

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6800600号
(P6800600)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月27日 (2020. 11. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 2 F 1/15 (2019. 01)

G O 2 F 1/15

G O 2 F 1/153 (2006. 01)

G O 2 F 1/153

G O 2 F 1/163 (2006. 01)

G O 2 F 1/163

G O 2 F 1/15 5 0 6

G O 2 F 1/15 5 0 2

請求項の数 25 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-78659 (P2016-78659)
 (22) 出願日 平成28年4月11日 (2016. 4. 11)
 (65) 公開番号 特開2016-206658 (P2016-206658A)
 (43) 公開日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)
 審査請求日 平成31年4月3日 (2019. 4. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-82520 (P2015-82520)
 (32) 優先日 平成27年4月14日 (2015. 4. 14)
 (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 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (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
 (72) 発明者 岡田 伸二郎
 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】 エレクトロクロミック素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と、前記一対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、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料を含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が 1. 2 以下であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項 2】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士の酸化電位の差の絶対値が全て 6 0 m V 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 3】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士の酸化電位の差の絶対値が全て 2 0 m V 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 4】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が 2. 2 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 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 5】

10

20

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が1．3以下であることを特徴とする請求項1乃至4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6】

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、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料を含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．4以下であり、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が1．3以下であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項7】

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、2種以上のカソードエレクトロクロミック材料を含み、

前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．4以下であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項8】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．2以下であることを特徴とする請求項7に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項9】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士の還元電位の差の絶対値が全て60mV以下であることを特徴とする請求項7または8に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項10】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士の還元電位の差の絶対値が全て20mV以下であることを特徴とする請求項7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。

【請求項11】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が2．2以下であることを特徴とする請求項7乃至10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12】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が1．3以下であることを特徴とする請求項7乃至11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13】

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、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料と2種以上のカソードエレクトロクロミック材料とを含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士および前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．4以下であり、

前記アノードエレクトロクロミック材料と前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．4以下であ

10

20

30

40

50

ることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項 14】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士および前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が 1.2 以下であることを特徴とする請求項 13 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 15】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士および前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が 2.2 以下であることを特徴とする請求項 13 または 14 に記載のエレクトロクロミック素子。

10

【請求項 16】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士および前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が 1.3 以下であることを特徴とする請求項 13 乃至 15 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 17】

前記アノードエレクトロクロミック材料と前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が 2.2 以下であることを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。

20

【請求項 18】

前記アノードエレクトロクロミック材料同士の酸化電位の差の絶対値が全て 60 mV 以下であることを特徴とする請求項 13 乃至 17 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 19】

前記カソードエレクトロクロミック材料同士の還元電位の差の絶対値が全て 60 mV 以下であることを特徴とする請求項 13 乃至 18 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 20】

請求項 1 乃至 19 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。

30

【請求項 21】

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り、パルス電圧波形の波高値を変化させずに前記エレクトロクロミック素子の透過率を維持し、前記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を変えることで前記エレクトロクロミック素子の透過率を制御することを特徴とする請求項 20 に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 22】

請求項 1 乃至 19 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子を有することを特徴とする光学フィルタ。

40

【請求項 23】

請求項 22 に記載の光学フィルタと、前記光学フィルタを通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 24】

請求項 22 に記載の光学フィルタと、複数のレンズを有する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 25】

請求項 1 乃至 19 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子を有することを特徴とする窓材。

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素子に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミック（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（酸化反応あるいは還元反応）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。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。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。また、吸収波長が異なる複数の材料を混合することで色の状態を任意に制御できる利点が知られている。これらEC素子を光学フィルタに用いるためには、光透過率の任意な制御（階調制御）に加えて、光の吸収の波長選択性（吸収スペクトル）が大きく変化しないことが求められる。

10

【0003】

EC素子の階調制御には、駆動電圧の大きさを変える電圧変調方法や、電圧印加期間のパルス幅（Duty比）を変えるパルス幅変調方法が知られている。特許文献1では、低分子系有機EC材料を用いたEC素子において、電圧変調方法で階調制御を行っている。電圧変調方法では、アノード性材料同士あるいはカソード性材料同士の酸化還元電位差が大きいと駆動電圧の違いによって、材料の反応比に違いが生じ、吸収スペクトルの形状を保持することができなくなる。特許文献1では、上記課題を解決するために、アノード性材料同士あるいはカソード性材料同士の酸化還元電位差を60mV以内に設計している。酸化還元電位が揃うことで駆動電圧の違いによる、吸収スペクトルの変化を抑制している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2001-519922号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、EC素子を電圧変調方法で駆動する場合、印加電圧を大きくすることで、EC材料に電氣的な負荷が加わり劣化が促進されやすいこと、水や酸素などの不純物の電気特性の影響が顕在化しやすいこと、などの課題を含む。

