

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6900202号
(P6900202)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 471/04 (2006.01)

G O 2 F 1/15 (2019.01)

C O 9 B 57/00 (2006.01)

C O 7 F 9/58 (2006.01)

C O 9 K 9/02 (2006.01)

C O 7 D 471/04 1 1 2 Z

G O 2 F 1/15

G O 2 F 1/15 5 0 2

G O 2 F 1/15 5 0 4

G O 2 F 1/15 5 0 8

請求項の数 17 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-29313 (P2017-29313)
 (22) 出願日 平成29年2月20日 (2017.2.20)
 (65) 公開番号 特開2017-165708 (P2017-165708A)
 (43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)
 審査請求日 令和2年2月6日 (2020.2.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-47059 (P2016-47059)
 (32) 優先日 平成28年3月10日 (2016.3.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-47058 (P2016-47058)
 (32) 優先日 平成28年3月10日 (2016.3.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 井川 悟史
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 山本 潤
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

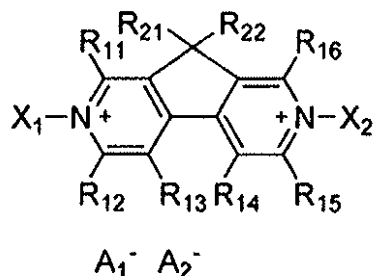
(54) 【発明の名称】 有機化合物、エレクトロクロミック素子、エレクトロクロミック装置、光学フィルタ、撮像装置、レンズユニット及び窓材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表わされることを特徴とする有機化合物。

【化1】



(1)

一般式(1)において、X₁およびX₂は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラールキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

R₁₁からR₁₆は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有

していてもよい複素環基、ハロゲン原子からそれぞれ独立に選ばれる。 R_{21} および R_2 は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基のからそれぞれ独立に選ばれる。 A_1^- および A_2^- は、それぞれ独立に一価のアニオンを表す。

【請求項 2】

前記 R_{11} から R_{16} がいずれも水素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機化合物。

【請求項 3】

前記 A_1^- および前記 A_2^- は、同一のアニオンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機化合物。

10

【請求項 4】

一对の電極と、前記一对の電極の間に配置されているエレクトロクロミック層を有するエレクトロクロミック素子であって、

前記エレクトロクロミック層は、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の有機化合物を有する

ことを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項 5】

前記エレクトロクロミック層は、前記有機化合物とは別種の有機化合物を有することを特徴とする請求項 4 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 6】

前記別種の有機化合物は、フェナジン化合物、フェロセン、メタロセン化合物、フェニレンジアミン化合物、ピラゾリン化合物のいずれかである

ことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のエレクトロクロミック素子。

20

【請求項 7】

前記エレクトロクロミック層は、

450 nm 以上 650 nm 以下の波長域で (1) 式を満たすことを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。

$$0.6 < f_2(m) / f_1(m) < 1.4 \quad (1)$$

ただし、

$f_1(m)$: 450 nm 以上 650 nm 以下の波長 m における、環境温度 0 で着色状態の前記エレクトロクロミック層の吸光度を、一般式 (1) で表されるビピリジン誘導体がラジカル吸収を示す波長における吸光度で規格化した値。

30

$f_2(m)$: 450 nm 以上 650 nm 以下の波長 m における、環境温度 80 で着色状態の前記エレクトロクロミック層の吸光度を、一般式 (1) で表されるビピリジン誘導体がラジカル吸収を示す波長における吸光度で規格化した値。

【請求項 8】

前記エレクトロクロミック層は、前記有機化合物とは別種のビピリジン誘導体を含むことを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 9】

前記エレクトロクロミック層は、電解質と前記有機化合物とが溶解している液体を有することを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。

40

【請求項 10】

請求項 4 乃至 9 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子と、

前記エレクトロクロミック素子を駆動する駆動手段と、を有する

ことを特徴とするエレクトロクロミック装置。

【請求項 11】

前記駆動手段は、前記エレクトロクロミック素子の透過率をパルス幅変調で制御する手段であることを特徴とする請求項 10 に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 12】

請求項 4 乃至 9 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子と、

50

前記エレクトロクロミック素子に接続されている能動素子と、を有することを特徴とする光学フィルタ。

【請求項 1 3】

前記能動素子は、前記エレクトロクロミック素子を駆動し、前記エレクトロクロミック素子を通過する光の光量を調整することを特徴とする請求項 1 2 に記載の光学フィルタ。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の光学フィルタと、

複数のレンズを有する撮像光学系と、を有することを特徴とするレンズユニット。

【請求項 1 5】

複数のレンズを有する撮像光学系と、

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の光学フィルタと、前記光学フィルタを透過した光を受光する受光素子と、を有することを特徴とする撮像装置。

【請求項 1 6】

複数のレンズを有する撮像光学系を取り付け可能な撮像装置であって、

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の光学フィルタと、

前記光学フィルタを透過した光を受光する受光素子と、を有することを特徴とする撮像装置。

【請求項 1 7】

一对の基板と、

前記一对の基板の間に配置されている請求項 4 乃至 9 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子と、

前記エレクトロクロミック素子に接続されている能動素子と、を有し、

前記エレクトロクロミック素子により前記一对の基板を透過する光の光量を調整することを特徴とする窓材。

【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性の有機化合物、エレクトロクロミック素子、エレクトロクロミック装置、光学フィルタ、撮像装置、レンズユニット及び窓材に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミック現象（EC 現象）とは、電圧を加えた時に生ずる可逆的な電気化学反応（酸化還元反応）の誘起により、材料の光吸収域が変化し、材料が着色又は消色する現象をいう。このような EC 現象を利用する電気化学的着色 / 消色素子をエレクトロクロミック素子（EC 素子）と称し、光透過率を変化させる調光素子として応用が期待されている。エレクトロクロミック現象を発現するエレクトロクロミック性（EC 性）の低分子系有機材料を溶液状態で着色 / 消色する有機 EC 素子は、着色状態において十分なコントラスト比が得られる一方で、消色状態の透過率が高いなどの利点が知られている。

【0003】

特許文献 1 には、アノード EC 材料としてフェナジン系誘導体を用い、カソード EC 材料としてピオロゲン誘導体等のビピリジン誘導体を用いることが記載されている。また、特許文献 1 には、EC 性を有するビピリジン誘導体の構造例が記載されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、還元状態で着色するピリジン誘導体の有機化合物が記載されている。シアン、マゼンタ、黄色に着色するエレクトロクロミック素子が記載されている。

【0005】

特許文献 3 には、還元状態で着色する種々のピオロゲン誘導体を有するエレクトロクロミック素子が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】米国特許第 5 2 9 4 3 7 6 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 1 1 / 0 4 6 2 2 2 号公報

【特許文献 3】特表 2 0 0 1 - 5 1 9 9 2 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

これら E C 素子を、例えば、フルカラーディスプレイやカラーフィルター等に応用することを考えた場合、使用時の環境によって、光の吸収の波長選択性（吸収スペクトルの形状）が大きく変化しないことが求められる。しかしながら、ピピリジン誘導体のようなピ

10

ピリジン構造を有するエレクトロクロミック素子において、駆動環境温度に応じて、ピピリジン誘導体の吸収スペクトルが変化してしまい、E C 素子の吸収スペクトルが変化してしまうことがあった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上述の課題を鑑みてなされたものであり、環境温度の違いによる着色時の吸収スペクトルの変化を従来よりも低減できる E C 性の有機化合物または E C 素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

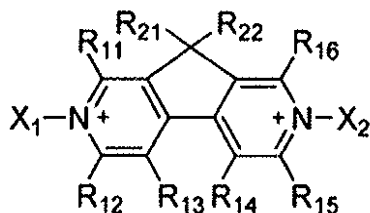
【 0 0 0 9 】

本発明の一側面としての有機化合物は、下記一般式（ 1 ）で表わされることを特徴とする。

20

【 0 0 1 0 】

【化 1】



30

(1)

一般式（ 1 ）において、X₁ および X₂ は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 1 1 】

R₁₁ から R₁₆ は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基、ハロゲン原子からそれぞれ独立に選ばれる。R₂₁ および R₂₂ は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基のからそれぞれ独立に選ばれる。A₁⁻ および A₂⁻ は、それぞれ独立に一価のアニオンを表す。

40

【 0 0 1 2 】

また、本発明の別の一側面としてのエレクトロクロミック素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置されており、アノード性化合物及びカソード性化合物を含むエレクトロクロミック層と、を有し、前記エレクトロクロミック層は、ピピリジン誘導体を含み、450 nm 以上 650 nm 以下の波長域で（ 1 ）式を満たすことを特徴とする。

$$0.6 < f_2(m) / f_1(m) < 1.4 \quad (1)$$

50

【 0 0 1 3 】

ただし、

f 1 (m) : 4 5 0 n m 以上 6 5 0 n m 以下の波長 m における、環境温度 0 で着色状態の前記エレクトロクロミック層の吸光度を、前記ピピリジン誘導体がラジカル吸収を示す波長における吸光度で規格化した値。

f 2 (m) : 4 5 0 n m 以上 6 5 0 n m 以下の波長 m における、環境温度 8 0 で着色状態の前記エレクトロクロミック層の吸光度を、前記ピピリジン誘導体がラジカル吸収を示す波長における吸光度で規格化した値。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

10

本発明の一側面としての有機化合物またはエレクトロクロミック素子によれば、環境温度の違いによる着色時の吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 第一の実施形態のエレクトロクロミック素子の構成を説明する模式図。

【 図 2 】 第二の実施形態のエレクトロクロミック装置の構成を説明する模式図。

【 図 3 】 実施例 1 7 及び比較例 2 のエレクトロクロミック素子の各環境温度でのスペクトルを示す図。

【 図 4 】 第四の実施形態の撮像装置の構成の一例を説明する模式図。

【 図 5 】 第五の実施形態の窓材の構成の一例を説明する模式図。

20

【 図 6 】 実施例 1 8 のエレクトロクロミック素子の各環境温度での吸収スペクトルを示す図。

【 図 7 】 実施例 1 7 、 1 8 のエレクトロクロミック素子の吸光度比の関係を示す図。

【 図 8 】 比較例 2 のエレクトロクロミック素子の吸光度比の関係を示す図。

【 図 9 】 実施例 1 9 のエレクトロクロミック素子の吸光度比の関係を示す図。

【 図 1 0 】 例示化合物 A - 7 の着色状態及び消色状態のそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

【 図 1 1 】 例示化合物 A - 7 の着色状態における 0 と 8 0 とのそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

【 図 1 2 】 比較化合物 1 の着色状態における 0 と 8 0 とのそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

30

【 図 1 3 】 例示化合物 A - 1 5 の着色状態及び消色状態のそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

【 図 1 4 】 例示化合物 A - 1 9 の着色状態及び消色状態のそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

【 図 1 5 】 例示化合物 A - 4 0 の着色状態における 0 と 8 0 とのそれぞれの紫外可視吸収スペクトルを示す図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

一般に、エレクトロクロミック素子（以下、「EC素子」と呼ぶ）は、EC素子を有する装置からの発熱、使用する季節や地域等によって、環境温度が変化しても吸収スペクトルは一定であることが好ましい。

40

【 0 0 1 7 】

バイオゲン誘導体等のピピリジン誘導体をカソードEC材料として用いる場合、ピピリジン誘導体の吸収が変化する原因の1つは、電極反応で生成したピピリジン誘導体のラジカル種同士が会合して2量体（会合体）を形成してしまうことであると考えられる。すなわち、ピピリジン誘導体において、単量体と会合体との存在比が、環境温度で変化することがあった。ラジカル種の会合体は、ラジカル種の単量体と電子状態が異なるため、吸収スペクトルが異なる。そのため、単量体と会合体との存在比が環境温度に応じて変化すると、EC素子の吸収スペクトルが変化してしまう。

50

【0018】

このような課題に対し、以降の実施形態では、環境温度が変化しても、吸収スペクトルの変化が小さいEC化合物及びEC素子を提供するものである。その結果、環境温度が変化しても、吸収スペクトルの変化を低減した状態で階調制御が可能なEC素子、それを用いたEC装置光学フィルタ、撮像装置、レンズユニット及び窓材を提供することが可能となる。

【0019】

(第一の実施形態)

[EC素子]

図1は、本実施形態のエレクトロクロミック素子1(以下、「EC素子1」と呼ぶ。)の構成の一例を示す模式図である。本実施形態のEC素子1は、基板2、6と、一对の電極3、5と、エレクトロクロミック層7(以下、「EC層7」と称す)と、を有する。

10

【0020】

一对の電極3、5は、一对の基板2、6の間に配置されている。電極3、5としての電極膜を形成した一对の基板2、6を、電極3、5面が対向するようスペーサ4を介して貼り合わせる。EC素子1は、一对の電極3、5とスペーサ4で形成された空隙内にEC層7が配置されている。なお、本実施形態のEC素子1は、基板2、6と電極3、5と、スペーサ4と、EC層7とを有しているが、EC素子は一对の電極と、一对の電極間に配置されているEC層とを有していればよく、基板及びスペーサを有していなくてもよい。

【0021】

20

スペーサ4は、一对の電極3、5の間に配置されており、EC性の有機化合物を有する溶液を含むEC層7を収容するための空間を与えるものである。スペーサ4の材料としては、具体的には、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム、エポキシ樹脂等を用いることができる。このスペーサ4により、電極3、5間距離を保持することが可能である。

【0022】

EC素子1は、一对の電極3、5とスペーサ4とによって形成される液体注入口(不図示)を有していてもよい。液体注入口からEC性有機化合物を有する組成物を封入したのちに、封止部材により注入口を覆い、さらに接着剤等で密閉することで素子とすることができる。封止部材は、接着剤とEC性を有する有機化合物が接触しないように隔離する役割も担っている。封止部材の形状は、特に限定されないが、楔形等の先細り形状が好ましい。

30

【0023】

本実施形態に係るEC素子1の形成方法は特に限定されない。例えば、EC素子1の形成方法は、一对の電極3、5としての電極基板の間に設けた間隙に、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって予め調製したEC性有機化合物を含有する液体を注入してEC層7とする方法を用いることができる。

【0024】

EC層7は、1種以上のアノードEC材料と1種以上のカソードEC材料とを含む。電極3、5の間に電圧を印加することで、EC材料は電気化学的反応を起こす。なお、本実施形態のEC素子1は、EC層7が、1種以上のアノードEC材料と1種以上のカソードEC材料とを含む相補型のEC素子である。相互型のEC素子としては、1種以上のアノードEC材料と1種以上のカソードEC材料とをEC層に含む構成に限らず、アノード材料とカソード材料との電子の授受が行なわれる構成であればよい。例えば、1種以上のカソードEC材料とEC性を有さないアノード材料とを含む構成、又は1種以上のアノードEC材料とEC性を有さないカソード材料とを含む構成も、相補型のEC素子に含まれる。

40

【0025】

一般に有機EC材料は、電圧が印加されていない状態で中性状態を取り、可視光領域に吸収を持たない。このような消色状態において、有機EC素子は高い光透過率を示す。両

50

電極間に電圧を印加すると有機EC材料中で電気化学反応が起き、中性状態から酸化状態（カチオン）あるいは還元状態（アニオン）となる。有機EC材料は、カチオンあるいはアニオンの状態で可視光領域に吸収を有すようになり、着色する。このような着色状態において、有機EC素子は低い光透過率を示す。また、ピオロゲン誘導体のように、初期状態で透明なジカチオン構造を形成し、一電子還元でラジカル種を形成して着色する材料も使用される。

【0026】

以下では、EC素子1の光透過率をEC素子1の吸光度に置き換えて議論する。透過率と吸光度は、 $-\text{LOG}(\text{透過率}) = (\text{吸光度})$ の関係を有し、透過率が1/2になる毎に吸光度は約0.3ずつ増大する。

10

【0027】

基板

EC素子1を調光素子に用いる場合、光学系への影響を小さくするために、消色状態では高い透過率を保つことが好ましい。そのため、基板2、6は、可視光を十分に透過させる透明基板であることが好ましく、一般的にはガラス材が用いられ、Corning #7059やBK-7等の光学ガラス基板を好適に使用することができる。また、プラスチックやセラミック等の材料であっても十分な透明性があれば適宜使用が可能である。なお、本実施形態において透明とは、可視光の透過率が90%以上の透過率であることを示す。

【0028】

基板2、6は、剛性で歪みを生じることが少ない材料が好ましい。また、基板2、6は、基板として可撓性が少ないことがより好ましい。基板2、6の厚みは、一般に、数十μmから数mmである。

