

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6582607号
(P6582607)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl. F 1
GO2F 1/153 (2006.01) GO2F 1/153
GO2F 1/15 (2019.01) GO2F 1/15 505

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-126284 (P2015-126284)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成27年6月24日 (2015. 6. 24)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2017-9843 (P2017-9843A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成29年1月12日 (2017. 1. 12)	(74) 代理人	100107766
審査請求日	平成30年5月22日 (2018. 5. 22)		弁理士 伊東 忠重
		(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	後藤 峻
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	八代 徹
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック装置及びその製造方法、エレクトロクロミック調光眼鏡

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、
 前記支持体上に形成された第 1 の電極層と、
 前記第 1 の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、
 前記エレクトロクロミック層上に形成された、多孔質膜である剥離防止層と、
 前記剥離防止層上に形成された電解質層と、
 前記エレクトロクロミック層、前記剥離防止層、及び前記電解質層を介して前記第 1 の電極層に対向する第 2 の電極層と、

を有し、

前記剥離防止層の材料はポリマー混合粒子膜又はポリウレタン樹脂であり、前記剥離防止層の膜厚は 20 nm 以上 2000 nm 以下であり、

前記剥離防止層の一方の面は前記電解質層と接し、他方の面は前記エレクトロクロミック層と接しているエレクトロクロミック装置。

【請求項 2】

支持体と、
 前記支持体上に形成された第 1 の電極層と、
 前記第 1 の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、
 前記第 1 の電極層に対向する第 2 の電極層と、
 前記第 2 の電極層に接して、前記エレクトロクロミック層の酸化還元反応に対して逆の

10

20

電気化学反応をする劣化防止層と、
を有し、

前記エレクトロクロミック層又は前記劣化防止層のどちらか一方の層に接して、多孔質膜である剥離防止層が形成されており、

前記剥離防止層の材料はポリマー混合粒子膜又はポリウレタン樹脂であり、前記剥離防止層の膜厚は20nm以上2000nm以下であり、

前記剥離防止層が電解質層の一方の面と接しており、前記電解質層の他方の面が、前記剥離防止層の形成されていない前記エレクトロクロミック層又は前記劣化防止層のどちらか一方の面と接しているエレクトロクロミック装置。

【請求項3】

支持体と、

前記支持体上に形成された第1の電極層と、

前記第1の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、

前記第1の電極層に対向する第2の電極層と、

前記第2の電極層に接して、前記エレクトロクロミック層の酸化還元反応に対して逆の電気化学反応をする劣化防止層と、

を有し、

前記エレクトロクロミック層に接して、多孔質膜である剥離防止層が形成されており、

前記剥離防止層が電解質層の一方の面と接しており、

前記剥離防止層の材料はポリマー混合粒子膜又はポリウレタン樹脂であり、前記剥離防止層の膜厚は20nm以上2000nm以下であり、

前記劣化防止層と前記電解質層との間に、多孔質膜である第2の剥離防止層が形成され、

前記第2の剥離防止層の一方の面は前記劣化防止層と接し、前記第2の剥離防止層の他方の面は前記電解質層の他方の面と接しているエレクトロクロミック装置。

【請求項4】

前記支持体、前記第1の電極層、前記エレクトロクロミック層、前記剥離防止層、前記電解質層、及び前記第2の電極層、を含む積層体が曲面形状の部分有し、

前記曲面形状の凹面側に樹脂材料部が形成されている請求項1乃至3の何れか一項に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項5】

請求項1乃至4の何れか一項に記載のエレクトロクロミック装置を有するエレクトロクロミック調光眼鏡。

【請求項6】

第1の支持体上に、第1の電極層、エレクトロクロミック層、及び多孔質膜である剥離防止層、を順次積層して第1の部材を作製する工程と、

第2の支持体上に、第2の電極層を積層して第2の部材を作製する工程と、

前記第1の部材と前記第2の部材とを、前記第1の支持体及び前記第2の支持体を外側にして、電解質層を介して貼り合わせて積層体を作製する工程と、を有し、

前記剥離防止層の材料はポリマー混合粒子膜又はポリウレタン樹脂であり、前記剥離防止層の膜厚は20nm以上2000nm以下であるエレクトロクロミック装置の製造方法。

【請求項7】

前記第2の部材を作製する工程では、前記第2の支持体上に、第2の電極層、前記エレクトロクロミック層の酸化還元反応に対して逆の電気化学反応をする劣化防止層、及び多孔質膜である第2の剥離防止層、を順次積層する請求項6に記載のエレクトロクロミック装置の製造方法。

【請求項8】

前記積層体を熱成型する工程を有する請求項6又は7に記載のエレクトロクロミック装置の製造方法。

10

20

30

40

50

【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装置及びその製造方法、並びにエレクトロクロミック調光眼鏡に関する。

【背景技術】

【0002】

電圧を印加することで、可逆的に酸化還元反応が起こり、可逆的に色が変わる現象をエレクトロクロミズムという。このエレクトロクロミズムを利用した装置がエレクトロクロミック装置である。エレクトロクロミック装置にはエレクトロクロミズムの特徴に由来する応用が実現できるとして、今日まで多くの研究がなされている。

10

【0003】

エレクトロクロミック装置に用いられるエレクトロクロミック材料としては、有機材料や無機材料がある。有機材料は、その分子構造により様々な色彩発色が可能であることから、カラー表示装置として有望である。一方、無機材料は色彩の制御に課題があるが、この特徴を利用し、色彩度が低いことが利点となるアプリケーションとして調光ガラスやNDフィルタへの実用化が検討されている。

【0004】

これらのエレクトロクロミック装置は、一般に、エレクトロクロミック材料を対向する2つの電極間に形成した後、イオン伝導可能な電解質層を介して貼合わせることで作製される。そのため、平面な形状には作り易いが、3D（三次元）面、曲面等のアプリケーションには容易に適用できないという課題がある。例えば、レンズ等の3D形状に適用できれば、光学用途として適用範囲が広がる。しかし、貼り合わせる2枚の基板の曲面精度や位置精度により、光学不良が発生し易い。更に、メガネレンズでは、ユーザーに合わせて度数調整する必要があり、曲面形状の異なる基板を多数準備することが量産への課題となる。

20

【0005】

このような課題を解決するため、貼合せプロセスなしで作製可能なエレクトロクロミック装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この提案によれば、3D形状のエレクトロクロミック装置を実現することが可能である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、3D形状を実現可能な上記のエレクトロクロミック装置は、剥離強度が十分ではなく、熱成型すると端部等が剥離し易い問題があった。

【0007】

本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、従来よりも剥離強度を向上したエレクトロクロミック装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本エレクトロクロミック装置は、支持体と、前記支持体上に形成された第1の電極層と、前記第1の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、前記エレクトロクロミック層上に形成された、多孔質膜である剥離防止層と、前記剥離防止層上に形成された電解質層と、前記エレクトロクロミック層、前記剥離防止層、及び前記電解質層を介して前記第1の電極層に対向する第2の電極層と、を有し、前記剥離防止層の材料はポリマー混合粒子膜又はポリウレタン樹脂であり、前記剥離防止層の膜厚は20nm以上2000nm以下であり、前記剥離防止層の一方の面は前記電解質層と接し、他方の面は前記エレクトロクロミック層と接していることを要件とする。

