の酸素分圧に依存する。屈折率 n を 0.4 よりも小さく、かつ消衰係数 k を 0.4 よりも大きくするためには、ITOの体積抵抗率が最小になる時よりも低い酸素分圧で成膜が行われる。酸素分圧の調整は、例えば酸素ガスとアルゴンガスとの流量比の調整によって行われる。
- [0037] 屈折率 n が 0.4 よりも小さく、且つ消衰係数 k が 0.4 よりも大きければ、詳しくは実施例の欄で後述するが、その後の 350°C 以上の温度での加熱後も、導電性に優れたITO膜13が得られる。その理由は、以下のように推定される。
- [0038] 一般的に、ITO膜の導電性は、キャリア濃度や結晶性に依存する。キャリアは酸素空孔やドーパントである。キャリア濃度が大きいほど、また、結晶性が高いほど、導電性が高い。 350°C 以上の温度での加熱時に、酸素空孔は減り、結晶性は高くなる。
- [0039] 屈折率 n が 0.4 よりも小さく、且つ消衰係数 k が 0.4 よりも大きければ、その後の 350°C 以上の温度での加熱時に、酸素空孔の減少による導電性低下を、結晶性の向上による導電性向上で十分に減殺できる。これにより、加熱後も導電性に優れたITO膜13が得られると推定される。
- [0040] ITOは、特許文献1に記載の SiO_x よりも、大きな酸化物生成エネルギーを有し、低い酸素親和性を有する。よって、成膜中の酸素分圧の僅かな誤差によって屈折率 n や消衰係数 k がほとんど変動しないため、安定した品質が得られる。
- [0041] ITO膜13の酸化スズ含有量は、 $1\sim 20$ 質量%であり、好ましくは 3

～15質量%である。

[0042] ITO膜13の成膜方法としては、特に限定されないが、スパッタリング法が好ましい。

[0043] 酸化スズ膜14は、ITO膜13をガラス基板11とは反対側から保護し、ITO膜13の酸化を抑制する。酸化スズは、350℃以上の温度での加熱によってほとんど劣化しない。また、酸化スズは、ITOと同程度の酸化物生成エネルギーを有し、同程度の酸素親和性を有する。そのため、加熱時に、酸化スズとITOとの間の酸素の相互授受はほとんど起きず、酸化スズがITOの電気特性や光学特性に影響を与えることもほとんどない。

[0044] 酸化スズ膜14の膜厚が35nmよりも大きければ、加熱時にITO膜13の酸素空孔の減少による導電性低下を、ITO膜13の結晶性の向上による導電性向上で減殺できる程度に抑えることができる。加熱後も導電性に優れたITO膜13が得られる。一方、酸化スズ膜14の膜厚が150nm以下であれば、透明性に優れた透明導電膜12が得られる。

[0045] 酸化スズ膜14は、ドーパントとして、アンチモン、タンタルおよびフッ素のうちの1つ以上を含有する。ドーパントとしては、導電性と透明性の両観点から、タンタルが好ましい。その酸化タンタル含有量は、好ましくは0.75～14質量%、より好ましくは1～9質量%である。

[0046] 酸化スズ膜14の成膜方法としては、特に限定されないが、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。

[0047] 図2は、一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子を示す図である。図2に示すように、調光素子は、第1積層基板10Aと、エレクトロクロミック層20と、第2積層基板10Bとを有する。第1積層基板10Aと第2積層基板10Bとは、エレクトロクロミック層20を挟んで設けられ、エレクトロクロミック層20に電圧を印加する。エレクトロクロミック層20は、電圧の印加によって、透明状態と着色状態とに切り替わる。

[0048] 第1積層基板10Aは、第1ガラス基板11Aと、第1透明導電膜12Aとを含む。第1透明導電膜12Aは、第1ガラス基板11A側から、ITO

膜 1 3 A と、酸化スズ膜 1 4 A とを有する。第 1 透明導電膜 1 2 A がエレクトロクロミック層 2 0（詳細には後述の酸化発色層 2 1）に接する。第 1 積層基板 1 0 A としては、例えば図 1 に示す積層基板 1 0 が用いられる。