20

【0029】

電極

EC素子1を調光素子に用いる場合、光学系への影響を小さくするために消色状態では高い透過率を保つことが好ましい。そのため、一对の電極3、5は、可視光を十分に透過させる透明電極であることが好ましく、可視光領域における高い光透過性とともにより高い導電性を有した材料を用いて構成することがより好ましい。電極3、5の材料には、例えば、酸化インジウムスズ合金（ITO）、酸化スズ（NESA）、酸化インジウム亜鉛（IZO（登録商標））、酸化銀、酸化バナジウム、酸化モリブデン、金、銀、白金、銅、インジウム、クロムなどの金属や金属酸化物、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン系材料、カーボンブラック、グラフェン、グラファイト、グラッシーカーボン等の炭素材料などを挙げることができる。

30

【0030】

また、電極3、5は、ドーピング処理などで導電率を向上させた導電性ポリマー（例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体（PEDOT:PSS）など）も好適に用いられる。本実施形態のEC素子1においては、消色状態で高い透過率を有することが好ましいため、例えば、ITO、IZO、NESA、PEDOT:PSS、グラフェンなどが特に好ましく用いられる。これらはバルク状、微粒子状など様々な形態で使用できる。

40

【0031】

なお、これらの材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。また、本実施形態では、一对の電極3、5の両方を透明電極としたが、これに限らず、一对の電極3、5の一方のみを透明電極にするなど、用途に応じて適宜材料を選べばよい。

【0032】

EC層

EC層7は、電解質と有機EC材料と溶媒とを含み、電解質と低分子系有機材料等の有機EC材料とを溶媒に溶解したものであることが好ましい。

【0033】

50

EC層7に含まれる溶媒としては、電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、特に極性を有するものが好ましい。具体的には水の他、例えば、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジオキソラン等の有機極性溶媒が挙げられる。

【0034】

電解質としては、イオン解離性の塩で、良好な溶解性を示し、有機EC材料の着色を確保できる程度に電子供与性を有するカチオンあるいはアニオンを含む塩であれば特に限定されない。各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩などがあげられ、具体的には LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaSCN 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KSCN 、 KCl 等の Li 、 Na 、 K のアルカリ金属塩等や、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩及び環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。アニオン種として、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、など一般的に知られる構造が用いられる。また、イオン液体を用いてもよい。これらの電解質材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0035】

EC層7は、液体又はゲルであることが好ましい。EC層7は、好適には溶液状態として用いられるが、ゲル状で用いることも可能である。EC層7をゲル状態とするには、電解質と有機EC材料とを含む溶液にさらにポリマーなどのゲル化剤を含有させる方法、又は透明かつ柔軟な網目構造を有した構造体（例えばスポンジ状のもの）に、電解質と有機EC材料とを含む溶液を担持させる方法等がある。

【0036】

電解質と有機EC材料とを含む溶液にゲル化剤を添加する場合、ゲル化剤は、特に限定されない。例えば、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、ナフィオン（登録商標）などが挙げられる。このようにEC層7として粘稠もしくはゲル状としたもの等を用いることができる。

【0037】

有機EC材料は、溶媒に対して溶解性を有し、電気化学的な反応で着色と消色を表現できるものである。有機EC材料としては、後述の一般式(1)～(5)で表される有機化合物に加え、公知の酸化/還元着色性有機EC材料を使用することができる。また、複数の材料を併用することも可能である。すなわち、本実施形態に係るEC素子1は、複数種類のEC材料を有してよい。

【0038】

有機EC材料としては、還元反応で着色を示す1種類のカソード性の材料を用いても良く、複数種類のカソード性の材料をカソード性材料として用いても良い。また、酸化反応で着色を示す1種類のアノード性の材料を用いても良く、複数種類のアノード性の材料をアノード性材料として用いても良い。また、有機EC材料として、アノード性の材料とカソード性の材料を単材料同士あるいは複材料同士で組み合わせて用いても良い。なお、ここで記載する複数種類とは化学構造が異なる材料が複数種類という意味であり、「種類が異なる」とは化学構造が異なるという意味である。本実施形態のEC素子1は、1種類又は複数種類のカソード性の材料を含む。なお、上述したように、1種類又は複数種類のアノード性材料を含んでもよい。

【0039】

EC性の有機化合物は、他の色の着色材料と組み合わせることによって、EC素子として所望の色を発色することができる。着色時における別種の有機化合物は、400nm以上800nm以下の範囲に吸収波長を有することが好ましく、より好ましくは、420nm以上700nm以下に吸収波長を有することである。本実施形態のEC材料と他のEC材料を複数組み合わせることによって、可視領域を全て吸収し、黒色着色するEC素子を作製することもできる。

【0040】

なお、アノード性EC化合物とは、電子を失うと着色する化合物であり、カソード性EC化合物とは電子を受け取ると着色する化合物である。

【0041】

有機EC材料の具体例としては、例えば、ピオロゲン誘導体を含むピピリジン誘導体、スチリル誘導体、フルオラン誘導体、シアニン誘導体、アントラキノン誘導体、芳香族アミン誘導体等の有機色素、金属-ピピリジル錯体、金属-フタロシアニン錯体等の有機金属錯体等を使用できる。なお、ピオロゲン誘導体等のピピリジン誘導体は、対イオンを伴う安定なジカチオン状態で消色していて、一電子還元反応でカチオン状態になると着色するカソード性の材料として用いることができる。

【0042】

酸化状態で着色するアノード性のEC材料としては、チオフェン誘導体、フェロセン、テトラ-*t*-ブチルフェロセン、チタノセンなどのメタロセン誘導体、5,10-ジヒドロ-5,10-ジメチルフェナジン、5,10-ジヒドロ-5,10-ジエチルフェナジンなどのフェナジン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体など芳香族アミン誘導体、ピロール誘導体、N,N',N,N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンなどのフェニレンジアミン誘導体、及び1-フェニル-2-ピラゾリンなどのピラゾリン誘導体等が挙げられる。ただし、本実施形態のEC素子1に用いるアノード性EC材料はこれらに限定されるものではない。

【0043】

還元状態で着色するカソード性のEC材料としては、ピオロゲン誘導体を含むピピリジン誘導体、アントラキノン誘導体、フェロセニウム塩系化合物、スチリル誘導体などが挙げられる。これらのうち、EC素子1は、カソード性のEC材料として、ピピリジン誘導体を有することが好ましい。

【0044】

還元状態で着色する化合物の具体例としては、N,N'-ジヘブチルピピリジニウムジパークロレート、N,N'-ジヘブチルピピリジニウムジテトラフルオロボレート、N,N'-ジヘブチルピピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N,N'-ジエチルピピリジニウムジパークロレート、N,N'-ジエチルピピリジニウムジテトラフルオロボレート、N,N'-ジエチルピピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N,N'-ジベンジルピピリジニウムジパークロレート、N,N'-ジベンジルピピリジニウムジテトラフルオロボレート、N,N'-ジベンジルピピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N,N'-ジフェニルピピリジニウムジパークロレート、N,N'-ジフェニルピピリジニウムジテトラフルオロボレート、N,N'-ジフェニルピピリジニウムジヘキサフルオロホスフェートなどのピオロゲン化合物、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノンなどのアントラキノン化合物、フェロセニウムテトラフルオロボレート、フェロセニウムヘキサフルオロホスフェートなどのフェロセニウム塩化合物、スチリル化合物などが挙げられる。

【0045】

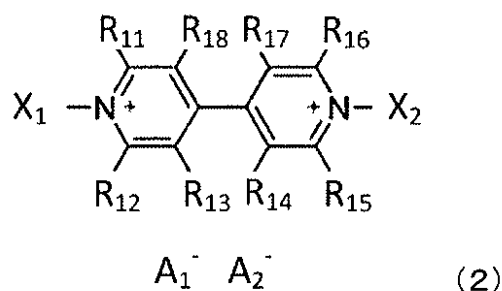
EC層7に含まれる化合物は、公知の方法により抽出し、分析することで、EC素子に含まれていることを確認することができる。例えば、クロマトグラフィーにより抽出し、NMRで分析することが挙げられる。また、エレクトロクロミック層が固体である場合は、TOF-SIMSなどにより、分析することができる。

【0046】

ここからは、環境温度の違いによる吸収スペクトルの変化を低減できるEC性の有機化合物について説明する。環境温度の違いによる吸収スペクトルの変化を低減できるEC性の有機化合物は、下記の一般式(2)で一般化されて表される構造を有することが好ましい。下記の一般式(2)で表される有機化合物は、ピピリジン誘導体の1つであるピオロゲン誘導体である。

【0047】

【化2】



10

一般式(2)において、 R_{11} から R_{18} は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基、ハロゲン原子、 $P(O)R_{23}$ からそれぞれ独立に選ばれる。 R_{11} から R_{18} は、置換基同士で縮合環を形成してもよく、ただし、 R_{11} と R_{18} 又は R_{17} と R_{18} のどちらか一方は、置換基同士で縮合環を形成しており、 R_{18} が $P(O)R_{23}$ の場合は R_{17} と結合して縮合環を形成している。 R_{23} は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

20

【0048】

X_1 及び X_2 は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。 A_1^- 及び A_2^- は、それぞれ独立に一価のアニオンを表す。

【0049】

R_{11} から R_{18} および X_1 及び X_2 で表されるアルキル基は、炭素原子数1以上8以下が好ましく、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。また、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子、エステル基、シアノ基に置き換わってもよい。ハロゲン原子に置き換わる場合は、フッ素原子が好ましい。また、アルキル基が有する炭素原子が、エステル基、シアノ基に置き換わってもよい。

30

【0050】

アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。また、アルキル基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基、カルボキシルエステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。さらに、有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

40

【0051】

R_{11} から R_{18} で表されるアルコキシ基は、炭素原子数1以上8以下が好ましく、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、ターシャリーブチルオキシ基、オクチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基等が挙げられる。また、アルコキシ基が有する水素原子がハロゲン原子に置き換わってもよい。ハロゲン原子に置き換わる場合は、フッ素原子が好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

R_{11} から R_{18} 、 X_1 及び X_2 、 R_{23} で表されるアリール基は、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

アリール基がアルキル基またはアルコキシ基の置換基を有する場合、アルキル基またはアルコキシ基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基及びカルボキシルエステル基、スルホン酸基スルホン酸エステル基、ホスホン酸基及びホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。さらに、アラルキル基の置換基であるアルキル基またはアルコキシ基の末端が有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

10

【 0 0 5 4 】

アリール基が置換基を有する場合は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基の少なくともいずれかを有してよい。

【 0 0 5 5 】

R_{11} から R_{18} で表される置換基を有していてもよい複素環基は、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 6 】

複素環基が置換基を有する場合は、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基の少なくともいずれかを有してよい。

【 0 0 5 7 】

R_{11} から R_{18} で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

X_1 及び X_2 で表されるアラルキル基は、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アラルキル基は、置換基を有していてもよく、具体的には、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基を有してよい。

30

【 0 0 5 9 】

アラルキル基がアルキル基またはアルコキシ基の置換基を有する場合、アルキル基またはアルコキシ基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基及びカルボキシルエステル基、スルホン酸基スルホン酸エステル基、ホスホン酸基及びホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。さらに、アラルキル基の置換基であるアルキル基またはアルコキシ基の末端が有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

40

【 0 0 6 0 】

A_1^- 及び A_2^- は、同じでも異なってもよく、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ などの陰イオンや、 Br^- 、 Cl^- 、 I^- などのハロゲン陰イオンから選ばれる。好ましくは PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ のいずれかである。また、より好ましくは A_1^- と A_2^- が同一のアニオンである。

【 0 0 6 1 】

本実施形態に係る有機化合物は、一般式 (2) で表わされる構造であるため、溶媒に溶解させた場合、高い透明性を有する化合物である。

【 0 0 6 2 】

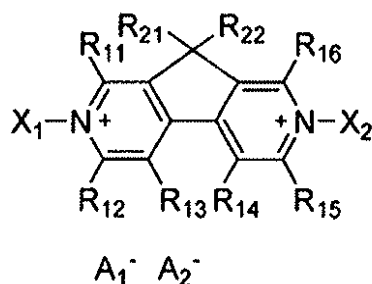
一般式 (2) で表される有機化合物は、例えば、一般式 (1) で表される有機化合物を

50

含む。一般式(1)で表される有機化合物は、一般式(2)において、 R_{17} と R_{18} とが置換基同士で縮合環を形成している有機化合物である。

【0063】

【化3】



(1)

【0064】

ここで、一般式(1)において、一般式(2)と同じ置換基には、同じ符号を付している。一般式(1)において、 R_{21} 及び R_{22} は、水素原子、または、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。

【0065】

X_1 、 X_2 、 R_{11} から R_{16} 、 R_{21} および R_{22} で表されるアルキル基のそれぞれは、炭素原子数1以上8以下が好ましく、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。また、アルキル基が有する水素原子が、ハロゲン原子、エステル基、シアノ基に置き換わってもよい。ハロゲン原子に置き換わる場合は、フッ素原子が好ましい。また、アルキル基が有する炭素原子が、エステル基、シアノ基に置き換わってもよい。

【0066】

アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

【0067】

また、アルキル基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基及びカルボキシルエステル基、スルホン酸基スルホン酸エステル基、ホスホン酸基及びホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

【0068】

さらに、有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

【0069】

X_1 、 X_2 、 R_{11} から R_{16} 、 R_{21} および R_{22} で表される置換基を有していてもよいアリール基は、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。

【0070】

アリール基が置換基を有する場合は、ハロゲン原子、炭素原子数1以上8以下のアルキル基、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ基の少なくともいずれかを有してよい。アリール基がアルキル基またはアルコキシ基の置換基を有する場合、アルキル基またはアルコキシ基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基及びカルボキシルエステル基、スルホン酸基スルホン酸エステル基、ホスホン酸基及びホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。さらに、アラルキル基の置換基である

10

20

30

40

50

アルキル基またはアルコキシ基の末端が有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

【0071】

X_1 、 X_2 、 R_{21} 及び R_{22} で表される置換基を有していてもよいアラルキル基は、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アラルキル基は、置換基を有していてもよく、具体的には、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基を有してよい。

【0072】

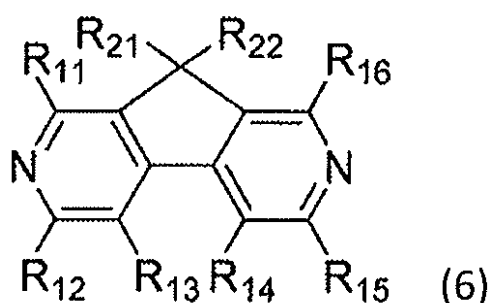
アラルキル基がアルキル基またはアルコキシ基の置換基を有する場合、アルキル基またはアルコキシ基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基またはその酸エステル基を有していてもよい。吸着基またはその酸エステル基の具体例としては、カルボキシル基及びカルボキシルエステル基、スルホン酸基スルホン酸エステル基、ホスホン酸基及びホスホン酸エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。さらに、アラルキル基の置換基であるアルキル基またはアルコキシ基の末端が有機溶媒への溶解性を向上するため、アルキル基の末端がピリジニウム、キノリニウム等のイオン性基を有していてもよい。

【0073】

一般式 (1) で表される有機化合物を製造する方法については特に制限はないが、例えば、以下に示す方法によって製造することができる。一般式 (1) で表わされる化合物は、 X_1 、 X_2 がアルキル基又はアラルキル基の場合、一般式 (6) で表わされる有機化合物とハロゲン化物を所定の溶媒中で反応させた後、所望のアニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させて得ることができる。 X_1 、 X_2 がアリール基の場合、まず、2, 4 - ジニトロフェニルハライドと反応し、2, 4 - ジニトロフェニル - 2, 7' - ジアザフルオレニウムを合成する。その後、アリールアミンと反応させ、アニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより得ることができる。溶媒と反応温度を選択することによって、片側のイミンだけ反応させることもできる。反応を繰り返すことによって、二つのイミンに互いに異なる置換基を導入することも可能である。

【0074】

【化 4】



上記一般式 (6) で表される有機化合物の製造方法に、特に制限はないが、例えば、以下に示す製造方法に従い製造することができる。

【0075】

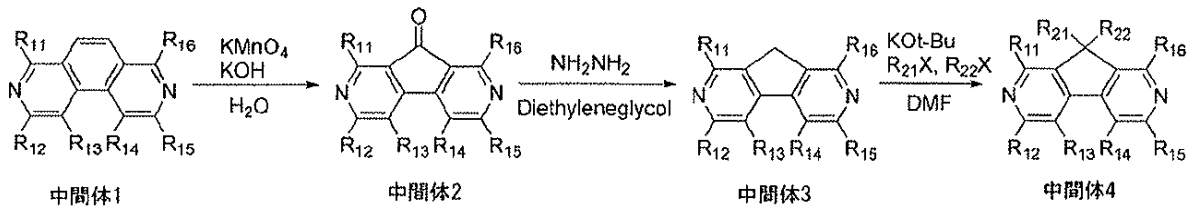
合成ルート内の $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{21} および R_{22} は、一般式 (1) と同様の置換基を表わし、 X はハロゲン原子を表す。