【発明の効果】

【0009】

50

開示の技術によれば、従来よりも剥離強度を向上したエレクトロクロミック装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。

【図2】第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。

【図3】第3の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。

【図4】第4の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。

【図5】第5の実施の形態に係るエレクトロクロミック調光眼鏡を例示する斜視図である。

。 10

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照して、実施の形態に係る説明を行う。なお、各図面において、同一構成部分には同一符号を付し、重複した説明を省略する場合がある。

【0012】

〈第1の実施の形態〉

図1は、第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。図1を参照するに、エレクトロクロミック装置1は、第1の支持体11と、第1の電極層12と、エレクトロクロミック層13と、電解質層14と、第2の電極層15と、第2の支持体16と、保護層17と、剥離防止層19とを有する。

20

【0013】

エレクトロクロミック装置1において、第1の支持体11上に第1の電極層12が設けられ、第1の電極層12上にエレクトロクロミック層13が設けられ、エレクトロクロミック層13上に剥離防止層19が設けられている。そして、第2の支持体16上に設けられた第2の電極層15が、第2の支持体16を外側に向けて、電解質層14を挟んで剥離防止層19上に配置されている。そして、第1の支持体11及び第2の支持体16を含む各層の外周部は、保護層17により封止されている。剥離防止層19の一方の面は電解質層14と接し、他方の面はエレクトロクロミック層13と接している。

【0014】

第1の電極層12と第2の電極層15とは、互いに対向する位置に設けられている。便宜上、第1の電極層12と第2の電極層15の各々において、互いに対向する面を内面と称し、各々の内面とは反対側の面を外面と称する。本実施の形態では、第1の電極層12の内面はエレクトロクロミック層13と接しており、第1の電極層12の外面は第1の支持体11と接している。又、第2の電極層15の内面は電解質層14と接しており、第2の電極層15の外面は第2の支持体16と接している。

30

【0015】

第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置1の製造方法は、第1の支持体11上に、第1の電極層12、エレクトロクロミック層13、及び剥離防止層19を順次積層して第1の部材を作製する工程を有する。又、第2の支持体16上に第2の電極層15を積層して第2の部材を作製する工程を有する。そして、更に、第1の部材と第2の部材とを、第1の支持体11及び第2の支持体16を外側にして、電解質層14を介して貼り合わせて積層体を作製し、積層体の外周部を保護層17により封止する工程を有し、更に必要に応じてその他の工程を有してもよい。

40

【0016】

エレクトロクロミック装置1において、第1の電極層12と第2の電極層15との間に電圧を印加することにより、エレクトロクロミック層13が電荷の授受により酸化還元反応して発消色する。エレクトロクロミック装置1は、剥離防止層19を有することにより、エレクトロクロミック装置1全体としての剥離強度が従来よりも向上している。以下、エレクトロクロミック装置1の各構成物について詳説する。

【0017】

50

(第1の支持体、第2の支持体)

第1の支持体11及び第2の支持体16は、第1の電極層12、エレクトロクロミック層13、剥離防止層19、電解質層14、及び第2の電極層15を支持する機能を有する。第1の支持体11及び第2の支持体16としては、これらの各層を支持できれば、周知の熱成型可能な樹脂材料をそのまま用いることができる。

【0018】

第1の支持体11及び第2の支持体16として、例えば、ポリカーボネイト樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂基板を用いることができる。

10

【0019】

第1の支持体11及び第2の支持体16の表面に、水蒸気バリア性、ガスバリア性、視認性を高めるために透明絶縁層、反射防止層等がコーティングされていてもよい。第1の支持体11及び第2の支持体16の厚さは熱成型が容易な範囲に設定されることが好ましく、例えば、0.2mm～1.0mm程度とすることができる。

【0020】

なお、エレクトロクロミック装置1が第2の電極層15側から視認する反射型表示装置である場合は、第1の支持体11及び第2の支持体16のうち何れかの透明性は不要である。

【0021】

20

(第1の電極層、第2の電極層)

第1の電極層12及び第2の電極層15の材料としては、透明導電性酸化物材料を用いることができる。透明導電性酸化物材料としては、例えば、スズをドーブした酸化インジウム（以下、「ITO」と称する場合がある）、フッ素をドーブした酸化スズ（以下、「FTO」と称する場合がある）、アンチモンをドーブした酸化スズ（以下、「ATO」と称する場合がある）等の無機材料等が挙げられる。

【0022】

これらの中でも、真空成膜により形成されたインジウム酸化物（以下、「In酸化物」と称する場合がある）、スズ酸化物（以下、「Sn酸化物」と称する場合がある）、及び亜鉛酸化物（以下、「Zn酸化物」と称する場合がある）の何れか1つを含む無機材料が好ましい。

30

【0023】

In酸化物、Sn酸化物、及びZn酸化物は、スパッタ法により、容易に成膜が可能な材料であると共に、良好な透明性と電気伝導度が得られる材料である。これらの中でも、InSnO、GaZnO、SnO、In₂O₃、ZnO、InZnOが特に好ましい。

【0024】

更に、第1の電極層12及び第2の電極層15は結晶性が低いほど好ましい。結晶性が高いと熱成型により第1の電極層12及び第2の電極層15が分断され易いためである。この点から、アモルファス膜で高い導電性を示すIZO、AZOが好ましい。

【0025】

40

又、透明性を有する銀、金、銅、アルミニウムを含有する導電性金属薄膜、カーボンナノチューブ、グラフェン等のカーボン膜、更に、導電性金属、導電性カーボン、導電性酸化物等のネットワーク電極、又はこれらの複合層も有用である。ネットワーク電極とは、カーボンナノチューブや他の高導電性の非透過性材料等を微細なネットワーク状に形成して透過率を持たせた電極である。ネットワーク電極は熱成型時に分断され難い点で好ましい。

【0026】

更に、第1の電極層12及び第2の電極層15をネットワーク電極と導電性酸化物の積層構成又は導電性金属薄膜と導電性酸化物との積層構成とすることがより好ましい。このような積層構成にすることにより、エレクトロクロミック層13をムラなく発消色させる

50

ことができる。なお、導電性酸化物層はナノ粒子インクとして塗布形成することもできる。導電性金属薄膜と導電性酸化物の積層構成とは、具体的には、ITO/Ag/ITO等の薄膜積層構成にて導電性と透明性を両立させた電極である。

【0027】

第1の電極層12及び第2の電極層15の各々の厚みは、エレクトロクロミック層13の酸化還元反応に必要な電気抵抗値が得られるように調整できる。第1の電極層12及び第2の電極層15の材料としてITO真空製膜を用いた場合、第1の電極層12及び第2の電極層15の各々の厚みは、20nm～500nmが好ましく、50nm～200nmがより好ましい。導電性酸化物層をナノ粒子インクとして塗布形成する場合の厚みは、0.2μm～5μmが好ましい。又、ネットワーク電極の場合は、0.2μm～5μmが好ましい。