[0049] 同様に、第 2 積層基板 1 0 B は、第 2 ガラス基板 1 1 B と、第 2 透明導電膜 1 2 B とを含む。第 2 透明導電膜 1 2 B は、第 2 ガラス基板 1 1 B 側から、ITO 膜 1 3 B と、酸化スズ膜 1 4 B とを有する。第 2 透明導電膜 1 2 B がエレクトロクロミック層 2 0（詳細には後述の還元発色層 2 3）に接する。第 2 積層基板 1 0 B としては、例えば図 1 に示す積層基板 1 0 が用いられる。

[0050] エレクトロクロミック層 2 0 は、酸化発色層 2 1 と、電解質層 2 2 と、還元発色層 2 3 とをこの順で有する。酸化発色層 2 1 と、還元発色層 2 3 とは、電解質層 2 2 を挟んで設けられる。

[0051] 酸化発色層 2 1 は、酸化反応によって着色する材料（例えば酸化イリジウムや酸化ニッケル）で形成される。還元発色層 2 3 は、還元反応によって着色する材料（例えば酸化タングステン）で形成される。電解質層 2 2 は、電子的な絶縁性とイオン導電性を備えた材料（例えば酸化タンタルやポリマーなど）で形成される。電解質層 2 2 は、電圧の印加によって陽イオンを発生させる材料（例えば水や支持電解塩）を僅かに含む。

[0052] 調光素子を外部電源に接続し、エレクトロクロミック層 2 0 に順電圧を印加すると、第 1 透明導電膜 1 2 A の電圧が第 2 透明導電膜 1 2 B の電圧よりも高くなる。その結果、電解質層 2 2 において陽イオン（例えば水素イオンやリチウムイオン）が発生して還元発色層 2 3 に移動すると共に、電子が酸化発色層 2 1 から外部電源を介して還元発色層 2 3 に移動する。よって、還元発色層 2 3 が還元反応により発色すると共に、酸化発色層 2 1 が酸化反応により発色し、エレクトロクロミック層 2 0 は着色状態となる。

[0053] 着色状態のエレクトロクロミック層 2 0 への電圧の印加を停止した場合、電解質層 2 2 を電子は通過できないので、エレクトロクロミック層 2 0 の状態は着色状態のままに維持される。

- [0054] 一方、調光素子を外部電源に接続し、エレクトロクロミック層20に逆電圧を印加すると、第1透明導電膜12Aの電圧が第2透明導電膜12Bの電圧よりも低くなる。その結果、陽イオンが還元発色層23から電解質層22に移動すると共に、電子が還元発色層23から外部電源を介して酸化発色層21に移動する。これにより、酸化発色層21の発色および還元発色層23の発色が解消され、エレクトロクロミック層20は透明状態となる。
- [0055] ところで、調光素子の製造では、詳しくは後述するが、第1積層基板10Aや第2積層基板10Bが350℃以上の温度に加熱される。本実施形態によれば、第1積層基板10Aや第2積層基板10Bに図1に示す積層基板10が用いられるため、加熱後にも導電性の低下を抑制できる。よって、調光素子の大型化、高速スイッチング化が可能である。
- [0056] 図3は、一実施形態によるエレクトロクロミック調光素子の製造方法のフローチャートを示す図である。まず、第1ガラス基板及び第2ガラス基板を用意する。続いて、第1ガラス基板上に第1透明導電膜を形成し(S1)、第1透明導電膜上に酸化発色層を形成し(S3)、酸化発色層上に電解質層を形成する(S5)。また、第2ガラス基板上に第2透明導電膜を形成し(S2)、第2透明導電膜上に還元発色層を形成し(S4)、還元発色層上に電解質層を形成する(S6)。第1透明導電膜および第2透明導電膜は、異なる膜でも構わないが、後の工程で350℃以上の温度に加熱されるものとしては波長1.3μmにおける屈折率が0.4よりも小さく、かつ波長1.3μmにおける消衰係数が0.4よりも大きい酸化インジウム膜を設ける。第1透明導電膜および第2透明導電膜の形成方法はスパッタリング等の公知の方法を適用することが出来る。酸化発色層及び還元発色層の形成方法としてはスパッタリング法、蒸着法、ウェット法等が挙げられる。本実施形態では、酸化発色層および還元発色層のうち少なくともどちらかの層を形成する過程において350℃以上の加熱工程を実施する。尚、本実施形態では、電解質層を、酸化発色層及び還元発色層の両方の層上に形成したが、いずれか一方の層上にのみ形成しても構わない。電解質層を形成した後、電解質層、