【0076】

中間体 1 は、Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 198 を参考に合成することができる。

【0077】

【化5】

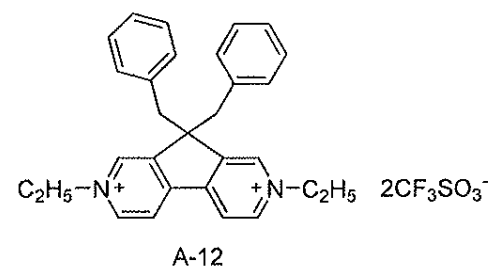
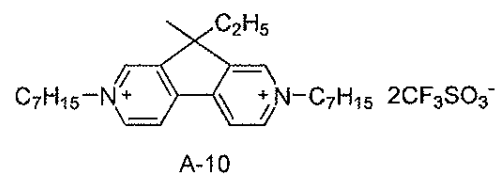
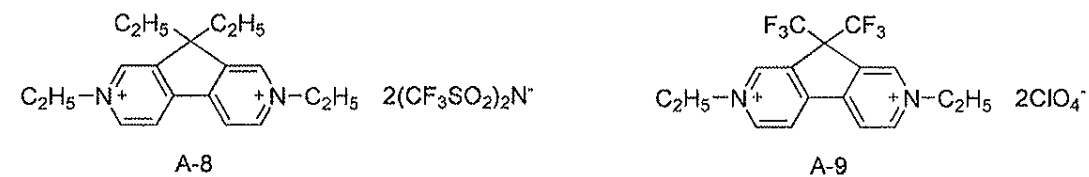
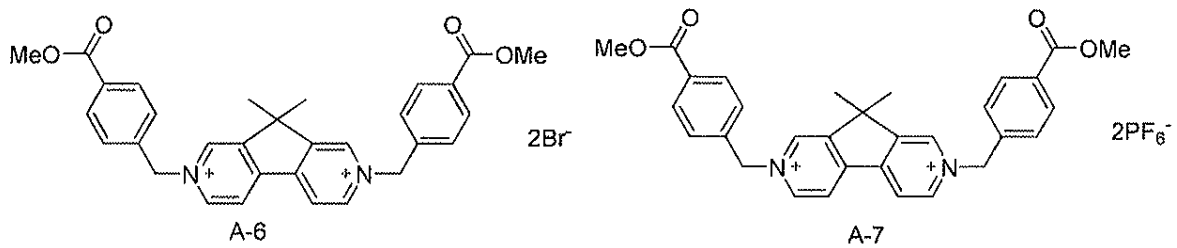
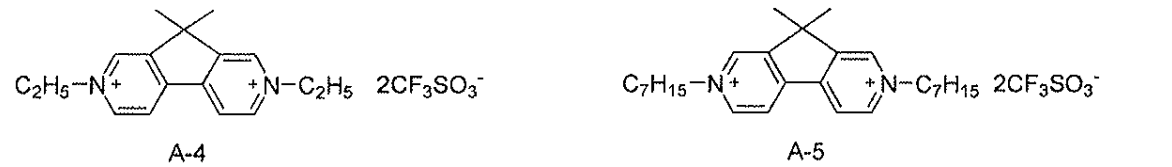
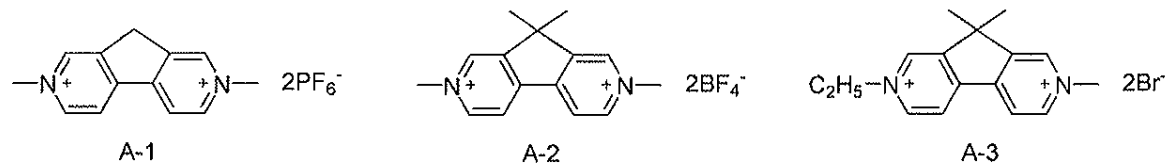


【0078】

以下に、一般式(1)で表される有機化合物の具体的な構造式を例示する。ただし、本実施形態に係る化合物はこれらに限定されるものではない。

【0079】

【化6】



10

20

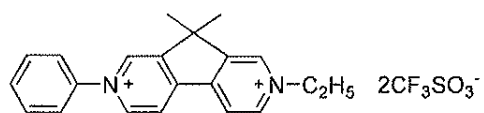
30

40

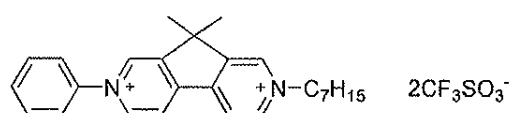
50

【 0 0 8 0 】

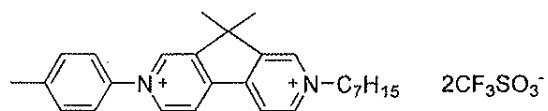
【 化 7 】



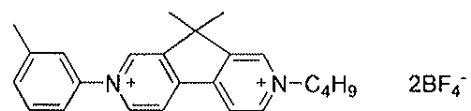
A-14



A-15

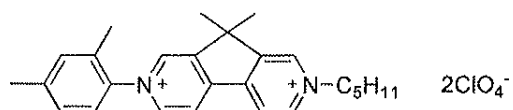


A-16

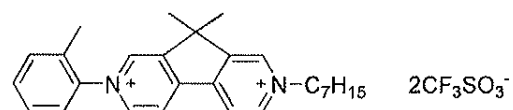


A-17

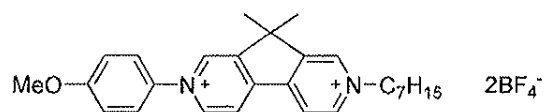
10



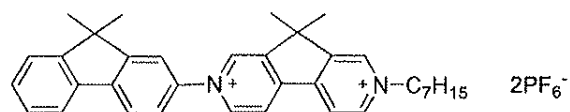
A-18



A-19

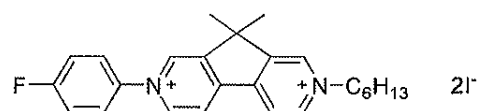


A-20

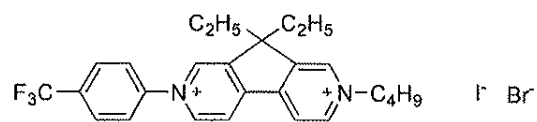


A-21

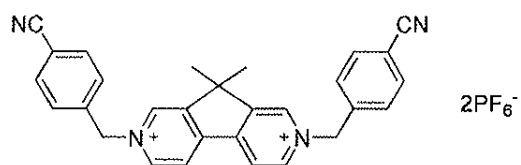
20



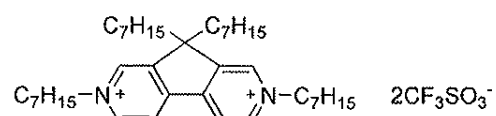
A-22



A-23



A-24

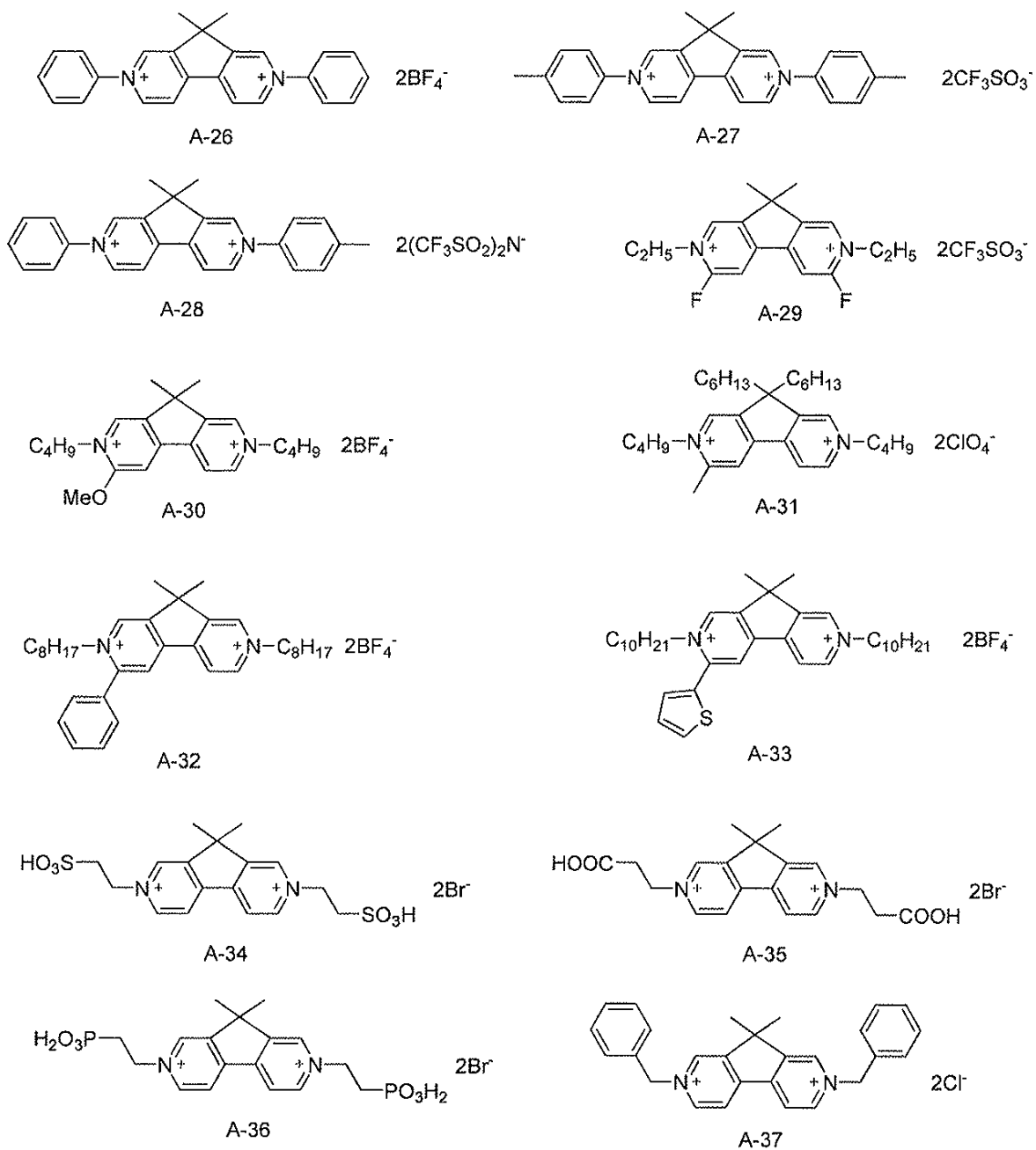


A-25

30

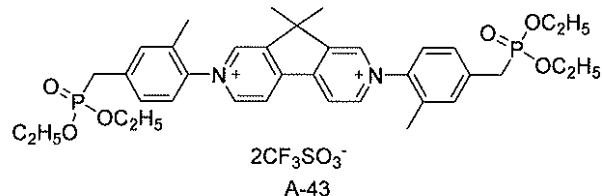
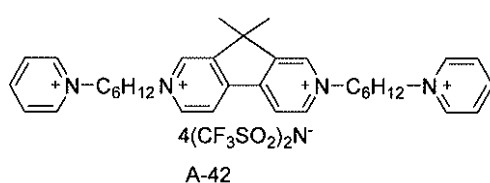
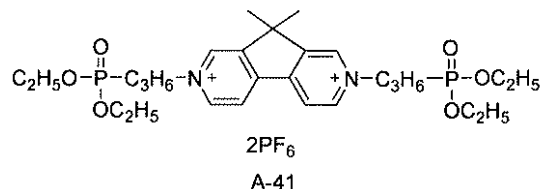
【 0 0 8 1 】

【化 8】



【 0 0 8 2 】

【化 9】

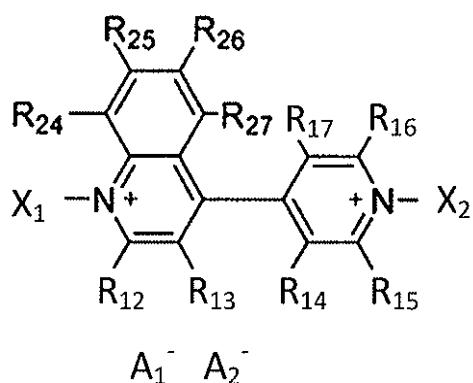


【0083】

一般式(2)で表される有機化合物は、例えば、一般式(3)で表される有機化合物を含む。一般式(3)で表される有機化合物は、一般式(2)において、 R_{11} と R_{18} とが置換基同士で縮合環を形成している有機化合物である。

【0084】

【化10】



【0085】

ここで、一般式(3)において、一般式(2)と同じ置換基には、同じ符号を付している。一般式(3)において、 R_{24} から R_{27} は、上述の R_{11} から R_{18} と同様の置換基からそれぞれ独立に選ばれる。なお、 R_{16} と R_{17} とは、置換基同士で縮合環を形成していてもよい。

【0086】

一般式(3)で表される有機化合物を製造する方法については特に制限はないが、例えば、以下に示す方法によって製造することができる。一般式(3)において、 X_1 、 X_2 がアルキル基及びアラルキル基の場合は、対応するジイミン誘導体(2,7-ジアザフルオレン、4-ピリジル-(4-キノリン)、4,4'-ビキノリン、)とハロゲン化物を所定の溶媒中で反応させた後、所望のアニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより得ることができる。

【 0 0 8 7 】

X_1 、 X_2 がアリール基の場合、2, 4 - ジニトロフェニルハライドと反応し、2, 4 - ジニトロフェニル - イル - ジイミン誘導体を合成した後、アリールアミンと反応させ、アニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより得られる。また、溶媒と反応温度を選択することによって、片側のイミンだけ反応させることもできる。反応を繰り返すことによって、二つのイミンに互いに異なる置換基を導入することも可能である。

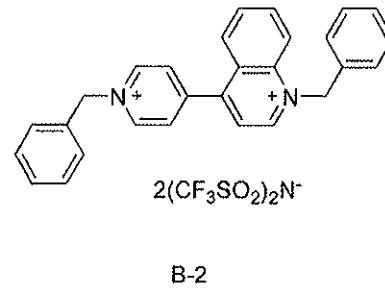
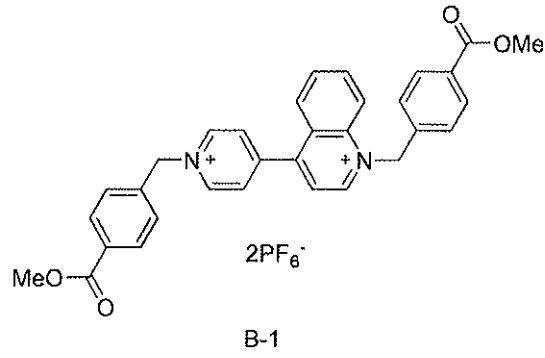
【 0 0 8 8 】

以下に、一般式 (3) で表される有機化合物の具体的な構造式を例示する。ただし、本実施形態に係る化合物はこれらに限定されるものではない。

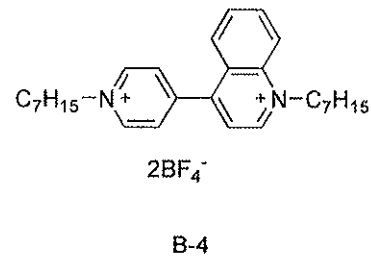
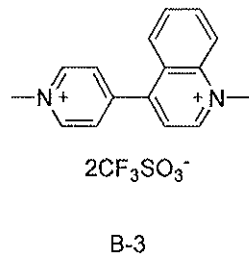
10

【 0 0 8 9 】

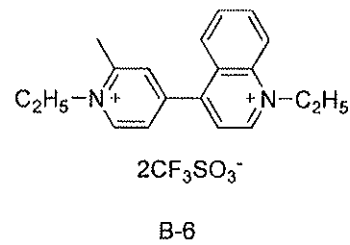
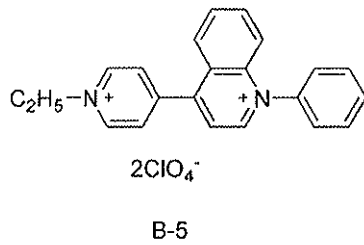
【化 1 1】