【0006】

このため、駆動方法としてはパルス幅変調方法が好ましい。パルス幅変調方法では印加電圧を一定とし、パルスの一周期に占める電圧印加期間、即ち、電気化学反応が制御される期間を調整する。一定電圧下での駆動であるため、電圧変調方法で見られた、EC材料への過度の電氣的負荷や、不純物の電気特性への影響が抑制される。さらに、材料の反応比に違いが生じることが少ないため、酸化還元電位が違うアノード性材料同士あるいはカソード性材料同士でも階調制御に対して吸収スペクトルの保持が行いやすい。このように、EC素子では、一定電圧下のパルス幅変調方法を用いることで吸収スペクトルを保持した状態で階調制御を行うことができる。

40

【0007】

しかしながら、複数のアノード性材料、あるいは、複数のカソード性材料を有するEC素子においては、駆動環境温度によって、その吸収スペクトルが変化してしまう課題があった。即ち、電気化学反応の温度依存性がアノード性材料同士或いはカソード性材料同士で異なる場合、一定電圧下での駆動であっても駆動環境温度が違うとアノード性材料同士

50

或いはカソード性材料同士の反応比に違いが生じる。その結果、吸収スペクトルの形状を保持することができなくなる。

【0008】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、駆動環境温度が変化しても、吸収スペクトルを保持した状態で階調制御が可能であるEC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】

【0009】

本発明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、

10

前記エレクトロクロミック層は、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料を含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.2以下であること、

前記エレクトロクロミック層は、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料を含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.4以下であり、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長軸長と分子短軸長の積である面積が等しいまたは前記面積の比（面積大／面積小）が1.3以下であること、

20

前記エレクトロクロミック層は、2種以上のカソードエレクトロクロミック材料を含み、

前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.4以下であること、

または

前記エレクトロクロミック層は、2種以上のアノードエレクトロクロミック材料と2種以上のカソードエレクトロクロミック材料とを含み、

前記アノードエレクトロクロミック材料同士および前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.4以下であり、

30

前記アノードエレクトロクロミック材料と前記カソードエレクトロクロミック材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.4以下であること、

を特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、駆動時の温度が変化した場合であっても、吸収スペクトルの変化が小さいEC素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

40

【図1】本発明のEC素子の一例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明のEC装置の一例を示す模式図である。

【図3】本発明のEC素子の駆動制御形態の一例を説明する図である。

【図4】検討用EC素子をパルス幅変調で駆動した場合の吸収スペクトルを示す図である。

【図5】検討用EC素子を異なる環境温度下で駆動したときの吸収スペクトルを示す図である。

【図6】本発明の撮像装置の一例を示す図である。

【図7】本発明の窓材の一例を示す図である。

【図8】表3に示す結果をプロットした図である。

50

【図 9】実施例 1 の E C 素子の各温度での吸収スペクトルを規格化して重ね合わせた図である。

【図 10】比較例 1 の E C 素子の各温度での吸収スペクトルを規格化して重ね合わせた図である。

【図 11】実施例 2 の E C 素子の各温度での吸収スペクトルを規格化して重ね合わせた図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

＜E C 素子＞

図 1 は、本発明の E C 素子の一例を示す模式的断面図である。図 1 の E C 素子は、透明な電極 3, 5 を形成した透明な基板 2, 6 を、電極 3, 5 面が対向するようスペーサ 4 を介して貼り合せ、一対の電極 3, 5 とスペーサ 4 で形成された空隙内にエレクトロクロミック層（E C 層）7 が存在する構造である。E C 層 7 は、2 種以上のアノードエレクトロクロミック材料と 2 種以上のカソードエレクトロクロミック材料の少なくとも一方を含む。電極 3, 5 の間に電圧を印加することで、E C 材料は電気化学的反応を起こす。

【0013】

一般に有機 E C 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 E C 素子は高い光透過率を示す。両電極間に電圧を印加すると有機 E C 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 E C 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 E C 素子は低い光透過率を示す。また、代表的な有機 E C 材料であるピオロゲンのように、初期状態で透明なジカチオン構造を形成し、一電子還元で青色に着色する材料も存在する。

【0014】

以下では、E C 素子の光透過率を E C 素子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。

【0015】

＜基板 2, 6＞

E C 素子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。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。

【0016】

＜電極 3, 5＞

E C 素子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、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ともに高い導電性を有した材料からなることがより好ましい。これらの材料として、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）、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。また、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。本発明のEC素子においては、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。尚、これらの電極材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0017】

<EC層7>

EC層7は、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。

【0018】

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。具体的には水その他、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。

【0019】

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LiClO₄、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiI、NaI、NaSCN、NaClO₄、NaBF₄、NaAsF₆、KSCN、KCl等のLi、Na、Kのアルカリ金属塩等や、(CH₃)₄NBF₄、(C₂H₅)₄NBF₄、(n-C₄H₉)₄NBF₄、(C₂H₅)₄NBr、(C₂H₅)₄NClO₄、(n-C₄H₉)₄NClO₄等の4級アンモニウム塩および環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。また、イオン液体を用いることもできる。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。

【0020】

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れば、どのようなものであっても構わない。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。

【0021】

有機EC材料の組合せとして、酸化反応で着色を示すアノード性の材料を二種以上用いても良く、還元反応で着色を示すカソード性の材料を二種以上用いても良い。また、アノード性の材料とカソード性の材料を、一方を一種、他方を二種以上、或いは、両方とも二種以上用いても良く、組合せは任意である。