10

【0028】

更に、調光ミラーとして利用する場合には、第1の電極層12及び第2の電極層15の何れかが反射機能を有する構造であってもよい。その場合には、第1の電極層12及び第2の電極層15の材料として金属材料を含むことができる。金属材料としては、例えば、Pt、Ag、Au、Cr、ロジウム、又はこれらの合金、或いはこれらの積層構成等が挙げられる。

【0029】

第1の電極層12及び第2の電極層15の各々の作製方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等が挙げられる。又、第1の電極層12及び第2の電極層15の各々の材料が塗布形成できるものであれば、例えば、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の各種印刷法等を用いることができる。

20

【0030】

(エレクトロクロミック層)

エレクトロクロミック層13は、エレクトロクロミック材料を含む層である。エレクトロクロミック材料は、無機エレクトロクロミック化合物及び有機エレクトロクロミック化合物の何れであっても構わない。又、エレクトロクロミズムを示すことで知られる導電性高分子を用いてもよい。無機エレクトロクロミック化合物としては、例えば、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化イリジウム、酸化チタン等が挙げられる。有機エレクトロクロミック化合物としては、例えば、ビオロゲン、希土類フタロシアニン、スチリル等が挙げられる。

30

【0031】

導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、又はそれらの誘導体等が挙げられる。エレクトロクロミック層13としては、導電性又は半導体性微粒子に有機エレクトロクロミック化合物を担持した構造を用いることが好ましい。具体的には、電極表面に粒径5nm～50nm程度の微粒子を結着し、微粒子の表面にホスホン酸やカルボキシル基、シラノール基等の極性基を有する有機エレクトロクロミック化合物を吸着した構造である。

40

【0032】

この構造は、微粒子の大きな表面効果を利用して、効率よく有機エレクトロクロミック化合物に電子が注入されるため、従来のエレクトロクロミック装置と比較して高速な応答が可能となる。更に、微粒子を用いることで表示層として透明な膜を形成することができるため、エレクトロクロミック色素の高い発色濃度を得ることが可能となる。又、複数種類の有機エレクトロクロミック化合物を導電性又は半導体性微粒子に担持することもできる。更に、導電性粒子は電極層としての導電性を兼ねることができる。

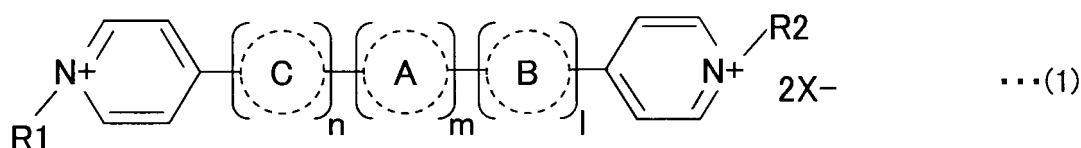
【0033】

50

具体的には、ポリマー系及び色素系のエレクトロクロミック化合物としては、例えば、アゾベンゼン系、アントラキノ系、ジアリールエテン系、ジヒドロpren系、ジピリジン系、スチリル系、スチリルスピロピラン系、スピロオキサジン系、スピロチオピラン系、チオインジゴ系、テトラチアフルバレン系、テレフタル酸系、トリフェニルメタン系、ベンジジン系、トリフェニルアミン系、ナフトピラン系、ビオロゲン系、ピラゾリン系、フェナジン系、フェニレンジアミン系、フェノキサジン系、フェノチアジン系、フタロシアン系、フルオラン系、フルギド系、ベンゾピラン系、メタロセン系等の低分子系有機エレクトロクロミック化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性高分子化合物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、発消色電位が低く良好な色値を示す点から、ビオロゲン系化合物、ジピリジン系化合物が好ましく、例えば、下記の一般式(1)で表されるジピリジン系化合物がより好ましい。

【0034】

【化1】



一般式(1)において、R1及びR2は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基、及びアリール基の何れかを表す。R1及びR2の少なくとも一方は、COOH、PO(OH)₂、及びSi(OC_kH_{2k+1})₃(ただし、kは、1～20を表す)から選択される置換基を有する。

【0035】

又、一般式(1)において、Xは、一価のアニオンを表す。一価のアニオンとしては、カチオン部と安定に対をなすものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できる。一価のアニオンとしては、例えば、Brイオン(Br⁻)、Clイオン(Cl⁻)、ClO₄イオン(ClO₄⁻)、PF₆イオン(PF₆⁻)、BF₄イオン(BF₄⁻)等が挙げられる。

【0036】

又、一般式(1)において、n、m、及びlは、それぞれ独立に0、1、又は2を表す。又、一般式(1)において、A、B、及びCは、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、アリール基、及び複素環基の何れかを表す。

【0037】

又、金属錯体系及び金属酸化物系のエレクトロクロミック化合物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化インジウム、酸化イリジウム、酸化ニッケル、プルシアンブルー等の無機系エレクトロクロミック化合物を用いることができる。

【0038】

エレクトロクロミック化合物を担持する導電性又は半導体性微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、金属酸化物を用いることが好ましい。金属酸化物の材料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、酸化カルシウム、フェライト、酸化ハフニウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、アルミノケイ酸、リン酸カル

シウム、アルミノシリケート等を主成分とする金属酸化物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0039】

これらの中でも、電気伝導性等の電気的特性や光学的性質等の物理的特性の点から、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化インジウム、及び酸化タングステンから選択される少なくとも1種が好ましく、より発消色の応答速度に優れた色表示が可能である点から、酸化チタンが特に好ましい。

【0040】

又、導電性又は半導体性微粒子の形状は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、エレクトロクロミック化合物を効率よく担持するために、単位体積当たりの表面積（以下、比表面積という）が大きい形状が用いられる。例えば、微粒子が、ナノ粒子の集合体であるときは、大きな比表面積を有するため、より効率的にエレクトロクロミック化合物が担持され、発消色の表示コントラスト比が優れる。

【0041】

エレクトロクロミック層13及び導電性又は半導体性微粒子層は真空製膜により形成することも可能であるが、生産性の点で粒子分散ペーストとして塗布形成することが好ましい。エレクトロクロミック層13の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ が好ましい。厚みが、 $0.2\mu\text{m}$ 未満であると、発色濃度が得られ難くなることがあり、 $5.0\mu\text{m}$ を超えると、製造コストが増大すると共に、着色によって視認性が低下し易くなることがある。

【0042】

（剥離防止層）

剥離防止層19の材料としては、多孔質膜であればよく、特に限定されるものではないが、耐久性及び成膜性に優れた有機材料及び無機材料を用いることができる。多孔質膜よりなる剥離防止層19の形成方法としては、以下に説明する各種の方法を含め、公知の形成方法を用いることができる。

【0043】

例えば、高分子微粒子や無機粒子を、バインダ等を添加して部分的に融着させ、粒子間に生じた孔を利用する焼結法を用いることができる。又、溶剤に可溶な有機物又は無機物類と溶剤に溶解しないバインダ等とで構成層を形成した後、溶剤で有機物又は無機物類を溶解させることによって細孔を得る抽出法を用いることができる。又、高分子重合体等を加熱し、又は脱気する等によって発泡させる発泡法を用いることができる。又、良溶媒と貧溶媒を操作することによって高分子類の混合物を相分離させる相転換法を用いることができる。又、各種放射線を輻射することによって細孔を形成させる放射線照射法を用いることができる。