酸化発色層および還元発色層を間に挟んで、第1ガラス基板及び第2ガラス基板を接合する(S8)。その後、電極層の形成や封止(S9)を行い、エレクトロクロミック調光素子を製造する。

実施例

[0057] 例1～例5が実施例、例6～例11が比較例である。例1～例11では、ガラス基板のガラスとして、ガラスA、ガラスBのいずれかを使用した。ガラスAの各成分の含有量は、酸化ケイ素(SiO_2)が66mol%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)が11mol%、酸化ホウ素(B_2O_3)が8mol%、酸化マグネシウム(MgO)が5mol%、酸化カルシウム(CaO)が5mol%、酸化ストロンチウム(SrO)が5mol%であった。ガラスBの各成分の含有量は、酸化ケイ素(SiO_2)が71mol%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)が1mol%、酸化マグネシウム(MgO)が7mol%、酸化カルシウム(CaO)が8mol%、酸化ナトリウム(Na_2O)が13mol%であった。

[0058] (例1～例6、例10～11の積層基板の製造方法)

300℃に加熱したガラス基板上にスパッタリング法により SnO_2 を10wt%含有したITOターゲットを用いてITO膜(透明導電膜)を150nm成膜した。使用した装置はロードロック機構を備えたインライン型であり、成膜はArと O_2 の両方のガスを用いてDC放電で成膜した。この時、全ガスに占める O_2 ガス量としては、最低抵抗が得られた1vol%よりも少ない0.5vol%とした。続けて、 Ta_2O_5 を5wt%含有した SnO_2 ターゲットを用いてTa含有酸化スズ膜を表1に記載の膜厚でそれぞれ作成した。

[0059] (例7～例8の積層基板の製造方法)

300℃に加熱したガラス基板上にスパッタリング法により SnO_2 を10wt%含有したITOターゲットを用いてITO膜を150nm成膜した。使用した装置はロードロック機構を備えたインライン型であり、成膜はArと O_2 の両方のガスを用いてDC放電で成膜した。この時、全ガスに占めるO

Ta_2O_5 ガス量としては、最低抵抗が得られる 1 vol % とした。続けて、 Ta_2O_5 を 5 wt % 含有した SnO_2 ターゲットを用いて Ta 含有酸化スズ膜を表 1 に記載の膜厚でそれぞれ作成した。

[0060] (例 9 の積層基板の製造方法)

300℃に加熱したガラス基板上にスパッタリング法により SiO_2 ターゲットを用いて、Ar 100% のガスを用いて、RF 放電によって SiO_2 膜を 30 nm 成膜した。続けて例 1 から 6 及び例 10～12 と同様の製造方法により、 SiO_2 膜上に ITO 膜を 150 nm 成膜した。続けて、 Ta_2O_5 を 5 wt % 含有した SnO_2 ターゲットを用いて Ta 含有酸化スズ膜を表 1 に記載の膜厚でそれぞれ作成した。

[0061] (膜厚測定)

膜厚は、触針式段差計 (Veeco 社製、DEKTA K150) にて測定した。

[0062] (抵抗評価)

シート抵抗は、4 端針プローブの抵抗測定計 (三菱油化社製、Lorest a) にて測定した。

[0063] (光学特性評価)

透過率は、日本分光社製の絶対反射率測定器 JASCOARM-500N にて測定し、波長 350～800 nm における平均透過率とした。

[0064] 屈折率 n や消衰係数 k を求めるために、J. A. Woollam 社製の分光エリプソメーター M-2000D にて光の偏光状態をあらわす Ψ (Psi) と Δ (Delta) の 2 つの値を測定した。このエリプソメトリーで求めた値と波長 350～1700 nm における透過率データより、フレネルの係数やスネルの法則などの光理論に基づいた光学モデルによって解析できる解析ソフト WVASE 32 を用いて n および k を求めた。