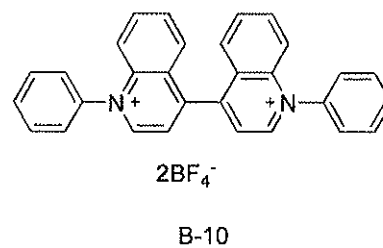
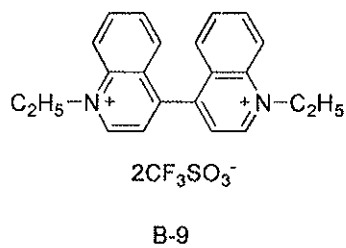
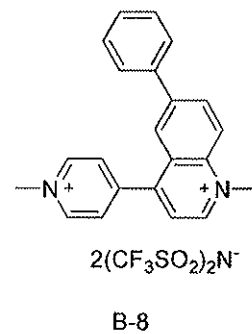
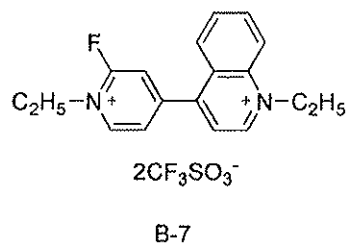
10



20



30



40

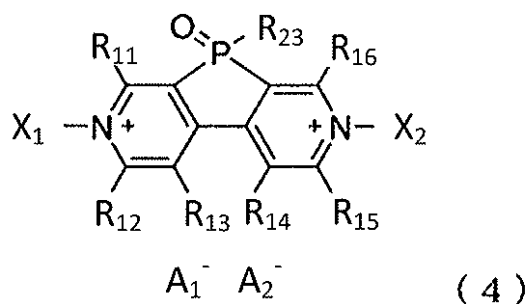
【0090】

一般式(2)で表される有機化合物は、例えば、一般式(4)で表される有機化合物を含む。一般式(4)で表される有機化合物は、一般式(2)において、R₁₇とR₁₈とが置換基同士で縮合環を形成している有機化合物で、具体的には、R₁₈がP(O)R₂₃で、R₁₇と結合して縮合環を形成している。

50

【 0 0 9 1 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 9 2 】

ここで、一般式 (4) において、一般式 (2) と同じ置換基には、同じ符号を付している。

【 0 0 9 3 】

一般式 (4) で表される有機化合物を製造する方法については特に制限はないが、例えば、非特許文献 Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7948 や J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 3366 を参考に合成することができる。

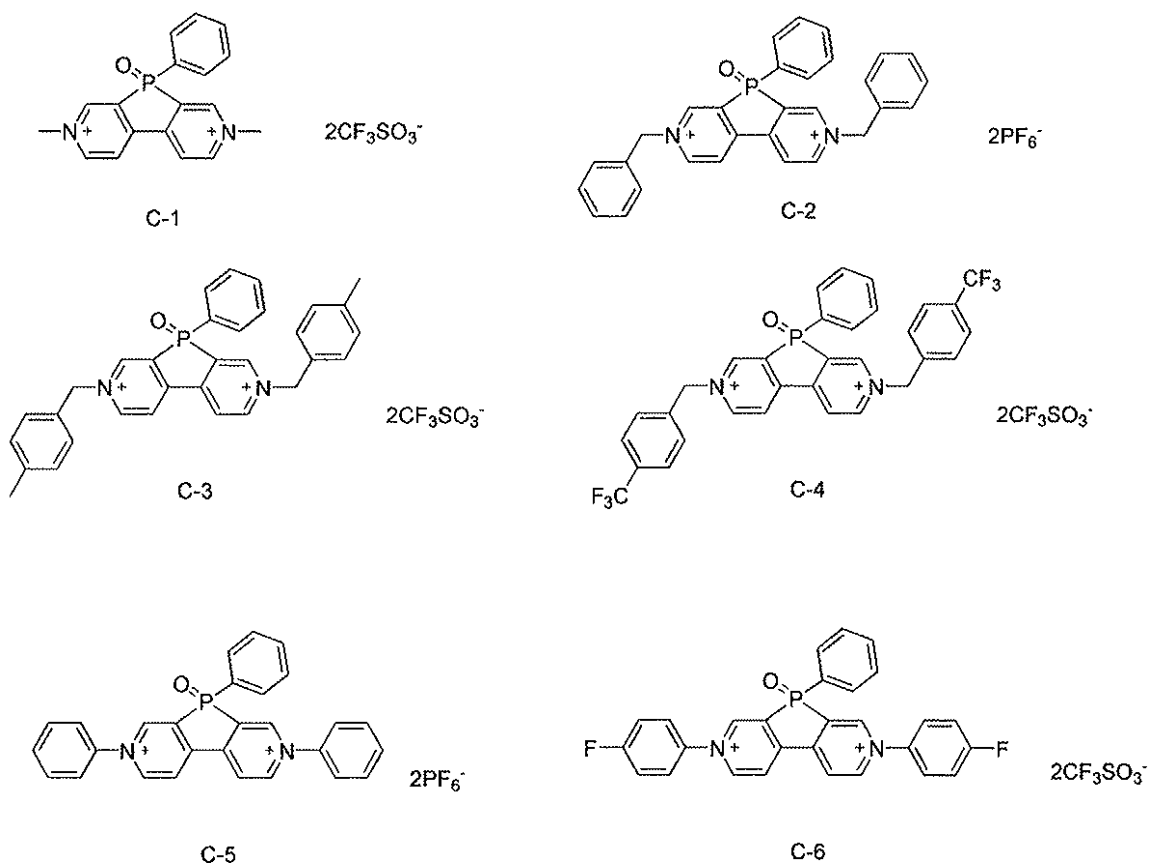
【 0 0 9 4 】

以下に一般式 (4) で表される有機化合物の具体的な構造式を例示する。ただし、本実

20

【 0 0 9 5 】

【 化 1 3 】



30

40

【 0 0 9 6 】

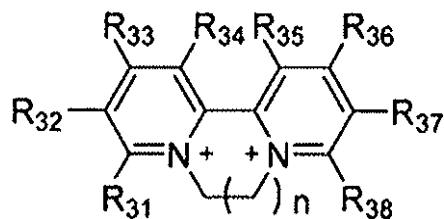
また、一般式 (2) で表されるような 4, 4' - ビピリジン骨格を有する有機化合物の他、例えば、一般式 (5) で表される 2, 2' - ビピリジン骨格を有する有機化合物をカ

50

ソード性のEC材料として含んでも良い。

【0097】

【化14】



$A_3^- A_4^-$ (5)

10

【0098】

一般式(5)において、 R_{31} 乃至 R_{38} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基を表し、置換基同士で縮合環を形成してもよい。 n は1又は2の整数を表す。 A_3^- 及び A_4^- はそれぞれ独立に一価のアニオンを表す。

【0099】

R_{31} 乃至 R_{38} で表される置換基を有してもよいアルキル基は、炭素原子数1以上8以下が好ましく、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。また、水素原子がフッ素原子に置き換わってもよい。また、アルキル基が有する炭素原子が、エステル基、シアノ基に置き換わってもよい。

20

【0100】

アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。また、アルキル基の末端が多孔質電極へ吸着するための吸着基を有していてもよい。吸着基の具体例としては、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

【0101】

R_{31} 乃至 R_{38} で表される置換基を有してもよいアリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。アリール基が置換基を有する場合は、ハロゲン原子、炭素原子数1以上8以下のアルキル基、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ基の少なくともいずれかを有してよい。

30

【0102】

A_3^- 及び A_4^- は、同じでも異なってもよく、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ などの陰イオンや、 Br^- 、 Cl^- 、 I^- などのハロゲン陰イオンから選ばれる。好ましくは PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ のいずれかである。また、より好ましくは A_3^- と A_4^- が同一のアニオンである。

40

【0103】

一般式(5)で表される有機化合物を製造する方法については特に制限はないが、例えば、2,2'-ビピリジン誘導体又は1,10-フェナントロリン誘導体と、ジプロモエタン又はジプロモプロパンとを反応させた後、所望のアニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより得ることができる。

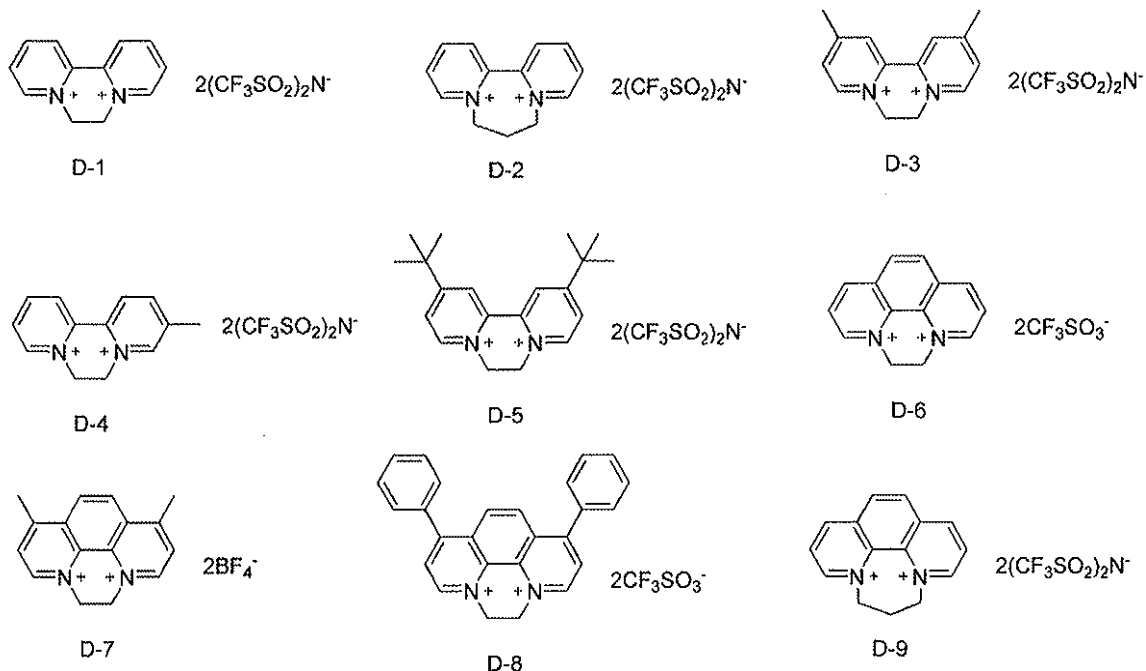
【0104】

以下に一般式(5)で表される有機化合物の具体的な構造式を例示する。ただし、本実施形態に係る化合物はこれらに限定されるものではない。

【0105】

50

【化 15】



10

20

【0106】

EC層7が、一般式(1)~(5)のいずれかで表される有機化合物に加え、別のEC性の有機化合物を含む場合には、別のEC性の有機化合物として、フェナジン化合物、フェロセン化合物、メタロセン化合物、フェニレンジアミン化合物、ピラゾリン化合物のいずれかであることが好ましい。また、別のEC性の有機化合物として、一般式(1)~(5)で表される本実施形態の有機化合物をさらに含んでもよい。

【0107】

[分光特性]

本実施形態のEC素子1は、450nm以上650nm以下の波長域で(1)式を満たし、より好ましくは(2)式を満たす。

30

【0108】

ここで、吸光度 $f_1(m)$ は、450nm以上650nm以下の任意の波長 m における環境温度0で着色状態のEC層7の吸光度を、ピリジン誘導体がラジカル吸収を示す波長 n における吸光度で規格化した値である。吸光度 $f_2(m)$ は、波長 m における環境温度80で着色状態のEC層7の吸光度を、波長 n における吸光度で規格化した値である。吸光度 $f_1(m)$ 、 $f_2(m)$ は、EC素子1を駆動してEC層7が着色した状態で取得した吸収スペクトルを波長 n における吸光度で規格化して得られたスペクトルの任意の波長 m における値を用いることができる。また、吸光度 $f_1(m)$ 、 $f_2(m)$ として、任意の波長 m における吸光度を波長 n における吸光度で規格化して得られた値等も用いることができる。

40

【0109】

$$0.6 < f_2(m) / f_1(m) < 1.4 \quad (1)$$

$$0.8 < f_2(m) / f_1(m) < 1.2 \quad (2)$$

吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ は、環境温度によるEC層7の吸光度の差を表すものである。吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ の値が1の場合は、環境温度が変化しても、強度比のずれは発生せず、吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ の値が1から離れているほど、環境温度に起因するEC素子の吸収スペクトルの形状の変化が大きいことを示す。

【0110】

ここで、本明細書における「環境温度」とは、一般的にEC素子の温度そのものを指す。より具体的に言うと、吸収スペクトル測定時のEC素子の基板表面の温度を熱電対や熱

50

放射計で測定した値を指し、 $f_1(m)$ 、 $f_2(m)$ はそれらの値が0 あるいは80 ときの吸光度である。あるいは、環境温度は、恒温槽など温度管理されたチャンパー内にEC素子を十分長い時間置いてEC素子の温度が平衡状態になったときの値を指し、 $f_1(m)$ 、 $f_2(m)$ はそれら値が0 あるいは80 ときの吸光度である。

【0111】

(1)式を満たす本実施形態のEC素子1は、環境温度による着色時の吸収スペクトルの変化が小さい。そのため、EC素子1を駆動する環境温度の変化による吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。

【0112】

EC素子1は、作成した後の温度特性が(1)式、より好ましくは(2)式を満たしていればよいが、(1)式、より好ましくは(2)式を満たす有機化合物をEC層7に用いて構成することが望ましい。

10

【0113】

一般式(1)~(5)で表わされる本実施形態の有機化合物は、還元状態で着色するEC化合物であり、使用環境の温度、すなわち周辺温度等の影響で変化するEC化合物が着色する際の温度に応じた着色時の色の変化が小さい。これを換言すると、本実施形態の有機化合物は、温度が変化しても、還元状態で透過率が低くなる波長が変化しない、またはその変化が小さい。

【0114】

温度変化に伴いラジカル吸収波長の変化は、ラジカル分子同士の会合によって引き起こされていると考えられる。すなわち、ラジカル分子の芳香族部位の π -スタッキングが大きく関与していると考えられる。材料が会合体を形成すると、吸収スペクトルにおいて、単量体の吸収と会合体の吸収が重畳される。会合体の形成のしやすさは温度によって変化するため、環境温度に応じて単量体の吸収と会合体の吸収との比が変化する。

20

【0115】

本発明者らは検討によって、一般式(1)~(5)で表されるピピリジン誘導体は、環境温度が変化しても会合体の形成が起こりにくく、単量体の状態を比較的維持しやすいことを見出した。一般式(2)で表される有機化合物では、 R_{11} と R_{18} 又は R_{17} と R_{18} のような隣り合う置換基同士で結合して縮合環を形成しており、このような構造がピピリジン誘導体の会合体形成の低減に寄与する。

30

【0116】

すなわち、一般式(1)~(5)で表される有機化合物は、ピピリジニウムや従来のピオロゲン誘導体と比較して分子の対称性を低下させているため、会合の発生が従来よりも低減されることが考えられる。具体的には、例えば、一般式(1)で表されるピピリジン誘導体では、置換基 R_{21} 、 R_{22} がラジカル分子の芳香族部位に対して、垂直方向に張り出すため、会合をより抑制できると考えられる。このため、置換基 R_{21} 、 R_{22} は、アルキル基、アリール基、アラルキル基であることがより好ましい。

【0117】

なお、本明細書における「着色時の色の変化が小さい」とは、(1)式又は(2)式を満たすことが望ましい。さらに、有機化合物は、温度が0 と80 とで、還元状態で着色する極大吸収波長が変化しないことが望ましい。極大波長が変化しない程度の着色変化であれば、ラジカル吸収色の変化が小さいが、新たな極大波長が観測される変化や極大波長がずれる変化を伴うと、ラジカル吸収色は大きく変化してしまう。

40

【0118】

本実施形態のEC素子1は、上述のように、環境温度の変化による吸収スペクトルの変化が小さい有機化合物をEC化合物として用いることにより、EC素子を駆動する環境温度の変化によるEC素子の吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減できる。すなわち、EC素子1によれば、環境温度の変化による着色状態での吸収スペクトルの変化を低減でき、駆動状態における色の変化を低減することが可能となる。これを換言すると、EC素子1によれば、温度依存性の小さいEC素子を提供することができる。

50

【 0 1 1 9 】

(第二の実施形態)

図 2 は、本実施形態のエレクトロクロミック装置 2 0 (以下、「 E C 装置 2 0 」と呼ぶ) の構成の一例を説明する模式図である。本実施形態の E C 装置 2 0 は、第一の実施形態の E C 素子 1 と、 E C 素子 1 を駆動する駆動手段と、を有する。

【 0 1 2 0 】

駆動手段は、 E C 素子 1 の透過率をパルス幅変調により制御する手段で、駆動電源 8、抵抗切替器 9、及び制御器 1 0 を有する。駆動手段は、パルス電圧波形の波高値を変化させずに E C 素子の透過率を維持し、パルス電圧波形の一周期に占める印加電圧の印加期間の割合 (D u t y 比) を変えることで E C 素子 1 の透過率を制御する。