【0044】

多孔質膜として、無機ナノ構造粒子（ SiO_2 粒子、 Al_2O_3 粒子等）とポリマー結着剤よりなるポリマー混合粒子膜、多孔性有機膜（ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂）等を用いることができる。

【0045】

又、前述した多孔質膜上に、無機絶縁材料膜を形成して用いてもよい。無機絶縁材料膜としては、少なくとも ZnS を含む材料が好ましい。 ZnS は、スパッタ法により、エレクトロクロミック層13等にダメージを与えることなく高速に成膜できるという特徴を有する。更に、 ZnS を主な成分として含む材料として、 ZnO-SiO_2 、 ZnS-SiC 、 ZnS-Si 、 ZnS-Ge 等を用いることができる。

【0046】

ここで、形成された剥離防止層19の結晶性を良好に保つために、 ZnS の含有率を、約50～90mol%とすることが好ましい。従って、特に好ましい材料として、 ZnS-SiO_2 （8/2）、 ZnS-SiO_2 （7/3）、 ZnS 、 $\text{ZnS-ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ （60/23/10/7）を用いることができる。

【0047】

剥離防止層19に、このような材料を用いることにより、良好な絶縁性を確保するのに必要な厚さを低減できるため、多層化したときに膜厚が厚くなって膜強度が低下し、膜が剥がれることを防止できる。

【0048】

前述したようにZnS等をスパッタ法により形成する場合、予め下引き層として多孔性粒子膜を形成することによって、ZnS等の多孔質膜を形成できる。この場合、前述のナノ構造半導体材料を多孔性粒子膜として用いてもよい。但し、剥離防止層19の絶縁性を確保するためには、別途シリカ、アルミナ等を含む多孔質膜を形成し、2層により構成された剥離防止層19とすることが好ましい。

10

【0049】

剥離防止層19を多孔質膜にすることにより、電解質層14が剥離防止層19中に浸透し、更に第1の電極層12まで浸透することが可能となるため、酸化還元反応に伴う電解質層14中のイオン電荷の移動が容易となり、発消色の応答速度を向上できる。

【0050】

又、剥離防止層19の膜厚は20～2000nmの範囲にあることが好ましい。膜厚が20nm未満である場合、絶縁性を確保し難くなるからである。又、膜厚が2000nmを超える場合、密着性が低下し剥離が起こり易くなると共に、エレクトロクロミック装置1の製造コストが増大し、着色により、エレクトロクロミック装置1の光学特性が低下し易いからである。

20

【0051】

(電解質層)

電解質層14は、固体電解質層であることが好ましく、光又は熱硬化樹脂中に電解質を保持した膜として形成できる。更に、電解質層14の層厚を制御する無機粒子を混合していることが好ましい。成型時の電解質層14の漏れを防止できるからである。

【0052】

電解質層14は、無機微粒子と硬化型樹脂、電解質を混合した溶液として剥離防止層19上にコートした後、光又は熱で硬化した膜とすることが好ましい。しかし、予め多孔質の無機微粒子層を形成した後、無機微粒子層に浸透するように、硬化型樹脂、電解質を混合した溶液としてコートした後、光又は熱で硬化した膜とすることもできる。

30

【0053】

更に、エレクトロクロミック層13が導電性又は半導体性ナノ粒子にエレクトロクロミック化合物が担持された層である場合は、エレクトロクロミック層13に浸透するように、硬化型樹脂、電解質を混合した溶液としてコートする。その後、光又は熱で硬化した膜とすることもできる。電解液としては、イオン液体等の液体電解質、又は固体電解質を溶媒に溶解した溶液が用いられる。

【0054】

電解質の材料としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩、4級アンモニウム塩や酸類、アルカリ類の支持塩を用いることができる。具体的には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 KCl 、 NaClO_3 、 NaCl 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 等が挙げられる。イオン性液体としては、特に制限はなく、一般的に研究・報告されている物質ならばどのようなものでも構わない。

40

【0055】

有機のイオン性液体は、室温を含む幅広い温度領域で液体を示す分子構造がある。この分子構造は、カチオン成分とアニオン成分とからなる。

【0056】

カチオン成分としては、例えば、N，N-ジメチルイミダゾール塩、N，N-メチルエチルイミダゾール塩、N，N-メチルプロピルイミダゾール塩等のイミダゾール誘導体；N，N-ジメチルピリジニウム塩、N，N-メチルプロピルピリジニウム塩等のピリジニ

50

ウム誘導体等の芳香族系の塩；トリメチルプロピルアンモニウム塩、トリメチルヘキシルアンモニウム塩、トリエチルヘキシルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム等の脂肪族4級アンモニウム系化合物等が挙げられる。

【0057】

アニオン成分としては、大気中の安定性の面でフッ素を含んだ化合物が好ましく、例えば、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 PF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}(\text{CN}_4)^-$ 等が挙げられる。これらのカチオン成分とアニオン成分の組み合わせにより処方したイオン性液体を用いることができる。

【0058】

溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、ポリエチレングリコール、アルコール類やそれらの混合溶媒等を用いることができる。

【0059】

硬化樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、エチレン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂等の一般的な材料を挙げられるが、電解質との相溶性が高い材料が好ましい。このような材料としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエチレングリコールの誘導体が好ましい。又、硬化樹脂としては、光硬化可能な樹脂を用いることが好ましい。熱重合や、溶剤を蒸発させることにより薄膜化する方法に比べて、低温かつ短時間で素子を製造できるためである。

【0060】

特に好ましい組み合わせは、オキシエチレン鎖やオキシプロピレン鎖を含有するマトリックスポリマーとイオン液体との固溶体で構成されている電解質層である。この構成を用いることにより、硬度と高いイオン伝導度を両立し易く、均一な電解質層14を形成することが可能となり、良好な酸化還元反応が得られる。

【0061】

無機微粒子としては、多孔質層を形成して電解質と硬化樹脂を保持できる材料であれば特に限定されるものではないが、エレクトロクロミック反応の安定性、視認性の点から、絶縁性、透明性、耐久性が高い材料が好ましい。具体的な材料としては、シリコン、アルミニウム、チタン、亜鉛、錫等の酸化物又は硫化物、或いはそれらの混合物を挙げられる。無機微粒子の大きさ（平均粒径）は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ がより好ましい。なお、無機微粒子はエレクトロクロミック層13中に混合してもよい。

【0062】

（保護層）

保護層17は、エレクトロクロミック装置1の側面部（外周部）を物理的及び化学的に保護するように形成されている。保護層17は、例えば、紫外線硬化性や熱硬化性の絶縁性樹脂等を、側面と上面の何れか一方又は双方を覆うように塗布し、その後硬化させることにより形成できる。

【0063】

保護層17は、硬化樹脂と無機材料との積層保護層とすることが更に好ましい。無機材料との積層構造にすることで、酸素や水に対するバリア性が向上する。無機材料としては、絶縁性、透明性、耐久性が高い材料が好ましく、具体的な材料としては、シリコン、アルミニウム、チタン、亜鉛、錫等の酸化物又は硫化物、或いはこれらの混合物等が挙げられる。これらの膜はスパッタ法や蒸着法等の真空製膜プロセスで容易に形成できる。保護層17の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、 $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましい。