【0022】

有機EC材料の具体例としては、例えば、ビピリジン誘導体、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-ビピリジル錯体、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、ビピリジン誘導体の内、ビオロゲン系化合物は、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。

【0023】

アノード性のEC材料としては、チオフェン誘導体、フェロセンなどのメタロセン誘導体、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、及びピラゾリン誘導体等が挙げられる。ただし、本発明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。

カソード性のEC材料としては、ビオロゲン誘導体等のビピリジン誘導体、アントラキ

10

20

30

40

50

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、ビオロゲン誘導体が好ましい。

【0024】

特に温度変化に対して吸収スペクトルを保持するためには、これら材料が会合体を形成しにくいことが好ましい。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。会合体の形成のし易さは温度に対して変化するため、このような材料においては、温度の変化で単量体の吸収と会合体の吸収の比が変化してしまう。会合体形成を避けるためには、嵩高い置換基を設け立体障害により会合体形成を抑制する方法が好適に用いられる。

【0025】

EC層7は液体また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。ゲル化には、溶液にさらにポリマーやゲル化剤を含有させる。ポリマー（ゲル化剤）としては、特に限定されず、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、ナフィオンなどが挙げられる。このようにEC層7として粘稠若しくはゲル状としたもの等を用いることができる。

【0026】

また、上記のような混合状態で使用する他、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）にこれら溶液を担持させても良い。

【0027】

< EC装置及び駆動方法 >

図2は、本発明のEC装置の一例を示す模式図である。図2のEC装置は、EC素子1と、EC素子1を駆動する駆動手段を有する。図2において、駆動手段は、駆動電源8、抵抗切替器9、制御器10を有する。駆動手段は、好ましくはEC素子1の透過率をパルス幅変調により制御する手段であり、パルス電圧波形の波高値を変化させずにEC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を変えることでEC素子の透過率を制御する。

【0028】

駆動電源8は、EC素子1に、EC材料が電気化学反応を生じるのに必要な電圧（駆動電圧V1）を印加する。本発明のEC素子の様にEC層7が複数種のEC材料を含有すると、EC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ため、駆動電圧V1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10の信号で行われる。本発明では、EC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。

【0029】

抵抗切替器9は、駆動電源8とEC素子1を含む閉回路中に、抵抗R1および抵抗R1よりも大きな抵抗R2を切り替えて直列に接続するものである。抵抗R1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10Ω以下である。抵抗R2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1MΩ以上である。なお、抵抗R2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R2と見なすことで閉回路と考えることができる。

【0030】

制御器10は、抵抗切替器9に切替信号を送り、抵抗R1および抵抗R2のスイッチングを制御する。

【0031】

図3は、本発明のEC素子の駆動制御形態の一例を説明する図である。図3において、 $t = ON$ の駆動開始点から、EC素子1にはEC層で電気化学反応が生じる一定電圧V1

10

20

30

40

50

が駆動電源 8 により印加される。抵抗切替器 9 は、制御器 10 の信号を受けて EC 素子 1 と駆動電源 8 を含む閉回路に抵抗 R 1 あるいは抵抗 R 2 をスイッチして接続する。なお、抵抗 R 2 が空気である場合、一定電圧 V 1 を印加した状態で、抵抗切替器 9 が配線の接続と非接続のスイッチングを行うことになる。すなわち、抵抗切替器 9 の動作によって閉回路状態と開回路状態がスイッチされることになる。閉回路状態は電圧印加状態であり、開回路状態は電源に直列に高抵抗（空気）が挿入された状態である。なお、以降の記載では、この開回路状態を「電圧印加休止状態」と称し、その期間を「電圧印加休止期間」と称する場合がある。本発明における「電圧印加休止状態」は一定電圧 V 1 を印加した状態で電源に直列に高抵抗が挿入された状態のみならず、電圧を印加していない状態も含むものとする。また、「電圧印加休止期間」は一定電圧 V 1 を印加した状態で電源に直列に高抵抗が挿入された期間のみならず、電圧を印加していない期間も含むものとする。また、電圧印加休止状態においては、電圧 V 1 の印加で着色した材料を消色した状態に戻す消去電圧を印加しても構わない。

10

【0032】

電圧印加状態と休止状態のスイッチングの制御は制御器 10 が行い、電圧印加期間 t_{on} と休止期間 t_{off} の和を 1 周期（期間 T）とした連続パルス抵抗切替器 9 に送信する。この際の、1 周期に占める電圧印加期間の割合を Duty 比と定義する。

【0033】

パルス駆動の Duty 比を保持した場合、電圧の印加期間 t_{on} では EC 材料が着色し、休止期間 t_{off} には EC 材料の自己消色が生じる。自己消色現象は電気化学反応で生じた EC 材料のカチオンあるいはアニオンの不安定さや、異なる電位を持つ対向電極へのカチオンあるいはアニオンの拡散、カチオンとアニオンの衝突などに起因する。この着色量と自己消色量がつりあうところで、吸光度が保持される。駆動電源の一定電圧下で、Duty 比を固定して有機 EC 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 Duty 比よりも小さな Duty 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 Duty 比よりも大きな Duty 比に固定すればよい。