10

【 0 1 2 1 】

駆動電源 8 は、 E C 素子 1 に、 E C 材料が電気化学反応を生じるのに必要な電圧 (駆動電圧 V 1) を印加する。本実施形態の E C 素子 1 の様に E C 層 7 が複数種の E C 材料を含有すると、 E C 材料の酸化還元電位差やモル吸光係数の差に起因して吸収スペクトルが変化する場合がある。そのため、駆動電圧 V 1 は一定電圧であることが好ましい。駆動電源 8 の電圧印加開始あるいは印加状態の保持は、制御器 1 0 の信号で行われる。本実施形態では、 E C 素子 1 の光透過率を制御する期間においては、一定電圧の印加状態が保持されている。

【 0 1 2 2 】

抵抗切替器 9 は、駆動電源 8 と E C 素子 1 とを含む閉回路中に、抵抗 R 1 及び抵抗 R 1 よりも大きな抵抗 R 2 を切り替えて直列に接続するものである。抵抗 R 1 の抵抗値としては、少なくとも素子閉回路の最も大きなインピーダンスよりも小さいことが好ましく、好ましくは 1 0 以下である。抵抗 R 2 の抵抗値としては、素子閉回路の最も大きなインピーダンスよりも大きいことが好ましく、好ましくは 1 M 以上である。なお、抵抗 R 2 は空気であってもよい。この場合、厳密には閉回路は開回路となるが、空気を抵抗 R 2 と見なすことで閉回路と考えることができる。

20

【 0 1 2 3 】

制御器 1 0 は、抵抗切替器 9 に切替信号を送り、抵抗 R 1 及び抵抗 R 2 のスイッチングを制御する。抵抗 R 1 のときに E C 素子で着色反応が生じ、抵抗 R 2 のときに E C 素子で着色反応が生じない。抵抗 R 2 の期間において、 E C 材料は自己消色を生じる。この自己消色現象は着色反応で生じた E C 材料のラジカル種の不安定さや、異なる電位を持つ対向電極への拡散、アノード材料のラジカル種とカソード材料のラジカル種の溶液中での衝突などに起因する。

30

【 0 1 2 4 】

この着色量と自己消色量が釣り合うところで、吸光度が保持される。駆動電源の一定電圧下で、 D u t y 比を固定して有機 E C 素子を駆動させると、吸光度の変化は過渡状態を経て飽和し、かつ、その飽和した吸光度が保持される。吸光度を小さくするには、直前の D u t y 比よりも小さな D u t y 比に固定すれば良く、また、吸光度を大きくするには、直前の D u t y 比よりも大きな D u t y 比に固定すればよい。この際、制御信号の 1 周期が遅い場合は、吸光度変化の増減が視認される場合があるため、 1 周期は 1 0 0 ミリ秒以下であることが好ましく、より好ましくは 1 0 ミリ秒以下である。

40

【 0 1 2 5 】

上述の駆動法はあくまで一つの形態に過ぎず、電圧の波高値を変化させる方法や、抵抗 R 2 の期間に消去電圧を印加する方法、抵抗 R の期間に短絡する方法、など適宜使用可能である。

【 0 1 2 6 】

本実施形態の E C 装置 2 0 は、 (1) 式又は (2) 式を満たす第一の実施形態の E C 素子 1 を有する。そのため、本実施形態の E C 装置 2 0 によれば、駆動する環境温度の変化による吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい E C 装置を提供することができる。

50

【 0 1 2 7 】

(第三の実施形態)

本実施形態では、第一の実施形態の E C 素子 1 を光学フィルタとして用いる形態について述べる。本実施形態の光学フィルタは、第一の実施形態の E C 素子 1 を有する。本実施形態の光学フィルタは、E C 素子を駆動する駆動手段を有することが好ましく、例えば第二の実施形態の E C 装置を光学フィルタとして適用でき、更に周辺装置を含んでいても良い。

【 0 1 2 8 】

また、本実施形態の光学フィルタは、E C 素子に接続されている能動素子を有する。能動素子は、E C 素子 1 を駆動し、E C 素子 1 を通過する光の光量を調整する。能動素子は、例えば、トランジスタや M I M 素子等が挙げられる。トランジスタは、活性領域に InGaZnO などの酸化物半導体を有していてもよい。能動素子は、E C 素子 1 に直接接続されていても、他の素子を介して間接的に接続されていてもよい。

10

【 0 1 2 9 】

光学フィルタは、カメラの如き撮像装置に用いられてもよく、撮像装置に用いられる場合、撮像装置本体に設けられても、レンズユニットに設けられてもよい。以下、光学フィルタを減光 (N e u t r a l D e n s i t y , N D) フィルタとして用いる場合について説明する。

【 0 1 3 0 】

減光フィルタは黒色の吸収であるため、全可視光領域に渡る平坦な吸収が必要である。有機 E C 材料では、可視光域に吸収ピークを示すため、有機 E C 材料を用いて黒色吸収を行うためには、可視光域で異なる吸収域を持つ複数の材料を混合し、可視光域での吸収を平坦で、各 E C 材料の吸収の総和として黒色吸収を示す様に設計することが好ましい。有機 E C 材料を混合した場合の吸収スペクトルは、各材料の吸収スペクトルの和で表現されるため、適切な波長域を持つ複数材料の選択と、その濃度の調整から黒色吸収を実現できる。

20

【 0 1 3 1 】

低分子系の有機 E C 材料では、一般に一つの材料でカバーできる波長域は $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。可視光域である $380\text{ nm} \sim 750\text{ nm}$ の全般をカバーするためには、少なくとも 3 種類以上の有機 E C 材料を用いることが好ましい。例えば、有機 E C 材料として、アノード E C 材料を 3 種類以上、カソード E C 材料を 3 種類以上、あるいは、アノード E C 材料を 2 種以上かつカソード E C 材料を 2 種以上用いることが好ましい。

30

【 0 1 3 2 】

本実施形態の光学フィルタを減光 (N D) フィルタとして用いる場合の駆動例を以下に示す。一般的に減光 (N D) フィルタは、光量を $1/2^n$ (n は整数) とする。 $1/2$ では透過率が 100% から 50% になり、 $1/4$ では 100% から 25% になる。また、透過率を $1/2$ にした場合、 $- \text{LOG}(\text{透過率}) = (\text{吸光度})$ の関係から吸光度の変化量は 0.3 となり、 $1/4$ では 0.6 となる。したがって、例えば、 $1/2 \sim 1/64$ までの減光を行うには、吸光度の変化量を 0.3 刻みで $0 \sim 1.8$ まで制御すればよい。

【 0 1 3 3 】

E C 層が溶液状である場合、ゆらぎに起因する着色量の変動分を含むことがある。そのため、より正確な制御を行うために、光量を計測する外部モニターを設けてもよい。

40

【 0 1 3 4 】

本実施形態の光学フィルタは、(1) 式又は (2) 式を満たす第一の実施形態の E C 素子 1 を有する。そのため、本実施形態の光学フィルタによれば、E C 素子を駆動する環境温度の変化による吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい光学フィルタを提供することができる。

【 0 1 3 5 】

また、本実施形態のように、有機 E C 素子を有する光学フィルタを調光部材として用いることで、調光量を一つのフィルタで適宜変更することが可能となり、部材点数の削減や

50

省スペース化等の利点がある。

【 0 1 3 6 】

(第四の実施形態)

本実施形態では、第一の実施形態の E C 素子 1 を有する撮像装置 1 0 0 について、図 4 (a) を参照して述べる。図 4 (a) は、本実施形態の撮像装置 1 0 0 の構成の一例を説明する模式図である。

【 0 1 3 7 】

撮像装置 1 0 0 は、レンズユニット 1 0 2 と、撮像ユニット 1 0 3 と、を有する撮像装置である。本実施形態に係る撮像装置は、例えば、デジタルカメラやデジタルビデオカメラである。本実施形態に係る撮像装置が有する光学フィルタは、撮像素子の直前に設けられてもよい。撮像素子の直前とは、撮像素子と光学フィルタとの間に配置されている部材がないことを意味する。撮像装置がレンズを有する場合は、レンズの外側に設けられてもよい。光学フィルタをレンズの外側に設けるとは、光学フィルタと、撮像素子との間にレンズが配置されるように光学フィルタを配置することを指す。また、撮像装置がレンズを複数有する場合は、レンズとレンズとの間に設けられてもよい。

【 0 1 3 8 】

レンズユニット 1 0 2 は、絞りより後でフォーカシングを行うリアフォーカス式のズームレンズである。レンズユニット 1 0 2 は、光学フィルタ 1 0 1 と、複数のレンズ又はレンズ群を有する撮像光学系と、を有する。光学フィルタ 1 0 1 は、第三の実施形態の光学フィルタである。光学フィルタ 1 0 1 は、光学フィルタ 1 0 1 を通過した光が撮像光学系を通過するように配置されていてもよいし、撮像光学系を通過した光が光学フィルタを通過するように配置されていてもよい。光学フィルタ 1 0 1 は、レンズよりも撮像素子側に配置されていてもよいし、レンズよりも物体側に配置されているもよい。レンズユニット 1 0 2 はマウント部材 (不図示) を介して撮像ユニット 1 0 3 に着脱可能に接続されている。

【 0 1 3 9 】

レンズユニット 1 0 2 は、被写体 (物体) 側より順に、正の屈折力の第 1 のレンズ群 1 0 4、負の屈折力の第 2 のレンズ群 1 0 5、正の屈折力の第 3 のレンズ群 1 0 6、及び正の屈折力の第 4 のレンズ群 1 0 7 の 4 つのレンズ群と光学フィルタ 1 0 1 とを有する。第 2 のレンズ群 1 0 5 と第 3 のレンズ群 1 0 6 との間隔を変化させて変倍を行い、第 4 のレンズ群 1 0 7 の一部のレンズ群を移動させてフォーカスを行う。レンズユニット 1 0 2 は、例えば、第 2 のレンズ群 1 0 5 と第 3 のレンズ群 1 0 6 との間に開口絞り 1 0 8 を有し、また、第 3 のレンズ群 1 0 6 と第 4 のレンズ群 1 0 7 との間に光学フィルタ 1 0 1 を有する。レンズユニット 1 0 2 を通過する光は、各レンズ群 1 0 4 ~ 1 0 7、開口絞り 1 0 8 及び光学フィルタ 1 0 1 を通過するよう配置されており、開口絞り 1 0 8 及び光学フィルタ 1 0 1 を用いて光量の調整を行うことができる。

【 0 1 4 0 】

撮像ユニット 1 0 3 は、ガラスブロック 1 0 9 と、受光素子 (撮像素子) 1 1 0 と、を有する。

【 0 1 4 1 】

ガラスブロック 1 0 9 は、ローパスフィルタやフェースプレートや色フィルタ等のガラスブロックである。

【 0 1 4 2 】

受光素子 1 1 0 は、レンズユニット 1 0 2 を通過した光を受光するセンサ部であって、C C D や C M O S 等の撮像素子が使用できる。また、フォトダイオードのような光センサであってもよく、光の強度あるいは波長の情報を取得し出力するものを適宜利用可能である。

【 0 1 4 3 】

なお、本実施形態では、レンズユニット 1 0 2 内の第 3 のレンズ群 1 0 6 と第 4 のレンズ群 1 0 7 との間に光学フィルタ 1 0 1 が配置されているが、撮像装置 1 0 0 はこの構成

10

20

30

40

50

に限定されない。例えば、光学フィルタ101は、開口絞り108の前(被写体側)あるいは後(撮像ユニット103側)のいずれにあってもよく、また、第1~第4のレンズ群104~107のいずれの前、後、レンズ群の間にあってもよい。なお、光学フィルタ101を光の収束する位置に配置すれば、光学フィルタ101の面積を小さくできるなどの利点がある。

【0144】

また、レンズユニット102の構成も上述の構成に限定されず、例えば、リアフォーカス式その他、絞りより前でフォーカシングを行うインナーフォーカス式であってもよく、その他の方式であってもよい。また、ズームレンズ以外にも魚眼レンズやマクロレンズなどの特殊レンズも適宜選択可能である。

10

【0145】

さらに、本実施形態では、第三の実施形態の光学フィルタ101のEC素子1及び駆動装置がレンズユニット102の内部に配置されている。しかし、本実施形態の撮像装置100がこれに限定されず、光学フィルタ101のうちのEC素子1がレンズユニット内に存在し、EC素子の駆動装置は、レンズユニット102外、すなわち撮像ユニット103に配置されていてもよい。駆動装置がレンズユニット102外に配置される場合は、配線を通してレンズユニット102内外のEC素子1と駆動手段を接続し、駆動制御する。

【0146】

上述の撮像装置100の構成では、光学フィルタ101がレンズユニット102の内部に配置されているが、これに限らず、図4(b)に示したように、撮像ユニット103が光学フィルタ101を有していてもよい。図4(b)においては、光学フィルタ101は、受光素子110の直前に配置されている。これに限らず、光学フィルタ101は、撮像ユニット103の内部の適当な箇所に配置され、受光素子110は光学フィルタ101を通過した光を受光するように配置されていればよく、光学フィルタ101は、受光素子110とガラスブロック109との間以外の位置に配置されていてもよい。

20

【0147】

撮像ユニット103の内部に光学フィルタ101を内蔵する場合、接続されるレンズユニット102自体が光学フィルタ101を持たなくても良いため、既存のレンズユニットを用いた調光可能な撮像装置を構成することが可能となる。

【0148】

本実施形態の撮像装置100は、光量調整と受光素子の組合せを有する製品に適用可能である。例えばカメラ、デジタルカメラ、ビデオカメラ、デジタルビデオカメラに使用可能であり、また、携帯電話やスマートフォン、PC、タブレットなど撮像装置を内蔵する製品にも適用できる。

30

【0149】

本実施形態の撮像装置100は、(1)式又は(2)式を満たす第一の実施形態のEC素子1を有する光学フィルタを備える。そのため、本実施形態の撮像装置100によれば、EC素子を駆動する環境温度の変化による吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい撮像装置を提供することができる。

【0150】

また、本実施形態の撮像装置100によれば、光学フィルタ101を調光部材として用いることにより、調光量を一つのフィルタで適宜可変させることが可能となり、部材点数の削減や省スペース化といった利点がある。

40

【0151】

(第五の実施形態)

本実施形態では、第一の実施形態のEC素子1を用いる窓材111について、図5を参照して説明する。図5は、本実施形態の窓材111を示す図であり、図5(a)は斜視図、図5(b)は図5(a)のX-X'断面図である。

【0152】

本実施形態の窓材111は、調光窓である。窓材111は、EC素子1と、EC素子1

50

を挟持する透明板 113 と、全体を囲繞して一体化するフレーム 112 と、を有する。

【0153】

窓材 111 は、EC 素子を駆動する不図示の駆動手段を有することが好ましく、例えば、第一の実施形態の EC 装置を窓材として適用できる。なお、窓材 111 は EC 素子 1 と駆動手段とは、フレーム 112 内に配置されていてもよく、駆動手段がフレーム 112 外に配置され、配線を通してフレーム 112 内の EC 素子 1 と接続されていてもよい。

【0154】

透明板 113 は、光透過率が高い材料であれば特に限定されず、窓としての利用を考慮すればガラス素材であることが好ましい。本実施形態の窓材 111 において、EC 素子 1 は透明板 113 と独立した構成部材であるが、例えば、EC 素子 1 の基板 2、6 を透明板 113 とみなしても構わない。

【0155】

フレーム 112 は、材質を問わないが、EC 素子 1 の少なくとも一部を被覆する。

【0156】

本実施形態の窓材 111 を用いる調光窓は、例えば日中の太陽光の室内への入射量を調整する用途に適用できる。太陽の光量その他、熱量の調整にも適用できるため、室内の明るさや温度の制御に使用することが可能である。また、シャッターとして、室外から室内への眺望を遮断する用途にも適用可能である。また、窓材 111 は、建造物用のガラス窓の他に、自動車や電車、飛行機、船など乗り物の窓、時計や携帯電話の表示面のフィルタにも適用可能である。また、車等のバックミラーにも利用できる。

【0157】

本実施形態の窓材 111 は、(1) 式又は (2) 式を満たす第一の実施形態の EC 素子 1 を有する。そのため、本実施形態の窓材 111 によれば、EC 素子を駆動する環境温度の変化による吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい窓材を提供することができる。

【実施例】

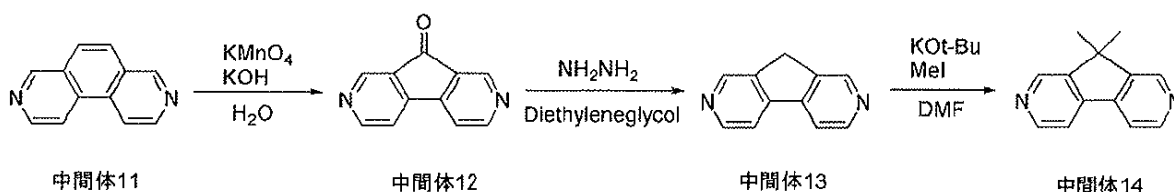
【0158】

(実施例 1)