【0064】

このように、第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置1では、エレクトロクロミック層13と電解質層14との間に、界面の比表面積が大きい多孔質膜である剥離防止層19を設けている。これにより、エレクトロクロミック層13と剥離防止層19との接触面積、及び電解質層14と剥離防止層19との接触面積が大きくなるため、アンカー効果により、エレクトロクロミック層13と電解質層14との密着性（剥離強度）を向上できる。その結果、エレクトロクロミック装置の剥離に起因する発色動作における諸問題を解決し、高性能なエレクトロクロミック装置を提供できる。

【0065】

特に、エレクトロクロミック装置1を熱成型により曲面形状に加工する場合でも剥離が生じ難い点で好適である。

10

【0066】

又、剥離防止層19を多孔質膜にすることにより、電解質層14の電解質が剥離防止層19中に浸透し、更に第1の電極層12まで浸透することが可能となる。そのため、酸化還元反応に伴う電解質層14中のイオン電荷の移動が容易となり、発消色の応答速度を向上できる。

【0067】

〈第2の実施の形態〉

第2の実施の形態では、第1の実施の形態とは層構成の異なるエレクトロクロミック装置を例示する。なお、第2の実施の形態において、既に説明した実施の形態と同一構成部についての説明は省略する場合がある。

20

【0068】

図2は、第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。図2を参照するに、第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置2は、電解質層14と第2の電極層15とに接して（挟持されて）、劣化防止層18が形成されている点が、第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置1（図1参照）と相違する。以下、エレクトロクロミック装置2を構成する劣化防止層18について説明する。

【0069】

（劣化防止層）

劣化防止層18の役割としては、エレクトロクロミック層13と逆の電気化学反応をし、電荷のバランスをとって第2の電極層15が不可逆的な酸化還元反応により腐食や劣化することを抑制することである。結果として、エレクトロクロミック装置2の繰り返し安定性を向上できる。なお、逆反応とは、劣化防止層18が酸化還元する場合に加え、キャパシタとして作用することを含む。

30

【0070】

劣化防止層18の材料は、第1の電極層12及び第2の電極層15の不可逆的な酸化還元反応による腐食を防止する役割を担う材料であれば特に限定されるものではない。劣化防止層18の材料としては、例えば、酸化アンチモン錫、酸化ニッケル、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、又はそれらを複数含む導電性又は半導体性金属酸化物を用いることができる。更に、劣化防止層18の着色が問題にならない場合は、前述のエレクトロクロミック材料と同じものを用いることができる。

40

【0071】

特に、透明性が要求されるレンズのような光学素子としてエレクトロクロミック装置2を作製する場合は、劣化防止層18として、透明性の高い材料を用いることが好ましい。このような材料としては、n型半導体性酸化物微粒子（n型半導体性金属酸化物）を用いることが好ましい。n型半導体性金属酸化物の具体例としては、100nm以下の一次粒子径粒子からなる、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、又はそれらを複数含む化合物粒子、或いは混合物を用いることができる。

【0072】

更に、これらの劣化防止層18を用いる場合は、エレクトロクロミック層13が酸化反応により色彩変化する材料であることが好ましい。その結果、エレクトロクロミック層1

50

3が酸化反応すると同時にn型半導体性金属酸化物が還元（電子注入）され易く、駆動電圧が低減できるからである。

【0073】

このような形態において、特に好ましいエレクトロクロミック材料は、有機高分子材料である。塗布形成プロセス等により容易に製膜できると共に、分子構造により色の調整や制御が可能となる。これらの有機高分子材料の具体例としては、「Chemistry of Materials review 2011. 23, 397-415 Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers (Reynolds)」、「Macromolecules 1996. 29 7629-7630 (Reynolds)」、「Polymer journal, Vol. 41, No. 7, Electrochromic Organic Matalllic Hybrid Polymers」等に報告されている。これらの有機高分子材料としては、例えば、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン）系材料、ビス（ターピリジン）類と鉄イオンの錯形成ポリマー等が挙げられる。

10

【0074】

一方、透明性の高いp型半導体性層の材料例としては、ニトロキシラジカル（NOラジカル）を有する有機材料等であり、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル（TEMPO）の誘導体、又は、誘導体のポリマー材料等が挙げられる。

【0075】

なお、劣化防止層18を特別に形成することなく、電解質層14に劣化防止層用材料を混合し、電解質層14に劣化防止機能を付与することもできる。その場合の層構成は図1に示すエレクトロクロミック装置1と同様になる。

20

【0076】

劣化防止層18の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンレーティング法等が挙げられる。又、劣化防止層18の材料が塗布形成できるものであれば、例えば、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の各種印刷法等を用いることができる。

30

【0077】

このように、第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置2では、エレクトロクロミック層13の酸化還元反応に対して逆の電気化学反応をする劣化防止層18を設けている。これにより、第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置2では、第1の実施の形態の効果に加えて、更に以下の効果を奏する。すなわち、駆動電圧を低減することができ、電荷のバランスをとって第2の電極層15が不可逆的な酸化還元反応により腐食や劣化することを抑制可能となり、エレクトロクロミック装置2の繰り返し安定性を向上できる。

【0078】

なお、図2の例では、剥離防止層19をエレクトロクロミック層13と電解質層14との間に設けたが、剥離防止層19は電解質層14と劣化防止層18との間に設けてもよい。つまり、エレクトロクロミック層13又は劣化防止層18のどちらか一方の層上に、多孔質膜である剥離防止層19が形成されていればよい。そして、剥離防止層19が電解質層14の一方の面と接しており、電解質層14の他方の面が、剥離防止層19の形成されていないエレクトロクロミック層13又は劣化防止層18のどちらか一方の面と接していればよい。剥離防止層19をエレクトロクロミック層13と電解質層14との間に設けた場合と、剥離防止層19を電解質層14と劣化防止層18との間に設けた場合とは、同様の効果を奏する。

40

【0079】

50

〈第 3 の実施の形態〉

第 3 の実施の形態では、第 2 の実施の形態とは層構成の異なるエレクトロクロミック装置を例示する。なお、第 3 の実施の形態において、既に説明した実施の形態と同一構成部についての説明は省略する場合がある。

【0080】

図 3 は、第 3 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。図 3 を参照するに、第 3 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 3 は、電解質層 14 と劣化防止層 18 との間に、第 2 の剥離防止層 29 が形成されている点が、第 2 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 2（図 2 参照）と相違する。第 2 の剥離防止層 29 の一方の面は劣化防止層 18 と接し、他方の面は電解質層 14 と接している。第 2 の剥離防止層 29 は、剥離防止層 19 と同様の多孔質膜である。