20

【0034】

このような駆動電圧 V 1 の間欠的な駆動をもって吸光度の大きさを制御できるのは、有機 EC 素子が自己消色現象を有するからであり、該駆動方法は有機 EC 素子に適した方法であると言える。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 100 ミリ秒以下であることが好ましく、より好ましくは 10 ミリ秒以下である。

30

【0035】

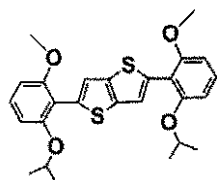
<EC 材料の組み合わせ>

検討用の EC 素子を作製した。EC 素子の構成は図 1 に示す通りであり、150 μm のスペーサ 4 を介して 2 枚の ITO 基板（ガラス製の基板 2、6 に ITO からなる電極 3、5 を形成したもの）を貼り合せている。尚、一方の ITO 電極上には SnO_2 の粒子からなる多孔質層が形成されている。そして、基板 2、6 とスペーサ 4 で形成された空隙に、EC 層 7 を有する。EC 層 7 としては、アノード EC 材料である化合物 1～4 を支持電解質 Tetra butyl ammonium perchlorate (TBAP) とともに炭酸プロピレン溶媒に溶解した溶液が注入されている。化合物 1～4 の濃度はそれぞれ 2 mM、8 mM、13 mM、30 mM であり、TBAP の濃度は 0.1 M である。駆動電圧の印加に対して、化合物 1～4 は作用極である平板な ITO 電極上で反応し、多孔質層付き ITO 電極は対極として使用される。

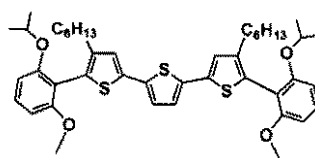
40

【0036】

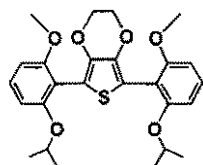
【化 1】



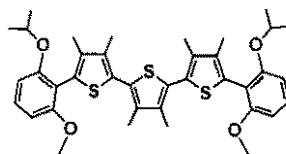
化合物 1



化合物 2



化合物 3



化合物 4

【0037】

化合物 1～4 の酸化電位及び分子長（長軸長、短軸長）、分子長軸長と分子短軸長の積である分子平面の面積を表 1 に示す。酸化電位は、サイクリックボルタンメトリーにより求め、フェロセンの電位を基準にして表した。尚、還元電位についても同様である。化合物 2 と化合物 3、化合物 3 と化合物 4 の分子長（長軸長）比（分子長大／分子長小）は、1.4 を超えている。また、化合物 1 と化合物 3、化合物 1 と化合物 4、化合物 2 と化合物 3 の酸化電位差の絶対値は 60 mV を越えている。

【0038】

【表 1】

	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4
酸化電位[mV]	385	419	515	468
分子長軸長[Å]	14.7	19.3	12.0	18.3
分子短軸長[Å]	9.5	10.8	9.2	9.5
分子面積[Å ²]	139.7	208.4	110.4	173.9

【0039】

作製した検討用 EC 素子を、室温にてパルス幅変調で駆動した場合の吸収スペクトルを図 4 に示す。パルス幅変調駆動では、印加電圧を 1.7 V に固定し、電圧印加期間と休止期間を任意の Duty 比で交互にスイッチングした。パルスの一周期は 100 Hz（10 m秒）であり、Duty 比をそれぞれ 0.025%、0.5%、0.1%、1% とした。Duty 比が大きいほどパルスの一周期に占める電圧印加期間が大きいことになる。消色した状態から各 Duty 比で駆動して EC 素子の吸光度を変化させた。図 4（a）はパルス幅変調駆動で飽和した時点の吸収スペクトルであり、図 4（b）は図 4（a）の吸収スペクトルを 630 nm で規格化して重ね合わせたものである。Duty 比が大きくなるにつれて到達する吸光度が大きくなり、階調制御が可能であった。また、各階調における吸収スペクトルの形状はほぼ揃っていた。従って、電圧一定下でパルス幅変調駆動方法を用いれば、アノード EC 材料において酸化電位（カソード EC 材料において還元電位）が揃っていなくても階調制御および吸収スペクトルの保持が可能であり、パルス幅変調駆動方法はより好ましい駆動方法である。ただし、アノード EC 材料同士の酸化電位、カソード EC 材料同士の還元電位が略均一であるならば、パルスの波高値、即ち、印加電圧の大きさを変えて制御する駆動方法であってもかまわない。ここで、略均一であるとは、アノード EC 材料同士の酸化電位の差およびカソード EC 材料同士の還元電位の差がそれぞれ 60 mV 以内、好ましくは 20 mV 以内、さらに好ましくは 10 mV 以内をいう。

【0040】

ここで、検討用 EC 素子のアノード EC 材料同士の一部は、分子長比（分子長大／分子長小）が 1.4 を超えている。図 5 は、検討用 EC 素子を電圧一定下で 30℃、40℃、