[例示化合物 A - 6 の合成]

【0159】

【化 16】



【0160】

反応容器に Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 198 を参考に合成した中間体 11 (13 g、72 mmol)、水酸化カリウム (85%) (13.6 g、240 mmol)、蒸留水 (100 mL) を仕込み、バス温 90 で加熱した。別途、反応器に蒸留水 (250 mL)、過マンガン酸カリウム (34 g、215 mmol) を加え 90 に加熱した赤紫溶液をキャニュラーで先に調製した溶液に約 5 分間かけて滴下した。1 時間同温で加熱攪拌した後、内温約 60 で析出した固体を濾別、濾液をクロロホルムで抽出、有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄、乾燥、濃縮し褐色粉末を得た。これをカラム精製 (溶離液: クロロホルム / メタノール = 20 / 1) し黄色の固体である中間体 12 (1.2 g、収率 9%) を得た。

【0161】

反応容器に中間体 12 (1.2 g、6.6 mmol)、ジエチレングリコール (12 mL)、ヒドラジン-水和物 (8.2 g、163 mmol) を加え 100 で 12 時間加熱

撈拌した。放冷後この黒赤色懸濁液に水加え、ジクロロメタンにて抽出、有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄をおこない、無水硫酸ナトリウムにて乾燥、濃縮し黒黄色固体を得た。これをカラム精製（溶離液：酢酸エチル／メタノール＝１０／１）し黄褐色の固体である中間体１３（０．７ｇ、収率７９％）を得た。

【０１６２】

反応容器に中間体１３（０．７ｇ、４ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（５ｍＬ）を加え氷浴で５℃に冷却した。この溶液にカリウムｔｅｒｔ－ブトキシド（１ｇ、９ｍｍｏｌ）を加え同温で３０分間撈拌後、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（５ｍＬ）に希釈したヨードメタン（１．４ｇ、１０ｍｍｏｌ）を滴下した。同温で３０分間撈拌後冷却バスを外し室温下で３時間撈拌した。この赤褐色懸濁液を飽和重曹水に加え、酢酸エチルにて抽出、有機層を合わせ、水、飽和食塩水で順次洗浄をおこない、無水硫酸ナトリウムにて乾燥、濃縮し黒黄色固体を得た。これをカラム精製（溶離液：酢酸エチル／メタノール＝１０／１）しベージュ色の固体である中間体１４（０．２ｇ、収率２１％）を得た。

10

【０１６３】

反応容器に中間体１４（９８ｍｇ、０．５ｍｍｏｌ）、４－（ブロモメチル）安息香酸メチル（２５２ｍｇ、１．１ｍｍｏｌ）、アセトニトリル１０ｍＬを反応容器に仕込み、加熱還流下、８時間撈拌を行った。反応終了後、析出した結晶をろ過、アセトニトリルで洗浄し例示化合物Ａ－６を２９５ｍｇ（収率：９０％）得た。

【０１６４】

NMR測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (D_2O , 500 MHz) (ppm): 9.53 (s, 2H), 9.16 (d, 2H), 8.79 (d, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.63 (d, 4H), 6.07 (s, 4H), 3.97 (s, 6H), 1.77 (s, 6H).

20

【０１６５】

（実施例２）

〔例示化合物Ａ－７の合成〕

例示化合物Ａ－６を（２００ｍｇ、０．３ｍｍｏｌ）を水に溶解した。ヘキサフルオロリン酸カリウム５００ｍｇを溶解した水溶液を滴下し、室温で３時間撈拌を行った。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテルで順次で洗浄し、例示化合物Ａ－７を２３５ｍｇ（収率：９８％）得た。

30

【０１６６】

NMR測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (CD_3CN , 500 MHz) (ppm): 9.18 (s, 2H), 8.89 (d, 2H), 8.64 (d, 2H), 8.10 (d, 4H), 7.61 (d, 4H), 5.88 (s, 4H), 3.89 (s, 6H), 1.71 (s, 6H).

【０１６７】

（実施例３）

〔例示化合物Ａ－７の特性評価〕

本実施例では、例示化合物Ａ－７を用いるＥＣ素子を作成し、例示化合物Ａ－７の特性評価を行った。本実施例のＥＣ素子の構成は、上述の実施形態のＥＣ素子１と同様の構成であり、ＥＣ層７に含まれるＥＣ媒体が例示化合物Ａ－７を有する。電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウムを０．１Ｍの濃度で炭酸プロピレンに溶解させ、次いで実施例２の例示化合物Ａ－７を４０．０ｍＭの濃度で溶解させ、ＥＣ媒体を得た。

40

【０１６８】

基板２、６として、電極３、５としての透明導電膜（透明電極膜）付きのガラス基板を用いた。一対の透明導電膜（ITO）付きのガラス基板の四方の端部に絶縁層（ SiO_2 ）を形成した。基板間隔を規定するスパークーとしてのPETフィルム（帝人デュポンフィルム社製メリネックス（登録商標）S、125μm厚）を、一対の透明電極膜付きガラス基板の間に配置する。その後、ＥＣ媒体注入用の注入口を残して、エポキシ系接着剤に

50

よりガラス基板とPETフィルムとを接着し、封止した。以上のように、注入口付き空セルを作製した。

【0169】

次に前述の注入口より、上述の方法で得られたEC媒体を真空注入法により注入後、注入口をエポキシ系接着剤により封止し、EC素子とした。

【0170】

作製直後のEC素子は、可視光領域全域にわたり、80%前後の透過率を示し、高い透明性を有していた。

【0171】

このEC素子に電圧を3.0V印加すると、例示化合物A-7の還元種に由来する吸収(max = 397 nm, 623 nm)を示し、EC素子は紫色に着色した。さらに、-0.5V印加すると消色した。このEC素子は着色状態と、消色状態と、を可逆的に変化できる。図10は、本実施例で作製した素子の紫外可視吸収スペクトル(以下、「吸収スペクトル」と称す)である。光源には、オーシャンオブティクス社のDH 2000S重水素、ハロゲン光源を用いた。

10

【0172】

(実施例4)

[例示化合物A-7の温度特性評価]

例実施例3で作成したEC素子において、周辺温度を0、80に変化させてラジカル着色時の吸収スペクトルの測定を行った。得られた吸収スペクトルを、80での吸収ピークの623 nmで規格化した。その結果を図11に示す。0と80の環境下において、吸収スペクトルの形状の変化は小さい。すなわち、温度の違いによる着色時の色の変化が小さく、周辺温度による色ずれの起こり難い材料であることが分かる。

20

【0173】

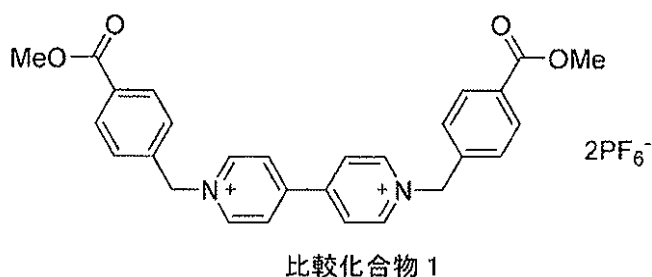
(比較例1)

ここで、比較のために、例示化合物A-7の代わりに比較化合物1を使用した以外は、実施例3と同様の方法によりEC素子を作製し、作製したEC素子を周辺温度0、80に変化させてラジカル着色時の吸収スペクトルの測定を行った。

【0174】

【化17】

30



【0175】

得られた吸収スペクトルを80での吸収ピークの606 nmで規格化した。その結果を図12に示す。0と80の環境下において、吸収スペクトルの形状が大きく変化している。すなわち、周辺温度の違いによる着色時の色の変化が大きく、周辺温度による色ずれが確認された。

40

【0176】

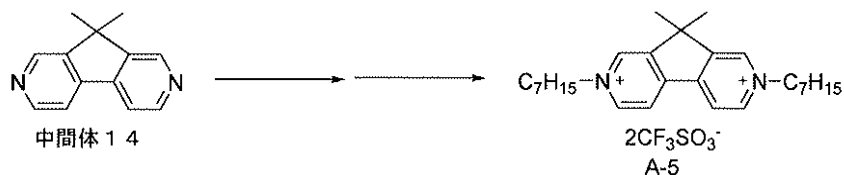
(実施例5)

[例示化合物A-5の合成]

例示化合物A-5は、以下の方法で合成した。

【0177】

【化 18】



【0178】

反応容器に中間体 14 (98 mg、0.5 mmol)、1-ブロモヘプタン (268 mg、1.5 mmol)、N,N'-ジメチルホルムアミド 10 ml を反応容器に仕込み、窒素気流下、100℃ で 8 時間撹拌を行った。反応終了後、析出した沈殿をろ過、酢酸エチルで洗浄し、薄緑色粉末を得た。得られた薄緑色粉末を水に溶解した。トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム 800 mg を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌を行った。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテルで順次で洗浄し、例示化合物 A-5 を 270 mg (収率：78%) 得た。

10

【0179】

NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (CD_3CN , 500 MHz) (ppm) : 9.09 (s, 2H), 8.85 (d, 2H), 8.63 (d, 2H), 4.62 (t, 4H), 2.06 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 1.46 - 1.26 (m, 16H), 0.90 (t, 6H)

20

【0180】

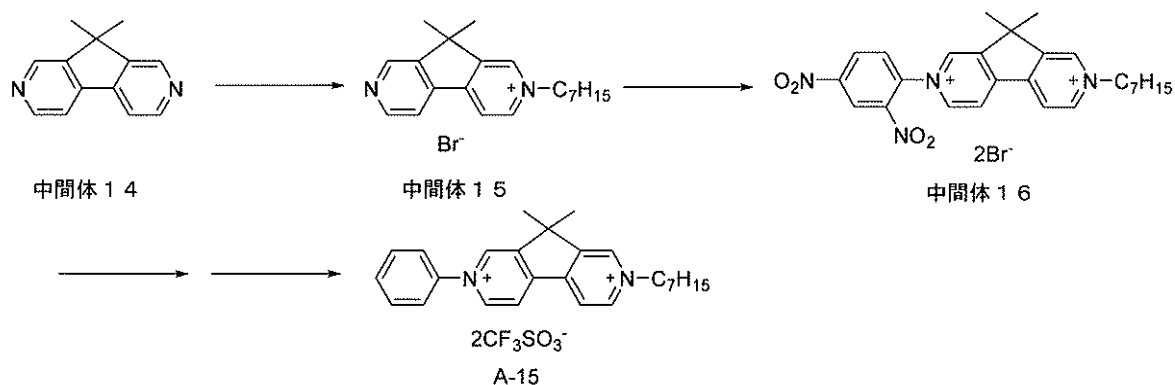
(実施例 6)

[例示化合物 A-15 の合成]

例示化合物 A-15 は、以下の方法で合成した。

【0181】

【化 19】



30

【0182】

反応容器に中間体 14 (963 mg、4.91 mmol)、1-ブロモヘプタン (895 mg、5 mmol)、アセトニトリル 10 ml を反応容器に仕込み、窒素気流下、80℃ で 18 時間撹拌を行った。反応終了後、析出した沈殿をろ過、アセトニトリルで洗浄した後、これをカラム精製 (溶離液：塩化メチレン/メタノール = 20/1) し中間体 15 (1.32 g、収率 71%) を得た。

40

【0183】

反応容器に中間体 15 (1.32 g、3.54 mmol)、2,4-ジニトロブロモベンゼン (1.30 g、5.26 mmol)、2-プロパノール 10 ml を反応容器に仕込み、窒素気流下、80℃ で 18 時間撹拌を行った。反応終了後、析出した沈殿をろ過、2-プロパノールで洗浄し中間体 16 (1.56 g、収率 72%) を得た。

【0184】

50

反応容器に中間体 16 (808 g、1.30 mmol)、アニリン (145 mg、1.56 mmol)、エタノール 25 ml を反応容器に仕込み、窒素気流下、80 で 12 時間撹拌を行った。反応終了後、エタノールを真空除去した後、酢酸エチルを加え、沈殿を析出させた。ろ過を行い、得られた結晶を水に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム 1 g を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌した。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコールで再結晶を行い、例示化合物 A - 15 を 741 g (収率: 85%) 得た。

【0185】

NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (DMSO, 500 MHz) (ppm): 10.01 (s, 1H), 9.76 (s, 1H), 9.63 (d, 1H), 9.37 (d, 1H), 9.15 (d, 1H), 9.09 (d, 1H), 7.99 (m, 2H), 7.83 (m, 3H), 4.70 (t, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.78 (s, 6H), 1.46 - 1.26 (m, 8H), 0.87 (t, 3H).

【0186】

(実施例 7)

[例示化合物 A - 15 の特性評価]

実施例 3 において、例示化合物 A - 7 の代わりに例示化合物 A - 15 を使用した以外は、実施例 3 と同様の方法により素子を作製した。本実施例の素子に電圧を 3.0 V 印加すると、例示化合物 A - 15 の還元種に由来する吸収 ($\text{max} = 408 \text{ nm}$ 、 621 nm) を示し、EC 素子は紫色に着色した。さらに -0.5 V 印加すると消色し、可逆的な着消色を示した。発色スペクトルを図 13 に示した。

【0187】

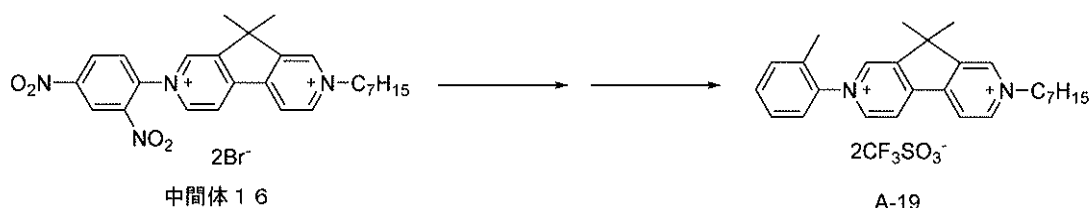
(実施例 8)

[例示化合物 A - 19 の合成]

例示化合物 A - 19 は、以下の方法で合成した。

【0188】

【化 20】



【0189】

反応容器に中間体 16 (734 g、1.20 mmol)、o-トルイジン (154 mg、1.44 mmol)、エタノール 25 ml を反応容器に仕込み、窒素気流下、80 で 12 時間撹拌を行った。反応終了後、エタノールを真空除去した後、酢酸エチルを加え、沈殿を析出させた。ろ過を行い、得られた結晶を水に溶解させ、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム 1 g を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌した。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコールで再結晶を行い、例示化合物 A - 19 を 667 g (収率: 83%) 得た。

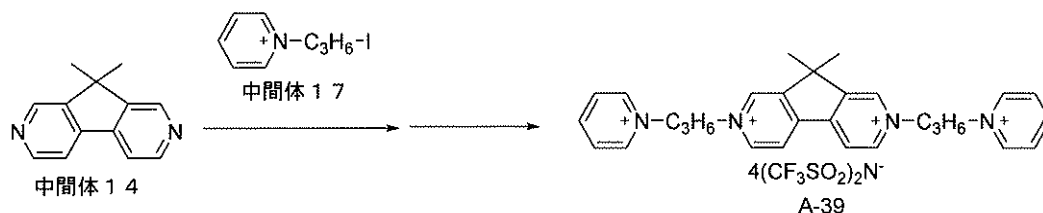
【0190】

NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (DMSO, 500 MHz) (ppm): 9.92 (s, 1H), 9.78 (s, 1H), 9.49 (d, 1H), 9.38 (d, 1H), 9.18 (d, 1H), 9.10 (d, 1H), 7.55 - 7.80 (m, 5H), 4.72 (t, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.04 (m, 2H), 1.76 (s, 6H), 1.46 - 1.26 (m, 8H), 0.87 (t, 3H).