10

【0081】

このように、第 3 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 3 では、劣化防止層 18 と電解質層 14 との間に、界面の比表面積が大きい、多孔質膜である第 2 の剥離防止層 29 を設けている。これにより、劣化防止層 18 と第 2 の剥離防止層 29 との接触面積、及び電解質層 14 と第 2 の剥離防止層 29 との接触面積が大きくなるため、アンカー効果により、劣化防止層 18 と電解質層 14 との密着性（剥離強度）を向上できる。その結果、エレクトロクロミック装置 3 全体の剥離強度を、第 1 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 1 及び第 2 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 2 よりも更に向上できる。

20

【0082】

特に、エレクトロクロミック装置 3 を熱成型により曲面形状に加工する場合でも剥離が更に生じ難い点で好適である。

【0083】

〈第 4 の実施の形態〉

第 4 の実施の形態では、曲面形状のエレクトロクロミック装置を例示する。なお、第 4 の実施の形態において、既に説明した実施の形態と同一構成部についての説明は省略する場合がある。

【0084】

図 4 は、第 4 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図である。図 4 を参照するに、第 4 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 4 は、曲面形状を含み、曲面形状の凹面側に樹脂材料部 20 が形成され点が、第 3 の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置 3（図 3 参照）と相違する。エレクトロクロミック装置 4 は、例えば、調光レンズ装置として使用できる。

30

【0085】

図 4 のような全体が曲面形状であるエレクトロクロミック装置 4 を作製するには、まず、樹脂材料からなる平面形状の第 1 の支持体 11 に第 1 の電極層 12 を形成し、更にその上にエレクトロクロミック層 13 及び剥離防止層 19 を順次積層した第 1 の部材を作製する。又、樹脂材料からなる平面形状の第 2 の支持体 16 に第 2 の電極層 15 及び劣化防止層 18 を順次積層した第 2 の部材を作製する。そして、第 1 の部材と第 2 の部材とを、第 1 の支持体 11 及び第 2 の支持体 16 を外側にして、電解質層 14 を介して貼り合わせて積層体を作製し、積層体の外周部を保護層 17 により封止する。その後、積層体を熱成型することにより、所望の曲面形状を形成できる。

40

【0086】

なお、「所望の曲面形状」とは、曲率を有する曲面で構成された形状であり、例えば、球状、円筒状、円錐状、各種三次元（3D）形状等が挙げられる。「所望の曲面形状」は、積層体の少なくとも一部であればよく、全部であっても構わない。

【0087】

樹脂材料部 20 は、積層体を熱成型した後に第 1 の支持体 11 の外側に形成したものである。樹脂材料部 20 の形成方法としては、熱成型後の曲面形状の部分に有する積層体を

50

所望の型にセットし、第1の支持体11と屈折率が同じ、又は屈折率が小さい樹脂材料をインジェクション成型する方法、キャスト成型する方法等が挙げられる。樹脂材料の具体例としては、エピスルフィド系樹脂、チオウレタン系樹脂、メタクリレート系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、ウレタン系樹脂等やそれらの混合物等が挙げられる。又、必要に応じて、ハードコートや密着性を改善するためのプライマーを形成してもよい。

【0088】

第1の支持体11や第2の支持体16の厚さが厚くなると熱成型が困難になるが、一方では、厚さが薄くなると第1の支持体11や第2の支持体16の追加工が困難になる。そこで、第1の支持体11や第2の支持体16を比較的薄く形成しておき、積層体を熱成型した後に、第1の支持体11の外側に樹脂材料部20を形成して第1の支持体11を厚膜化する。

10

【0089】

これにより、熱成型が困難となることを回避できると共に、追加工が容易となる。例えば、曲面形状の凹面側（第1の支持体11の外側）に樹脂材料部20を形成し、厚膜の樹脂材料部20を切削加工することにより、所望の曲面形状を形成できるので、ユーザー固有の条件に合わせたレンズ加工（度数加工等）が可能になる。すなわち、製品形状ごとに金型や部材を準備することが不要となり、多品種少量生産が容易になる。なお、樹脂材料部20は、第2の支持体16の外側に設けてもよい。或いは、第1の支持体11の外側と第2の支持体16の外側の両方に設けてもよい。

20

【0090】

本実施の形態では、第1の部材と第2の部材とを電解質層14を介して貼り合わせて積層体を作製し、その後、積層体を熱成型することで曲面形状を形成するため、コーティング膜形成の生産性に優れ、かつ大型のエレクトロクロミック装置4を提供できる。熱成型は全ての層形成後に実施することが好ましいが、第1の部材及び第2の部材を別々に熱成型してもよい。この場合も、生産性向上の効果が得られる。

【0091】

なお、エレクトロクロミック装置4の構成は第1の支持体11及び第2の支持体16を有する構成には限定されず、何れか一方の支持体のみを有する構成としてもよい。

【0092】

又、エレクトロクロミック装置4では、第1の電極層12及び第2の電極層15に導電性粒子又は導電性カーボンを含有することが好ましい。これにより、熱成型時に第1の支持体11や第2の支持体16が変形しても第1の電極層12及び第2の電極層15が分断され難くなる。更に、補助電極として、導電性酸化物層との積層構成とすることが好ましい。これにより、面内で均一なエレクトロクロミック反応（発消色）が可能となる。

30

【0093】

又、第1の電極層12及び第2の電極層15の分断を防ぐには、熱成型後の媒体曲面長さが熱成型前の媒体面長さに対して120%以下になるように成型することが好ましい。第1の電極層12及び第2の電極層15が120%よりも膨張すると、分断を生じ易いためである。特に、真空製膜で形成される透明導電性酸化物を第1の電極層12及び第2の電極層15に用いる場合は、熱成型後の媒体曲面長さが熱成型前の媒体面長さに対して103%以下になるように成型することが好ましい。なお、真空製膜で形成される透明導電性酸化物とは、例えば、ITO、IZO、SnO₂、AZO、GZO等である。

40

【0094】

このような熱成型には、第1の支持体11及び第2の支持体16の端部を固定することなく、所望の3D形状を有する凸金型と凹金型により部材を加熱成型する方法を用いることができる。加熱温度は、第1の支持体11及び第2の支持体16を構成する材料の軟化温度付近に設定できる。

【0095】

例えば、第1の支持体11及び第2の支持体16としてポリカーボネイトを用いた場合には、加熱温度は130℃～190℃の間とすることが好ましい。更に、熱成型と真空成

50

型を組み合わせてもよい。なお、真空製膜で透明導電性酸化物を形成する場合、第1の電極層12及び第2の電極層15の結晶性が低いほど好ましい。結晶性が高いと第1の電極層12及び第2の電極層15が分断され易いためである。この点では、アモルファス膜で高い導電性を示すIZO、AZOを用いることが好ましい。

【0096】

〈第5の実施の形態〉

第5の実施の形態では、第4の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置（調光レンズ装置）を用いたエレクトロクロミック調光眼鏡を例示する。なお、第5の実施の形態において、既に説明した実施の形態と同一構成部についての説明は省略する場合がある。

【0097】

10

図5は、第5の実施の形態に係るエレクトロクロミック調光眼鏡を例示する斜視図である。図5を参照するに、エレクトロクロミック調光眼鏡5は、2つのエレクトロクロミック装置4と、眼鏡フレーム52と、スイッチ53と、電源54とを有する。