50℃の各温度で駆動させたときの吸収スペクトルを示したものである。電圧は1.8Vとし、Duty比は100%としている。消色した状態から各温度で駆動して素子の吸光度を変化させると、吸収スペクトルの形状は各温度で異なった。これは、各材料における電気化学反応の温度依存性が異なっているためであり、一定電圧下での駆動であっても駆動環境温度が違えばアノードEC材料同士（カソードEC材料同士）の反応比に違いが生じ、吸収スペクトルの形状を保持することができなくなる。そのため、温度依存性をアノードEC材料同士あるいはカソードEC材料同士で揃えるための工夫が必要となる。

【0041】

本発明者らの検討において、アノードEC材料同士あるいはカソードEC材料同士の温度依存性を揃えるためには、第一に、各材料同士の分子の大きさを揃えること、第二に、各材料同士の酸化電位／還元電位を揃えることが有効であることが分かった。このような現象が起こる理由を以下に述べる。

10

【0042】

EC材料の電気化学的電極反応においては、EC材料の拡散と、電極／EC材料間の電子移動の2つが支配因子であると考えられることができる。

【0043】

このうち拡散に関しては、下記式(1)で示したStokes-Einsteinの式で表すことができる。

【0044】

【数1】

20

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot a \cdot \eta(T)} \quad \dots (1)$$

【0045】

ここで、Dは拡散係数、 k_B はボルツマン定数、Tは温度、aは分子サイズの半分、 $\eta(T)$ は温度項を含む溶媒の粘性を表している。

【0046】

式(1)に見るように拡散係数Dは、分子のサイズaや温度Tをパラメーターとし、分子の大きさによって拡散係数が異なり、温度によっても拡散係数が変化することが分かる。しかし、混合溶液中での材料間の拡散係数の比を考えると、比は温度項が相殺されるため、常に一定となる。すなわち、駆動環境温度が変化して各材料の拡散が変化しても、材料間の拡散の比は変化しないことになる。これから、拡散の項が温度変化に対する吸収スペクトルの変化に繋がるとは考えにくい。

30

【0047】

一方、電子移動に関しては下記式(2)で示したButler-Volmerの式は電気化学分野では最も知られた式である。

【0048】

【数2】

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F (E - E_0)}{RT}\right) \right] \quad \dots (2)$$

40

【0049】

ここで、iは電流密度、 i_0 は交換電流密度、 α は通過係数、nは電荷数、Fはファラデー定数、Eは電極電位、 E_0 は材料の酸化電位（還元電位）、Rは気体定数、Tは温度を表している。

【0050】

電子移動律速下で流れる反応電流は材料の酸化還元電位 E_0 と温度Tをパラメーターとし、かつ、これらパラメーターは指数関数の項で定義されている。このため、酸化電位（還元電位）が異なる材料間の反応電流の比は温度に対して一定とならない。このため、材料間の反応量を揃えるためには材料同士の酸化電位（還元電位）を揃えることが有効であ

50

る。

【0051】

また、電子移動に関しては、下記式(3)～(5)で示したMarcus理論が知られている。

【0052】

【数3】

$$k = Z A \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \quad \dots (3)$$

10

$$G^* = \frac{L_e}{8} \left(1 + \frac{\Delta G}{L_e}\right)^2 \quad \dots (4)$$

$$L_e = \left(\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \dots (5)$$

【0053】

ここで、 k は速度定数、 Z は衝突頻度、 A は非断熱因子、 G^* は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 L_e は電極反応における再配向エネルギー、 ΔG は反応自由エネルギー、 q は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は溶媒の比誘電率、 a は分子サイズの半分、 n は溶媒の屈折率を表している。

20

【0054】

Marcus理論によれば、分子の大きさが電子移動の項に影響する。極性を有する材料が電子の授受で電子状態を変化させる場合、極性変化に付随して、材料を取り巻く溶媒分子の再配向を伴う。電極／材料間の電子移動の速度定数 k における活性化エネルギー G^* は、この溶媒分子の再配向エネルギー L_e で定義され、 L_e は分子の大きさ a をパラメーターとする。これから材料間の電子移動の速度定数を揃えるためには材料同士の分子の大きさを揃えることが有効である。

【0055】

30

このように温度依存性を支配する材料の活性化エネルギーは、拡散ではなく電子移動の影響を受ける。また、電子移動を揃えるためには、材料間の酸化電位（還元電位）および分子の大きさを揃えることが有効である。

【0056】

本発明者らの検討において、酸化電位／還元電位よりも、分子サイズの影響が大きい結果が得られており、アノードEC材料同士又はカソードEC材料同士の全ては、分子長が等しい又は分子長の比（分子長大／分子長小）が1.4以下であることが必要である。さらに、アノードEC材料同士またはカソードEC材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1.2以下であることが好ましい。ここで、化合物が長軸および短軸を有する場合、分子長は長軸長を意味する。