【 0 1 9 8 】

【化 2 2】



【 0 1 9 9 】

反応容器に 1, 3 - ジヨードプロパン (1 . 8 4 g、4 m m o l)、ピリジン (1 5 8 m g、2 m m o l) を反応容器に仕込み、窒素気流下、室温で 1 2 時間撹拌を行った。反応終了後、析出した沈殿をろ過、ジイソプロピルエーテルで洗浄し、中間体 1 7 を 4 4 6 m g (収率 : 9 0 %) 得た。

10

【 0 2 0 0 】

反応容器に中間体 1 4 (9 8 m g、0 . 5 m m o l)、中間体 1 7 (3 7 2 m g、1 . 5 m m o l)、N, N, - ジメチルホルムアミド 1 0 m l を反応容器に仕込み、窒素気流下、1 0 0 ℃で 8 時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液に酢酸エチルを加え、析出した沈殿をろ過、酢酸エチルで洗浄し、粉末を得た。得られた粉末を水に溶解した。リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド 3 g を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌を行った。析出した結晶をろ過、ジエチルエーテルで順次で洗浄し、例示化合物 A - 3 9 を 6 3 1 m g (収率 : 8 1 %) 得た。

20

【 0 2 0 1 】

NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (DMSO, 500 MHz) (ppm) : 9 . 4 8 (s , 2 H) , 9 . 0 5 (d , 2 H) , 8 . 8 4 (d , 4 H) , 8 . 7 8 (d , 2 H) , 8 . 3 9 (t , 2 H) , 7 . 9 6 (t , 2 H) , 4 . 5 8 - 4 . 4 8 (m , 8 H) , 2 . 4 9 (m , 4 H) , 1 . 4 6 (s , 6 H) .

【 0 2 0 2 】

(実施例 1 3)

[例示化合物 A - 3 9 の温度特性評価]

30

実施例 3 において、例示化合物 A - 7 の代わりに例示化合物 A - 3 9 を使用した以外は、実施例 3 と同様の方法により素子を作製した。本実施例の素子に電圧を 3 . 0 V 印加すると、例示化合物 A - 3 9 の還元種に由来する吸収 (max = 3 9 6 nm、6 2 2 nm) を示し、EC 素子は紫色に着色した。さらに - 0 . 5 V 印加すると消色し、可逆的な着消色を示した。

【 0 2 0 3 】

この EC 素子において、周辺温度を 0 ℃、8 0 ℃に変化させてラジカル着色時の吸収スペクトルの測定を行った。得られた吸収スペクトルを、8 0 ℃での吸収ピークの 6 2 2 nm で規格化した。その結果を図 1 5 に示す。0 ℃と 8 0 ℃の環境下において、吸収スペクトルの形状の変化は小さい。すなわち、温度の違いによる着色時の色の変化が小さく、周辺温度による色ずれの起こり難い材料であることが分かる。

40

【 0 2 0 4 】

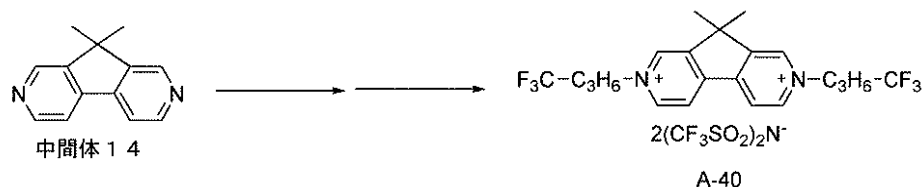
(実施例 1 4)

[例示化合物 A - 4 0 の合成]

例示化合物 A - 4 0 は、以下の方法で合成した。

【 0 2 0 5 】

【化 2 3】



【 0 2 0 6 】

反応容器に中間体 1 4 (2 9 4 m g 、 1 . 5 m m o l) 、 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 4 - ヨードブタン (1 . 4 3 g 、 6 m m o l) 、 アセトニトリル 1 0 m l を反応容器に仕込み、窒素気流下、加熱還流下で 2 4 時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液に酢酸エチルを加え、析出した沈殿をろ過、酢酸エチルで洗浄し、粉末を得た。得られた粉末を水に溶解した。リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド 5 g を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌を行った。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテルで順次で洗浄し、例示化合物 A - 4 0 を 9 3 0 m g (収率 : 6 3 %) 得た。

10

【 0 2 0 7 】

NMR 測定によりこの化合物の構造を確認した。

¹H NMR (C D ₃ C N , 5 0 0 M H z) (p p m) : 9 . 1 4 (s , 2 H) , 8 . 8 9 (d , 2 H) , 8 . 6 8 (d , 2 H) , 4 . 7 1 (t , 4 H) , 2 . 4 6 - 2 . 3 3 (m , 8 H) , 1 . 7 8 (s , 6 H) .

20

【 0 2 0 8 】

(実施例 1 5)

[例示化合物 A - 4 0 の特性評価]

実施例 3 において、例示化合物 A - 7 の代わりに例示化合物 A - 4 0 を使用した以外は、実施例 3 と同様の方法により素子を作製した。本実施例の素子に電圧を 3 . 0 V 印加すると、例示化合物 A - 4 0 の還元種に由来する吸収 (m a x = 3 9 5 n m 、 6 2 3 n m) を示し、E C 素子は紫色に着色した。さらに - 0 . 5 V 印加すると消色し、可逆的な着消色を示した。

30

【 0 2 0 9 】

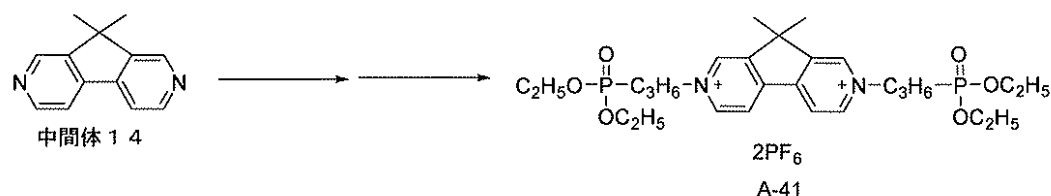
(実施例 1 6)

[例示化合物 A - 4 1 の合成]

例示化合物 A - 4 1 は、以下の方法で合成した。

【 0 2 1 0 】

【化 2 4】



40

【 0 2 1 1 】

反応容器に中間体 1 4 (9 8 m g 、 0 . 5 m m o l) 、 (3 - プロモプロピル) ホスホン酸ジエチル (3 8 9 m g 、 1 . 5 m m o l) 、 N , N , - ジメチルホルムアミド 1 0 m l を反応容器に仕込み、窒素気流下、1 0 0 °C で 8 時間撹拌を行った。反応終了後、反応溶液に酢酸エチルを加え、析出した沈殿をろ過、酢酸エチルで洗浄し、粉末を得た。得られた粉末を水に溶解した。ヘキサフルオロリン酸カリウム 1 g を溶解した水溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌を行った。析出した結晶をろ過、イソプロピルアルコール、ジエチルエーテルで順次で洗浄し、例示化合物 A - 4 1 を 3 1 7 m g (収率 : 7 5 %) 得た。

【 0 2 1 2 】

50

NMR測定によりこの化合物の構造を確認した。

^1H NMR (CD_3CN , 500 MHz) (ppm): 9.14 (s, 2H), 8.89 (d, 2H), 8.65 (d, 2H), 4.73 (t, 4H), 4.06 (m, 8H), 2.33 (m, 4H), 1.90 - 1.78 (m, 4H), 1.75 (s, 6H), 1.29 (m, 12H) .

【0213】

(実施例17)

本実施例では、カソード材料である一般式(2)で表される有機化合物と、アノード材料とを用いる相補型のEC素子1の一例について説明する。

【0214】

本実施例のEC素子1の構成は、図1に示す通りである。50 μm のスペーサ4を介して、ガラス製の基板2、6のそれぞれの表面にITOからなる電極3、5を形成した2枚のITO基板を貼り合わせる。そして、基板2、6とスペーサ4とで形成された空隙に、EC層7を有する。

【0215】

EC層7は、アノードEC材料である5、10-ジメチル-5、10-ジヒドロフェナジン(以下、DMDHPと称す)とカソードEC材料であるピピリジン誘導体を1種類有する相補型溶液構造である。ここで、単材での温度特性の評価から、DMDHPは環境温度が変化しても吸収スペクトルの形状がほぼ等しいことを確認している。

【0216】

本実施例では、ピピリジン誘導体として例示化合物A-7を用い、一種類のアノード性のEC材料に対して、一種類のカソード性のEC材料を組み合わせた。DMDHPと例示化合物A-7とを、炭酸プロピレン溶媒に溶解した溶液を、EC素子1に注入した。ピオロゲン誘導体である例示化合物A-7は、対イオンとして PF_6^- を有するため、電解質として別材料は添加しなかった。DMDHP及びピピリジン誘導体の濃度はそれぞれ100 mMとした。

【0217】

作製したEC素子について、0、25、50、80の環境温度でそれぞれ消色状態から駆動して着色状態にし、着色状態での吸収スペクトルを測定した。駆動電圧は0.6 Vであり、Duty比を100%とした直流電圧を印加した。吸収スペクトルは駆動後5秒が経過したものであり、消色状態をゼロベースラインとしている。

【0218】

EC素子1の評価には、駆動電圧の印加にソーラートロン社製ポテンシオスタット(セルテスト1470E)を、分光測定にオーシャン옵ティクス社製分光器(USB2000-UV-VIS)を使用し、電圧印加に伴うEC材料の吸光度変化を1 scan/secで測定した。堀場エスベック社製環境試験機の室内に測定サンプルや電気配線、光ファイバーケーブルを導入し、0~80の範囲の温度制御下で電気特性及び吸収スペクトル測定を行った。

【0219】

図3(a)は、各環境温度で取得した着色状態での吸収スペクトルを、ピピリジン誘導体のラジカル吸収ピークで規格化したスペクトルを示す図である。具体的には、図3(a)は、ピピリジン誘導体として例示化合物A-7を用いたEC素子1に関するスペクトルで、各環境温度で取得した着色状態での吸収スペクトルを、波長625 nmでの吸収ピークで規格化している。

【0220】

図3(a)から分かるように、例示化合物A-7を用いたEC素子1の場合、各環境温度でのスペクトルの形状がほぼ等しい。この結果は、例示化合物A-7の単量体と会合体の比が、環境温度に応じて変化しにくいことを示唆している。図中460 nmの吸収はDMDHPに由来するものであり、397 nmは例示化合物A-7の単量体の $n-\pi^*$ 遷移、625 nmは化合物1の単量体の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収である。これら例示化合

10

20

30

40

50

物 A - 7 を含む E C 素子 1 では、吸収の強度比が、環境温度が 0 から 80 で変化しても大きく変化しないことが分かる。

【0221】

図 7 は、例示化合物 A - 7 を含む E C 素子 1 について、吸光度比 (f_2 / f_1) の関係を示す図である。具体的には、図 7 は、本実施例の E C 素子について、環境温度 80 での各化合物の吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_2) を、環境温度 0 での各化合物の吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_1) で割ったスペクトルを示す図である。図 7 には、例示化合物 A - 7 を含む本実施例の E C 素子 1 に関する結果を、実線で示している。

【0222】

可視域を使用する一般的な光学フィルタにとって有用な波長範囲は、450 nm ~ 650 nm である。図 7 において、この波長範囲内の任意の波長 m における f_2 / f_1 の値は、スペクトル f_1 の波長 m における吸光度 $f_1(m)$ とスペクトル f_2 の波長 m における吸光度 $f_2(m)$ との比 (吸光度比) $f_2(m) / f_1(m)$ である。

【0223】

例示化合物 A - 7 を用いる E C 素子 1 は、450 nm ~ 650 nm の波長範囲のいずれの波長においても、吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ の値が、0.8 より大きく 1.2 より小さく、上述の (1) 式を満たす。さらに、例示化合物 A - 7 を用いる E C 素子 1 は、(2) 式を満たす。(1) 式を満たすビピリジン誘導体を有する E C 素子 1 は、環境温度に起因する吸収スペクトルの変化が小さい。また、(1) 式を満たすビピリジン誘導体を E C 材料として用いれば、環境温度の変化に起因した E C 素子の吸収スペクトルの形状の変化を低減することができる。

【0224】

以上述べたように、本実施例の E C 素子 1 によれば、駆動する環境温度の変化による E C 素子の吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい E C 素子を提供することができる。

【0225】

(実施例 18)

本実施例では、一般式 (2) で表される有機化合物を用いた E C 素子 1 の温度特性について説明する。具体的には、本実施例では、一般式 (2) で表される有機化合物を用いた E C 素子 1 として、例示化合物 B - 1 を用いる E C 素子、及び、例示化合物 C - 2 を用いる E C 素子とのそれぞれの E C 素子の温度特性について説明する。

【0226】

本実施例の E C 素子は、アノード E C 材料には DMDHP を使用し、カソード材料には、例示化合物 B - 1 又は例示化合物 C - 2 を使用した。DMDHP 及び各ビピリジン誘導体の濃度はそれぞれ 100 mM となるように炭酸プロピレン溶媒に溶解している。本実施例の E C 素子は、実施例 17 の E C 素子と同様の方法で作成しており、カソード材料であるビピリジン誘導体が例示化合物 B - 1 又は C - 2 である点以外は、実施例 17 の E C 素子と同様である。

【0227】

本実施例の E C 素子について、実施例 17 と同様の方法で、環境温度に対する吸収スペクトル形状を測定した。

【0228】

図 6 は、各環境温度で本実施例の各 E C 素子を駆動して取得した吸収スペクトルを、ビピリジン誘導体のラジカル吸収ピークで規格化したスペクトルを表す図である。図 6 (a) は、DMDHP と例示化合物 B - 1 とを用いる E C 素子に関するスペクトルで、波長 732 nm におけるラジカル吸収ピークで規格化している。図 6 (b) は、DMDHP と例示化合物 C - 2 とを用いる E C 素子に関するスペクトルで、波長 582 nm におけるラジカル吸収ピークで規格化している。

【0229】

図 6 から、例示化合物 B - 1 又は例示化合物 C - 2 を用いた E C 素子は、環境温度が変化しても、吸収スペクトルの形状が大きく変化しないことが分かる。この結果は、例示化合物 B - 1 及び例示化合物 C - 2 は、実施例 17 と同様に、環境温度が変化しても、単量体と会合体との比の変化が小さいことを意味している。これを換言すると、例示化合物 B - 1、C - 2 のそれぞれは、環境温度が変化しても会合体が形成されにくく、単量体の状態を維持しやすいと言える。

【 0 2 3 0 】

図 7 は、例示化合物 B - 1、C - 2 又は実施例 17 の例示化合物 A - 7 のいずれかを含む E C 素子について、吸光度比 (f_2 / f_1) の関係を示す図である。具体的には、図 7 は、本実施例の各 E C 素子について、環境温度 80 °C での各化合物の吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_2) を、環境温度 0 °C での各化合物の吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_1) で割ったスペクトルを示す図である。

10

【 0 2 3 1 】

いずれの E C 素子も、450 nm ~ 650 nm の波長範囲内で、任意の波長 m における吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ の値が 0.8 より大きく 1.2 より小さく、(1) 式を満たす。また、いずれの E C 素子も (2) 式を満たす。(1) 式を満たすビピリジン誘導体であれば、E C 素子に用いても、環境温度の変化に起因した E C 素子の吸収スペクトルの形状の変化を低減することができる。

【 0 2 3 2 】

本実施例の E C 素子によれば、駆動する環境温度の変化による E C 素子の吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さい E C 素子を提供することができる。

20

【 0 2 3 3 】

また、本実施例で示したように、一般式 (2) の構造を有するビピリジン誘導体は、環境温度に起因する吸収スペクトルの変化が小さく、有機 E C 素子の使用に適している。

【 0 2 3 4 】

(実施例 19)

本実施例では、一般式 (5) で表される有機化合物を用いた E C 素子 1 の温度特性について説明する。具体的には、本実施例では、一般式 (5) で表される有機化合物を用いた E C 素子 1 として、例示化合物 D - 1 を用いる E C 素子の温度特性について説明する。

30

【 0 2 3 5 】

本実施例の E C 素子は、アノード E C 材料には DMDHP を使用し、カソード材料には、例示化合物 D - 1 を使用した。DMDHP 及び各ビピリジン誘導体の濃度はそれぞれ 100 mM となるように炭酸プロピレン溶媒に溶解している。本実施例の E C 素子は、実施例 1 の E C 素子と同様の方法で作成しており、カソード材料であるビピリジン誘導体が例示化合物 D - 1 である点以外は、実施例 17 の E C 素子と同様である。

【 0 2 3 6 】

本実施例の E C 素子について、実施例と同様の方法で、環境温度に対する吸収スペクトル形状を測定した。

【 0 2 3 7 】

40

図 9 は、例示化合物 D - 1 の E C 素子について、吸光度比 (f_2 / f_1) の関係を示す図である。具体的には、図 9 は、本実施例の各 E C 素子について、環境温度 80 °C での吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_2) を、環境温度 0 °C での吸収スペクトルを規格化したスペクトル (f_1) で割ったスペクトルを表す図である。

【 0 2 3 8 】

図 9 から、本実施例の E C 素子は、450 nm ~ 650 nm の波長範囲内で、任意の波長 m における吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ の値が 0.8 より大きく 1.2 より小さく、(1) 式、及び、(2) 式を満たす。このように、(1) 式を満たすビピリジン誘導体を E C 層に用いることにより、E C 素子は、環境温度の変化に起因した E C 素子の吸収スペクトルの形状の変化を低減することができる。