【0098】

2つのエレクトロクロミック装置4は、眼鏡フレーム52に組み込まれている。眼鏡フレーム52には、スイッチ53及び電源54が設けられている。電源54は、スイッチ53を介して、所定の配線により、第1の電極層12及び第2の電極層15と電氣的に接続されている。

【0099】

スイッチ53を切り替えることにより、例えば、第1の電極層12と第2の電極層15との間にプラス電圧を印加する状態、マイナス電圧を印加する状態、電圧を印加しない状態の中から1つの状態を選択可能である。スイッチ53としては、例えば、スライドスイッチやプッシュスイッチ等の、少なくとも前述の3つの状態を切り替え可能な任意のスイッチを用いることができる。

20

【0100】

電源54としては、例えば、ボタン電池、太陽電池等の任意の直流電源を用いることができる。電源54は、第1の電極層12と第2の電極層15との間にプラスマイナス数V程度の電圧を印加可能である。

【0101】

例えば、第1の電極層12と第2の電極層15との間にプラス電圧を印加することにより、2つのエレクトロクロミック装置4が所定の色に発色する。又、第1の電極層12と第2の電極層15との間にマイナス電圧を印加することにより、2つのエレクトロクロミック装置4が消色し透明となる。

30

【0102】

但し、エレクトロクロミック装置4を構成するエレクトロクロミック層13に使用する材料の特性により、第1の電極層12と第2の電極層15との間にマイナス電圧を印加することにより発色し、プラス電圧を印加することにより消色し透明となる場合もある。なお、一度発色した後は、第1の電極層12と第2の電極層15との間に電圧を印加しなくても発色は継続する。

【0103】

40

このように、エレクトロクロミック調光眼鏡5のレンズとして、エレクトロクロミック装置4（調光レンズ装置）を利用することで、耐光性に優れ、かつ高性能なエレクトロクロミック調光眼鏡を実現できる。

【0104】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

【0105】

〈実施例1〉

実施例1では、図1に示すエレクトロクロミック装置1を作製し、更に図4に示すエレクトロクロミック装置4と同様に熱成型する例を示す。但し、樹脂材料部20は設けてい

50

ない。なお、実施例 1 で作製したエレクトロクロミック装置は、調光レンズ装置として使用できる。

【0106】

(第 1 の電極層 1 2、エレクトロクロミック層 1 3、剥離防止層 1 9 の形成)

まず、第 1 の支持体 1 1 として長軸 8 0 mm×短軸 5 5 mm、厚み 0. 5 mm の楕円ポリカーボネイト基板を準備した。そして、準備した楕円ポリカーボネイト基板上に、ITO 膜をスパッタ法により厚み約 1 0 0 nm に製膜して、第 1 の電極層 1 2 を形成した。

【0107】

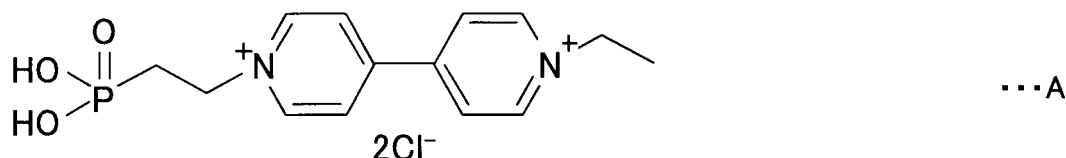
次に、この ITO 膜の表面に酸化チタンナノ粒子分散液（商品名：SP210、昭和タニウム株式会社製、平均粒子径：2 0 nm）をスピコート法により塗布し、1 2 0 °C で 1 5 分間アニール処理を行うことによって、厚み約 1. 0 μm の酸化チタン粒子膜からなるナノ構造半導体材料を形成した。

【0108】

続いて、エレクトロクロミック化合物として、下記構造式 A で表される化合物を 1. 5 質量% 含む 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法により塗布した。そして、1 2 0 °C で 1 0 分間アニール処理を行うことにより、酸化チタン粒子膜に担持（吸着）させて、エレクトロクロミック層 1 3 を形成した。

【0109】

【化 2】



続いて、エレクトロクロミック層 1 3 上に、平均一次粒径 2 0 nm の SiO₂ 微粒子分散液（シリカ固形分濃度 2 4. 8 質量%、ポリビニルアルコール 1. 2 質量%、及び水 7 4 質量%）をスピコートし、剥離防止層 1 9 を形成した。形成した剥離防止層 1 9 の厚みは約 2 μm であった。

【0110】

(第 2 の電極層 1 5、電解質層 1 4 の形成)

第 2 の支持体 1 6 として第 1 の支持体 1 1 と同形状かつ同厚膜の楕円ポリカーボネイト基板を準備した。そして、準備した楕円ポリカーボネイト基板上に、ITO 膜をスパッタ法により厚み約 1 0 0 nm に製膜して、第 2 の電極層 1 5 を形成した。

【0111】

続いて、剥離防止層 1 9 の表面に、ポリエチレンジアクリレートと、光開始剤（IRG 1 8 4、BASF 社製）と、電解質（1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩）とを質量比（1 0 0 : 5 : 4 0）で混合した溶液を塗布した。そして、第 2 の支持体 1 6 の第 2 の電極層 1 5 側の面と貼り合わせ、UV 硬化させて固体の電解質層 1 4 を形成した。

【0112】

(保護層 1 7 の形成)

次に、第 1 の支持体 1 1 から第 2 の支持体 1 6 に至る各層の側面部に、紫外線硬化接着剤（商品名：KARAYAD R 6 0 4 日本化薬社製）を滴下した。そして、紫外線照射により硬化させることで保護層 1 7 を約 3 μm の厚みに形成し、エレクトロクロミック装置 2 を作製した。

【0113】

(熱成型)

作製したエレクトロクロミック装置 2 を曲率約 90 mm の凸金型と凹金型に 135℃で加熱しながら挟み込むことで 3D 球面を有するエレクトロクロミック装置を作製した。このときの凸球面長軸の長さは 81 mm であった。以上により、実施例 1 のエレクトロクロミック装置が完成した。

【0114】

〈実施例 2〉

実施例 2 では、図 2 に示すエレクトロクロミック装置 2 を作製する例を示す。但し、樹脂材料部 20 は設けていない。なお、実施例 2 で作製したエレクトロクロミック装置は、調光レンズ装置として使用できる。

【0115】

ここでは、第 2 の電極層 15 の ITO 膜の表面に ATO 粒子分散液（ATO 平均粒子径：20 nm/2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールの 6 wt% 溶液にウレタン系結着材 HW140SF（DIC 社製）を 6 wt% 添加した分散液）をスピコート法により塗布し、120℃で 15 分間アニール処理を行うことによって、厚み約 1.0 μm の ATO 粒子膜からなる劣化防止層 18 を形成した。これ以外は実施例 1 と同様にして、エレクトロクロミック装置を形成した。

【0116】

〈実施例 3〉

実施例 3 では、図 4 に示すエレクトロクロミック装置 4 を作製する例を示す。但し、樹脂材料部 20 は設けていない。なお、実施例 4 で作製したエレクトロクロミック装置は、調光レンズ装置として使用できる。