40

【0057】

また、Marcus理論において分子の大きさは式(5)における a を半径とする球体として定義されている。実際のエレクトロクロミック材料の分子構造は、化合物1～4に見られるように球体ではなく、長軸および短軸で定義される構造である。仮に、分子の平面性を略均一であるとした場合、分子の大きさを分子長軸長と分子短軸長の積である面積として定義すると、より分子構造が反映されたものとして扱うことができると考えられる。

【0058】

分子サイズを面積として定義する場合、アノードEC材料同士又はカソードEC材料同士の全ては、面積が等しい又は面積の比（面積大／面積小）が2.2以下であることが好

50

ましい。さらに、アノードEC材料同士またはカソードEC材料同士のすべては、面積が等しいまたは面積の比（面積大／面積小）が1．88以下、好ましくは1．57以下、より好ましくは1．3以下であることが好ましい。

【0059】

また、EC層が2種以上のアノードEC材料を含む場合、アノードEC材料同士の酸化電位の差の絶対値が全て60mV以下であることが好ましく、20mV以下であることがより好ましい。同様に、EC層が2種以上のカソードEC材料を含む場合、カソードEC材料同士の還元電位の差の絶対値が全て60mV以下であることが好ましく、20mV以下であることがより好ましい。さらに、EC層が2種以上のアノードEC材料と2種以上のカソードEC材料とを含む場合、アノードEC材料とカソードEC材料同士のすべては、分子長が等しいまたは分子長の比（分子長大／分子長小）が1．4以下であることが好ましく、面積が等しいまたは面積の比（面積大／面積小）が2．2以下であることが好ましい。

10

【0060】

《光学フィルタ》

本発明の光学フィルタは、上述した本発明のEC素子を有する。本発明の光学フィルタは、EC素子を駆動する駆動手段を有することが好ましく、例えば図2で示したEC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。また、本発明の光学フィルタは、EC素子に接続されている能動素子を有してよい。能動素子は、EC素子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。

20

【0061】

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、光学フィルタとして、減光（Neutral Density, ND）フィルタを構成した場合について説明する。

【0062】

減光フィルタは黒色吸収であり、可視光域で均等な光吸収が必要である。有機EC材料を用いた黒色吸収の実現には、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なものとすればよい。有機EC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することが可能である。

30

【0063】

低分子系の有機EC材料では、一般に一つの材料でカバーできる波長域は100nm～200nmである。可視光域である380nm～750nm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EC材料を用いることが好ましい。例えば、有機EC材料として、アノードEC材料を3種類以上、カソードEC材料を3種類以上、あるいは、アノードEC材料を2種以上かつカソードEC材料を2種以上用いることが好ましい。

【0064】

本発明の減光（ND）フィルタの駆動例を以下に示す。一般的に減光（ND）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。1/2～1/64までの減光を行うには、吸光度の変化量を0．3刻みで0～1．8まで制御できれば良い。

40

【0065】

EC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んでいる。正確な制御のためには光量を計測する外部モニターを光学フィルタの一部として付属させても良い。

【0066】

《撮像装置及びレンズユニット》

50

本発明の撮像装置は、上述した本発明の光学フィルタと、光学フィルタを通過した光を受光する受光素子とを有する。

【0067】

また、本発明のレンズユニットは、上述した本発明の光学フィルタと、複数のレンズを有する光学系とを有する。光学フィルタは、光学フィルタを通過した光が光学系を通過するように配置されていてもよいし、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。

【0068】

図6は、本発明の光学フィルタを用いた撮像装置を示す模式図であり、図6(a)は、本発明の光学フィルタを用いたレンズユニットを有する撮像装置、図6(b)は、本発明の光学フィルタを有する撮像装置である。図6に示す様に、レンズユニット102はマウント部材(不図示)を介して撮像装置103に着脱可能に接続されている。

10

【0069】

レンズユニット102は、複数のレンズあるいはレンズ群を有するユニットである。例えば、図6(a)において、レンズユニット102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を表している。被写体側(紙面向かって左側)より順に正の屈折力の第1のレンズ群104、負の屈折力の第2のレンズ群105、正の屈折力の第3のレンズ群106、正の屈折力の第4のレンズ群107の4つのレンズ群を有する。第2のレンズ群105と第3のレンズ群106の間隔を変化させて変倍を行い、第4のレンズ群107の一部のレンズ群を移動させてフォーカシングを行う。レンズユニット102は、例えば、第2のレンズ群105と第3のレンズ群106の間に開口絞り108を有し、また、第3のレンズ群106と第4のレンズ群107の間に光学フィルタ101を有する。レンズユニット102を通過する光は、各レンズ群104乃至107、開口絞り108および光学フィルタ101を通過するよう配置されており、開口絞り108および光学フィルタ101を用いて光量の調整を行うことができる。

20

【0070】

また、レンズユニット102内の構成は適宜変更可能である。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(撮像装置103側)に配置でき、また、第1のレンズ群104よりも前に配置しても良く、第4のレンズ群107よりも後に配置しても良い。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。また、レンズユニット102の形態も適宜選択可能であり、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良く、その他の方式であっても構わない。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。

30

【0071】

撮像装置が有するガラスブロック109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。また、受光素子110は、レンズユニット102を通過した光を受光するセンサ部であって、CCDやCMOS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良く、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。