50

【0239】

本実施例のEC素子によれば、駆動する環境温度の変化によるEC素子の吸収スペクトルの変化を、従来よりも低減することができる。すなわち、温度依存性の小さいEC素子を提供することができる。

【0240】

また、本実施例で示したように、一般式(5)の構造を有するピピリジン誘導体は、環境温度に起因する吸収スペクトルの変化が小さく、有機EC素子の使用に適している。

【0241】

(比較例2)

比較例2として、EC材料として、一般式(1)~(5)で表されない比較化合物2~7を使用したEC素子について述べる。

10

【0242】

なお、比較化合物6、7のそれぞれは、ピピリジン誘導体同士が置換基を介して結合し、また、比較化合物7ではピピリジン誘導体2つからなる環構造を形成している。このようなピピリジン誘導体同士が結合した化合物は会合体形成を非常に起こし易く、室温においても会合体の吸収が単量体の吸収よりも大きい。このような材料は高温になるにつれて、会合体の吸収が弱まり、単量体の吸収が強くなる傾向があった。これは、熱的な分子振動によって会合状態が解かれるためであると考えられる。

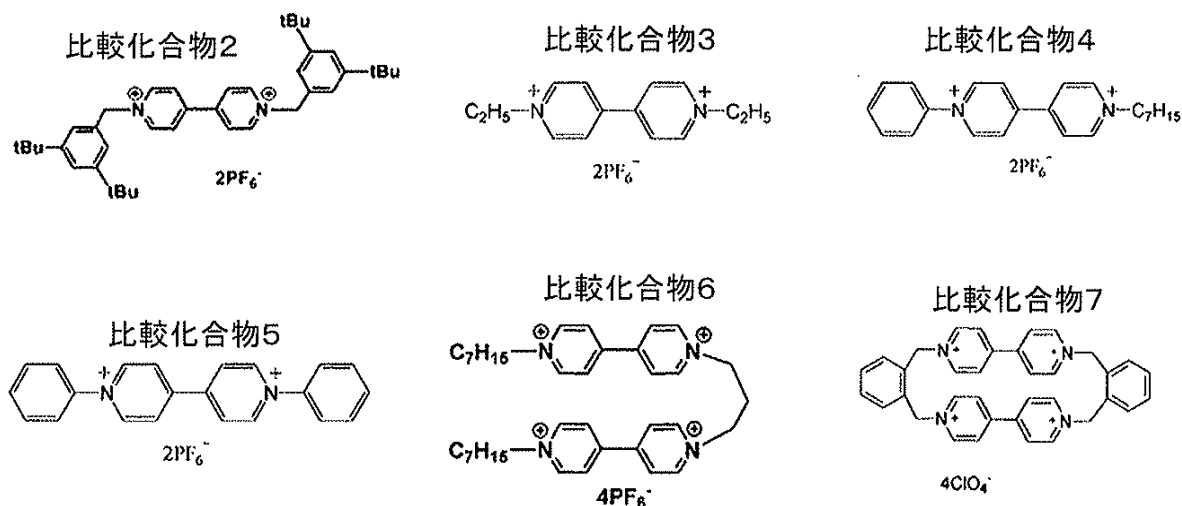
【0243】

比較化合物2~7のそれぞれを用いて、実施例17と同様の構成、方法でEC素子を作製した。比較化合物2~7のそれぞれを用いたEC素子は、ピピリジン誘導体として比較化合物2~7を用いた以外は、上述の実施例17~19のEC素子1と同じである。

20

【0244】

【化25】



30

【0245】

図3(b)は、比較化合物2を用いたEC素子について、各環境温度で取得した着色状態での吸収スペクトルを、ピピリジン誘導体のラジカル吸収ピークで規格化したスペクトルを示す図である。具体的には、図3(b)は、ピピリジン誘導体として比較化合物2を用いたEC素子に関するスペクトルで、各環境温度で取得した着色状態での吸収スペクトルを、波長606nmでの吸収ピークで規格化している。

40

【0246】

図3(a)に示したように、例示化合物A-7を用いたEC素子1の場合、各温度で吸収スペクトルの形状がほぼ等しい。それに対し、図3(b)から分かるように、比較化合物2を用いたEC素子の場合、各温度で吸収スペクトルの形状が異なっている。この結果は、環境温度によって比較化合物2の単量体と会合体との比が大きく変わることを示唆している。

50

【0247】

波長399nm、606nmに比較化合物2の単量体の吸収があるが、それより短波長側の波長370nm、560nmに別の吸収が現れている。これらは、比較化合物2が会合体を形成することで生じる吸収である。会合体の状態は、一般に単量体の状態よりも電子状態的に安定となるため、吸収波長が短波長（高エネルギー）側にシフトする。つまり、単量体399nmの吸収が会合体370nmの吸収にシフトし、また、単量体606nmの吸収が会合体560nmの吸収にシフトしていると考えられる。

【0248】

図8は、比較化合物2～7のそれぞれを用いる各EC素子において、環境温度80℃での吸収スペクトルを規格化したスペクトル（ f_2 ）を、環境温度0℃での吸収スペクトルを規格化したスペクトル（ f_1 ）で割った値（ f_2 / f_1 ）の関係を示す図である。

10

【0249】

可視域を使用する一般的な光学フィルタにとって有用である450nm～650nmの波長範囲内の任意の波長 m におけるスペクトル f_1 の吸光度 $f_1(m)$ と、波長 m におけるスペクトル f_2 の吸光度 $f_2(m)$ と、の吸光度比は、（1）式を満たさない。図8では、もっとも吸光度比が小さな比較化合物であっても、450nm～650nmの波長範囲内において、 $0.5 < f_2(m) / f_1(m) < 1.5$ の関係であった。

【0250】

このように、ビピリジン誘導体である比較化合物2～7のそれぞれを用いたEC素子は、環境温度の変化による吸収スペクトルの変化が大きく、温度依存性の小さいEC素子には適さない。

20

【0251】

上述の実施例17～19と比較して、ビピリジン誘導体には、その構造によって単量体と会合体との比が、環境温度によって変化する場合と変化しない場合とがあることが分かる。上述したように、本発明者らの検討によって、一般式（1）～（5）で表される有機化合物は、環境温度によって単量体と会合体との存在比が変化しにくく、温度依存性の小さいEC素子に提供することができる。

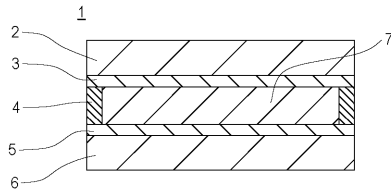
【符号の説明】

【0252】

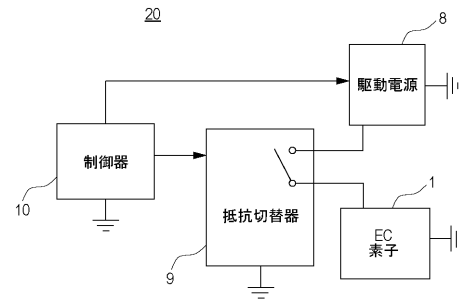
- 1 EC素子
- 3、5 電極
- 7 エレクトロクロミック層（EC層）

30

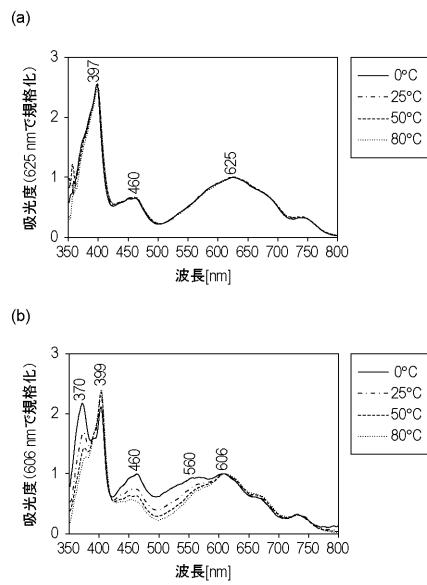
【図 1】



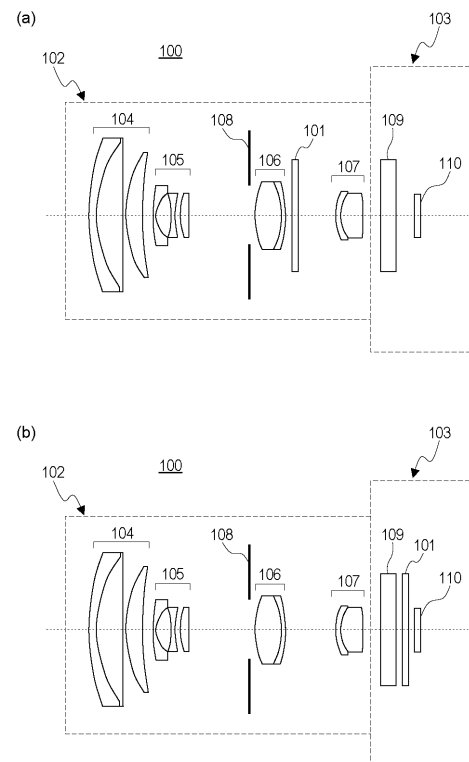
【図 2】



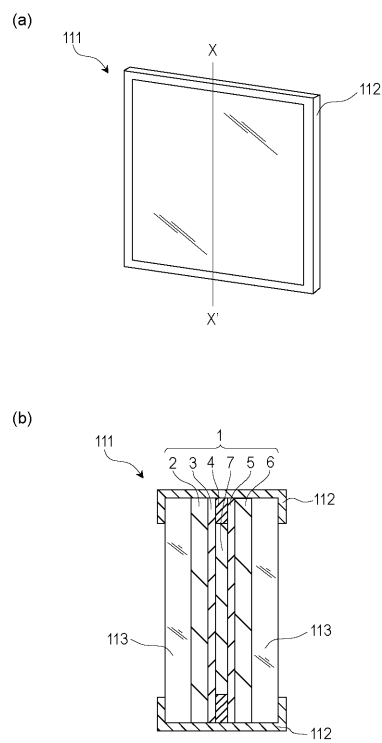
【図 3】



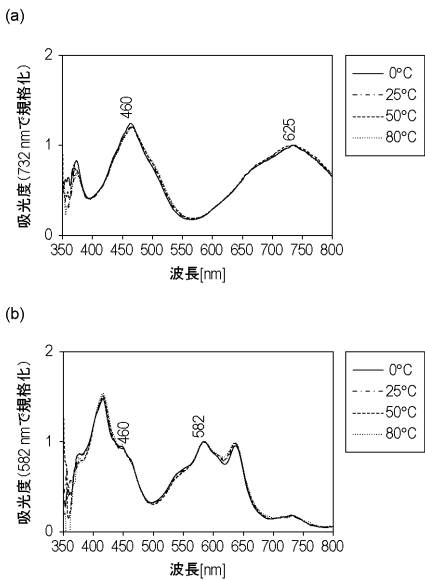
【図 4】



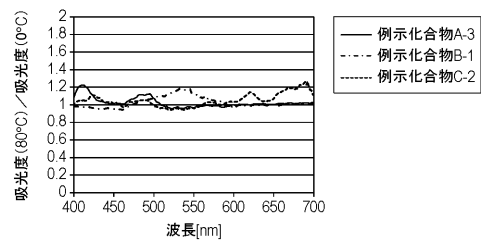
【図 5】



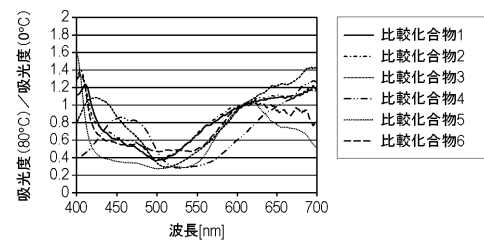
【図 6】



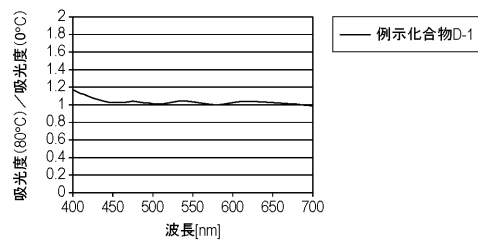
【図 7】



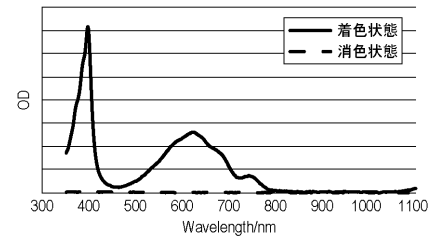
【図 8】



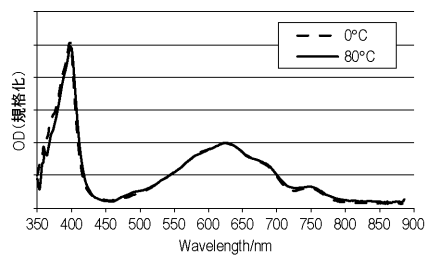
【図 9】



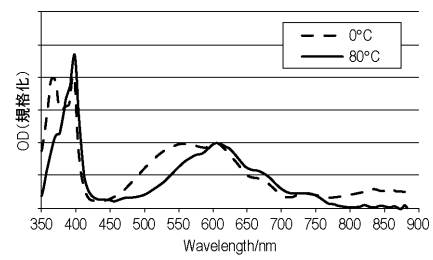
【図 10】



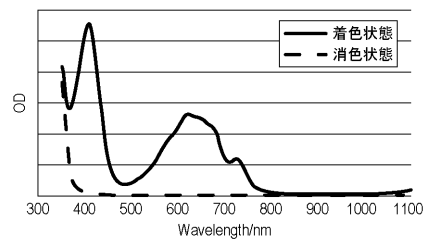
【図 11】



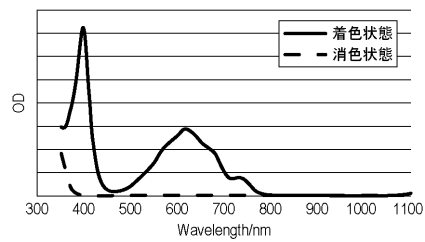
【図 12】



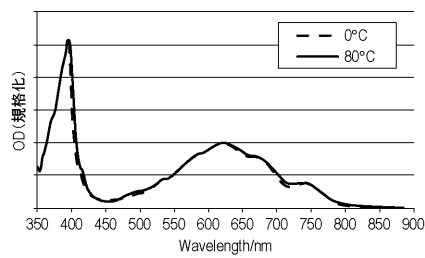
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 3 B	11/00	(2021.01)	C 0 9 B	57/00	C S P Z
E 0 6 B	9/24	(2006.01)	C 0 7 F	9/58	A
E 0 6 B	3/66	(2006.01)	C 0 7 F	9/58	Z
			C 0 9 K	9/02	A
			G 0 3 B	11/00	
			E 0 6 B	9/24	C
			E 0 6 B	3/66	E

(72)発明者 山田 恵司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 田村 哲也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 東 裕子

- (56)参考文献 特開2016-155802(JP,A)
 独国特許出願公開第102012201673(DE,A1)
 中国特許出願公開第104804720(CN,A)
 独国特許出願公開第19825371(DE,A1)
 特開昭54-160572(JP,A)
 英国特許出願公開第01507834(GB,A)
 欧州特許出願公開第01030212(EP,A1)
 国際公開第00/014172(WO,A1)
 欧州特許出願公開第00431547(EP,A1)
 特開昭51-068793(JP,A)
 特開昭54-037078(JP,A)
 米国特許第06661559(US,B1)
 LI, X. et al., Layer-by-layer Assembled Molecular Films-I: Organic-Inorganic Hybrid Films and Electrocatalytic Sens, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2001年, 371, pp.1-4
 DE SIMONE, B. C. et al., TDDFT investigation on methylviologen, 3,7-diazabenzophosphole, and helical helquat electrochromics, Theor Chem Acc, 2016年, 135:118, pp.1-9
 REUS, C. et al., A Convenient N-Arylation Route for Electron-Deficient Pyridines: The Case of -Extended Electrochromic, J. Am. Chem. Soc., 2015年, 137(36), pp.11710-11717
 STOLAR, M. et al., Synthesis and Tunability of Highly Electron-Accepting, N-Benzylated "Phosphaviologens", J. Am. Chem. Soc., 2015年, 137(9), pp.3366-3371
 MILES, M. H. et al., ELECTROCHROMIC STUDIES OF VIOLOGEN, TUNGSTEN TRIOXIDE, POLYANILINE, AND PRUSSIAN BLUE MATERIALS, Proceedings-Electrochemistry Society, 1990年, (2), pp.137-156
 STEBLIN, V. I. et al., Electrochromism of diquat bis(tetrafluoroborate), Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 1983年, 39(6), pp.1020-1022

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)