【0117】

ここでは、劣化防止層 18 上にも平均一次粒径 20 nm の SiO₂ 微粒子分散液（シリカ固形分濃度 24.8 質量%、ポリビニルアルコール 1.2 質量%、及び水 74 質量%）をスピコートし、第 2 の剥離防止層 29 を形成した。これ以外は実施例 2 と同様にして、エレクトロクロミック装置を形成した。

【0118】

〈比較例〉

比較例に係るエレクトロクロミック装置は、剥離防止層 19 を形成しない点を除いて、実施例 1 と同様の方法で作製した。

【0119】

〈発消色駆動〉

各エレクトロクロミック装置の発消色を確認した。具体的には、第 1 の支持体 11 の端部及び第 2 の支持体 16 の端部の一部を剥離し、第 1 の電極層 12 のコンタクト部及び第 2 の電極層 15 のコンタクト部を形成した。そして、第 1 の電極層 12 と第 2 の電極層 15 との間に、第 1 の電極層 12 がマイナス極となるように -3.5 V の電圧を 3 秒間印加した。

【0120】

その結果、実施例 1 及び 2 に係るエレクトロクロミック装置が上記構造式 A のエレクトロクロミック化合物に由来するマゼンタ色に発色することが確認された。このとき実施例 1 に係るエレクトロクロミック装置は部分的に剥離しており、一部領域では発色が確認できなかった。

【0121】

更に、第 1 の電極層 12 と第 2 の電極層 15 の引き出し部分との間に、+3.5 V の電圧を 2 秒間印加させたところ、エレクトロクロミック色素が消色し、エレクトロクロミック装置が透明になることが確認された。

【0122】

これに対して、比較例に係るエレクトロクロミック装置では、熱成型により全体に剥離が起これ、エレクトロクロミック装置の内部に隙間が生じていた。このため、実施例 1 及び 2 に係るエレクトロクロミック装置と同様に発消色駆動を行ったところ、発消色の確認

ができなかった。

【0123】

<<剥離試験>>

各エレクトロクロミック装置の密着性を90度剥離試験によって確認した。第1の支持体11の端部の一部を剥離し、端部をエレクトロクロミック装置の面に対して垂直方向（90度の角度）に引っ張り剥離させた。そのときの剥離強度を測定したところ、比較例に係るエレクトロクロミック装置の剥離強度と比較して、実施例1に係るエレクトロクロミック装置では2倍、実施例2に係るエレクトロクロミック装置では5倍、実施例3に係るエレクトロクロミック装置では10倍の剥離強度を示すことが確認された。

【0124】

このように、実施例1では、部分的な剥離や部分的な発色不良が確認されたものの、剥離防止層を設けることにより、剥離防止層を設けない場合（比較例）と比べて、剥離強度が向上することが確認された。特に、電解質層の上下両側に剥離防止層を設けた実施例3では、剥離強度が大幅に向上することが確認された。

【0125】

以上、好ましい実施の形態及び実施例について詳説したが、上述した実施の形態及び実施例に制限されることはなく、特許請求の範囲に記載された範囲を逸脱することなく、上述した実施の形態及び実施例に種々の変形及び置換を加えることができる。

【符号の説明】

【0126】

- 1、2、3、4 エレクトロクロミック装置
- 5 エレクトロクロミック調光眼鏡
- 11 第1の支持体
- 12 第1の電極層
- 13 エレクトロクロミック層
- 14 電解質層
- 15 第2の電極層
- 16 第2の支持体
- 17 保護層
- 18 劣化防止層
- 19 剥離防止層
- 20 樹脂材料部
- 29 第2の剥離防止層
- 52 眼鏡フレーム
- 53 スイッチ
- 54 電源

【先行技術文献】

【特許文献】

【0127】

【特許文献1】特許第4105537号

10

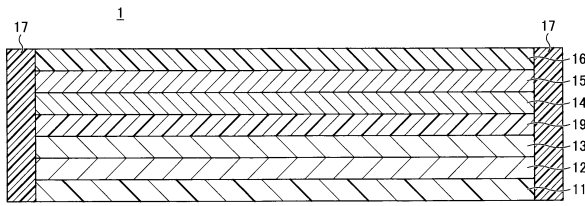
20

30

40

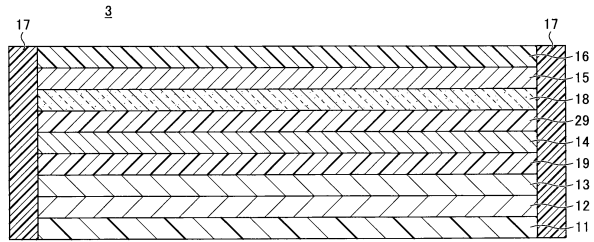
【図 1】

第1の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図



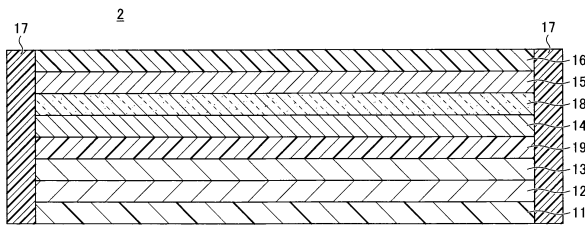
【図 3】

第3の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図



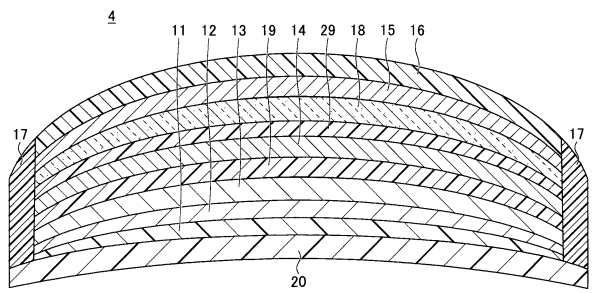
【図 2】

第2の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図



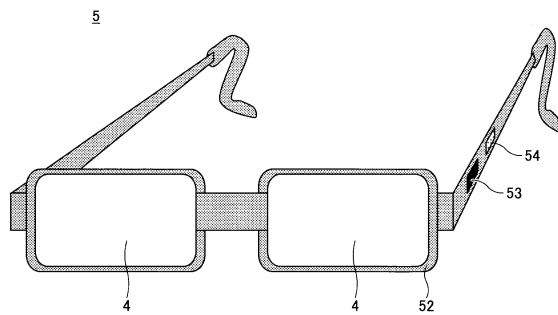
【図 4】

第4の実施の形態に係るエレクトロクロミック装置を例示する断面図



【図 5】

第5の実施の形態に係るエレクトロクロミック調光眼鏡を例示する斜視図



フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 弘司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 金 碩燦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 片野 泰男
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 臼井 祐馬
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 鈴木 俊光

- (56)参考文献 特開2007-163865 (JP, A)
中国特許出願公開第102176102 (CN, A)
特開2015-028580 (JP, A)
特開2015-014743 (JP, A)
特開2014-112183 (JP, A)
特表2009-545015 (JP, A)
特開2014-077950 (JP, A)
特開2012-141584 (JP, A)
特開2011-191482 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/15 — 1/163