[0065] (加熱処理)

エレクトロクロミック層を積層してからは透明導電膜のシート抵抗値測定が困難なため、透明導電膜の耐熱性を評価するため、ULVAC 社製の赤外

線ランプ加熱装置 R T P - 6 にて、表 1 に記載の加熱温度に加熱し、抵抗値の変化を確認した。耐熱性評価の際の加熱雰囲気は、大気雰囲気とした。

[0066]

[表1]

	焼成前							焼成 最高温度 (°C)	焼成後
	基板	SiO ₂ 膜	ITO膜			TTO膜	透明導電膜 全体		
	ガラス	膜厚 (nm)	膜厚 (nm)	屈折率 n	消衰 係数 k	膜厚 (nm)	シート 抵抗 (Ω)	透過率 (%)	シート 抵抗 (Ω)
例1	A	-	150	0.364	0.5469	40	9.34	81.84	9.56
例2	A	-	150	0.364	0.5469	40	9.34	81.84	12.19
例3	A	-	150	0.359	0.5575	100	9.16	80.12	9.02
例4	A	-	150	0.359	0.5575	100	9.16	80.12	9.97
例5	A	-	150	0.350	0.5742	160	9.04	77.33	8.97
例6	A	-	150	0.366	0.4427	25	9.74	82.67	19.6
例7	A	-	150	0.469	0.3213	40	9.87	82.02	18.1
例8	A	-	150	0.427	0.4239	100	9.52	81.22	15.7
例9	B	30	150	0.392	0.4334	40	10.8	80.65	22.5
例10	B	-	150	0.382	0.5116	40	11	79.96	20.6
例11	B	-	150	0.382	0.5116	100	10.32	78.48	16.1

表 1 から明らかなように、例 1 ～例 5 によれば、加熱前に屈折率 n が 4 よりも小さく且つ消衰係数 k が 4 よりも大きい ITO 膜がガラス基板上に直接に形成されており、ITO 膜の膜厚が 35 nm よりも大きいので、加熱後も透明導電膜のシート抵抗が $13\ \Omega$ 以下であった。また、例 1 ～例 4 によれば、ITO 膜の膜厚が 150 nm 以下であるので、加熱前の透明導電膜の透過率が 80% 以上であった。

[0067] 一方、例 6 によれば、ITO 膜の膜厚が 35 nm 以下であるので、加熱後に透明導電膜のシート抵抗が大きかった。また、例 7 によれば加熱前に屈折率 n が 4 以上であり且つ消衰係数 k が 4 以下である ITO 膜がガラス基板上に直接に形成されているので、さらに、例 8 によれば、加熱前に屈折率 n が 4 以上である ITO 膜がガラス基板上に直接に形成されているので、加熱後に透明導電膜のシート抵抗が大きかった。また、例 9 ～11 によれば、ガラス基板のガラスとして、アルカリ金属酸化物の含有量が 12 mol% を超えるものが用いられており、熱膨張係数が大きいガラス基板の熱収縮の影響を受け、加熱後に透明導電膜のシート抵抗が大きかった。

[0068] 以上、エレクトロクロミック調光素子用の積層基板の実施形態などについて説明したが、本発明は上記実施形態などに限定されず、請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、改良が可能である。

[0069] 本出願は、2016 年 3 月 2 日に日本国特許庁に出願した特願 2016-040225 号に基づく優先権を主張するものであり、特願 2016-040225 号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

- [0070] 10 積層基板
11 ガラス基板
12 透明導電膜
13 酸化インジウム膜
14 酸化スズ膜
10A 第 1 積層基板

- 1 1 A 第1 ガラス基板
- 1 2 A 第1 透明導電膜
- 1 0 B 第2 積層基板
- 1 1 B 第2 ガラス基板
- 1 2 B 第2 透明導電膜
- 2 0 エレクトロクロミック層
- 2 1 酸化発色層
- 2 2 電解質層
- 2 3 還元発色層