40

【0072】

図6(a)のように、光学フィルタ101がレンズユニット102に組み込まれている場合、駆動手段はレンズユニット102内に配置されても良く、レンズユニット102外に配置されても良い。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素子と駆動手段を接続し、駆動制御する。

【0073】

図6(b)に示す様に、撮像装置103自体が本発明の光学フィルタ101を有していても良い。光学フィルタ101は撮像装置103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配置されていれば良い。図6(b)においては、例えば光学フィルタ101は受光素子110の直前に配置されている。

50

撮像装置 103 自体が光学フィルタ 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。

【0074】

このような撮像装置は、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。

【0075】

本発明の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。

【0076】

《窓材》

本発明の窓材は、上述した本発明の EC 素子を有する。本発明の窓材は、EC 素子を駆動する駆動手段を有することが好ましく、例えば図 2 で示した EC 装置を窓材として適用できる。図 7 は、本発明の窓材を示す図であり、図 7 (a) は斜視図、図 7 (b) は図 7 (a) の X-X' 断面図である。

【0077】

図 7 の窓材 111 は調光窓であり、EC 素子 1 と、それを挟持する透明板 113 と、全体を囲繞して一体化するフレーム 112 とから成る。駆動手段はフレーム 112 内に一体化されていても良く、フレーム 112 外に配置され配線を通して EC 素子 1 と接続されていても良い。

【0078】

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。図 7 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 と見なしても構わない。

【0079】

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し、一体化された形態を有するもの全般をフレームとして見なして構わない。

【0080】

係る調光窓は、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。このような調光窓は、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。

【実施例】

【0081】

＜実施例 1＞

本実施例では、有機 EC 材料として酸化反応により中性種からカチオンを形成して着色するアノード性 EC 材料を例にあげ、アノード性 EC 材料同士を組み合わせた時の駆動環境温度に対する吸収スペクトルの形状を測定した結果について説明する。

【0082】

まず、有機 EC 材料を二種含有する混合溶液の吸収スペクトルの温度依存性を測定した。

【0083】

使用した有機 EC 材料は以下に示す化合物 3、5～9 であり、表 2 に各材料の酸化電位と分子長（長軸長、短軸長）、面積をそれぞれ示した。尚、酸化電位は、サイクリックボルタンメトリーにより求め、フェロセンの電位を基準にして表した。いずれも、中性状態から電気化学的に酸化してカチオンを形成すると可視域に吸収を示すチオフェン系のアノ

10

20

30

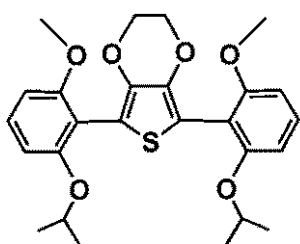
40

50

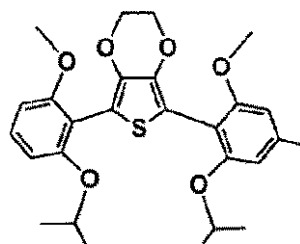
ードEC材料である。また、カチオン種同士が会合体を形成する材料では会合体の吸収がスペクトルの変動に繋がる可能性があるため、会合体形成の影響が少ない材料を選択した。

【0084】

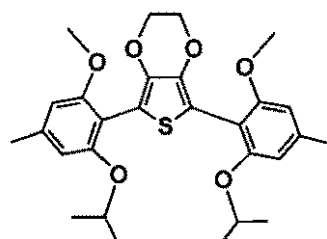
【化2】



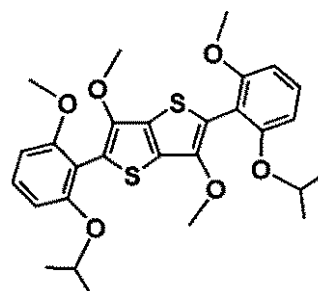
化合物3



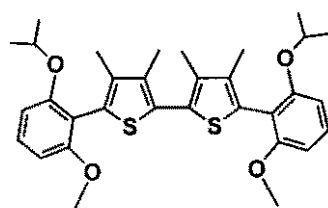
化合物5



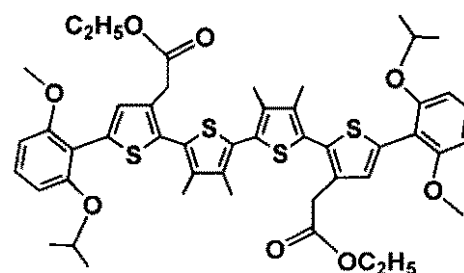
化合物6



化合物7



化合物8



化合物9

【0085】

【表2】

	化合物3	化合物5	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9
酸化電位[mV]	515	446	403	454	463	450
分子長軸長[Å]	12.0	13.3	14.5	14.7	16.1	23.1
分子短軸長[Å]	9.2	9.1	9.1	9.5	9.4	14.5
分子面積[Å ²]	110.4	121.0	132.0	139.7	151.3	335.0

【0086】

支持電解質にT B A Pを、有機溶媒に炭酸プロピレン（P C）を使用し、表3に示す有機E C材料二種を含む混合溶液を調整した。各E C材料の濃度は数m M～数十m M、T B A Pの濃度は0. 1 Mである。

【0087】

混合溶液の測定には、メッシュ状の白金電極（作用電極；W E）とワイヤー上の白金電極（対向電極；C E）を並べ、参照電極R E（A g / A g ⁺）を配置した、光路長1 m mのガラスセルを用いた。メッシュ電極でE C材料を酸化・着色させ、メッシュ電極を通過する透過光を用いて紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを測定した。駆動電圧の印加にはソーラートロン社製ポテンシオスタット（セルテスト1 4 7 0 E）を、分光測定にはオーシャンオプティクス社製分光器（U S B 2 0 0 0－U V－V I S）を使用し、電圧印加に伴うE C材料の吸光度変化を1 s c a n / s e c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℃～50℃の範囲の温度制御下で電気特性および吸収スペクトル測定を行った。

【0088】

温度変化に対する吸収スペクトルの保持の良否は以下のようにして行った。ある2つの材料の組合せに対して、各温度で得られた吸収スペクトルをフィッティングにより各材料の吸収に分割する。各材料の温度変化に対する到達吸光度の関係をアレニウスプロットする。これから、2つの材料の組合せにおける、各材料の吸光度の活性化エネルギーが求まる。この吸光度の活性化エネルギーが揃っている材料同士では、温度変化に対しても反応量比を変化させないため、温度変化に対して吸収スペクトルが保持される。

【0089】

表3に、各材料間の酸化電位差の絶対値及び分子長（長軸長）比（分子長大／分子長小）及び面積比（面積大／面積小）並びに温度変化に対する吸収スペクトル保持の良否を三段階（良好な順に◎、○、×）で示した。併せて、図8（a）に、酸化電位差の絶対値を横軸、分子長比を縦軸として、温度変化に対する吸収スペクトル保持の良否をプロットした。また、図8（b）に、酸化電位差の絶対値を横軸、面積比を縦軸として、温度変化に対する吸収スペクトル保持の良否をプロットした。

【0090】

【表3】

有機EC材料		酸化電位差の 絶対値 [mV]	分子長比 (大/小)	面積比 (大/小)	吸収スペクトル 保持の良否
化合物3	化合物7	61	1.225	1.265	○
化合物3	化合物8	52	1.342	1.371	○
化合物3	化合物9	65	1.925	3.034	×
化合物5	化合物7	8	1.105	1.154	◎
化合物5	化合物8	17	1.211	1.250	◎
化合物6	化合物7	51	1.014	1.058	○
化合物6	化合物8	60	1.110	1.147	○
化合物6	化合物9	47	1.593	2.538	×
化合物7	化合物8	9	1.095	1.084	◎
化合物7	化合物9	4	1.571	2.398	×
化合物8	化合物9	13	1.435	2.213	×

【0091】

図8から、「酸化電位差」と「分子長比」あるいは「面積比」の影響を見ると、「分子長比」あるいは「面積比」がより厳しく効いてくる結果であった。本実施例で測定した11通りの組合せに対して、分子長比が1.4以下、あるいは、面積比が2.2以下に収められれば、温度変化に対して吸収スペクトルの保持が許容される範囲であった。さらに、酸化

電位差が60 mV以下に収まれば、より温度変化に対して吸収スペクトルの保持に有効であった。さらに好ましくは、分子長比が1.2以下に、面積比が1.3以下に、酸化電位差が20 mV以下に収まれば、温度変化に対して吸収スペクトルはほぼ変化せずに保持され、非常に有効であった。

【0092】

本実施例ではアノード性EC材料を用いた検討であるが、前述した式(2)～(5)の関係から、カソード性EC材料であっても同様な結果であると予測可能である。尚、カソード性EC材料の場合は、還元電位差が60 mV、より好ましくは20 mV以下となる。

【0093】

上記検討に基づき、分子長比が1.4以下であり、酸化電位差が60 mV以下である2材料(化合物7と化合物8)の溶液でEC素子を作製した。EC素子の構成は図1に示す通りであり、125 μ mのスペーサ4を介して2枚のガラスFTO基板(ガラス製の基板2, 6にフッ素ドーパ酸化スズ薄膜からなる電極3, 5を形成したもの)を貼り合せている。尚、一方のFTO表面には酸化スズの粒子からなる多孔質膜が形成されている。そして、基板2, 6とスペーサ4で形成された空隙に、EC層7を有する。EC層7としては、化合物7と化合物8を支持電解質(TBAP)とともに炭酸プロピレン溶媒に溶解した溶液が注入されている。化合物7および化合物8の濃度は10 mMであり、TBAPの濃度は0.1 Mである。駆動電圧は多孔質が形成されていない電極を+側、多孔質が形成された電極を-側として印加される。中性状態から酸化反応によってカチオン種を形成する化合物7および化合物8は多孔質が形成されていない+側の電極で着色反応を示す。

【0094】

図9は、作製したEC素子の各温度に対する吸収スペクトルを規格化して重ね合わせたものである。0℃、12.5℃、25℃、37.5℃、50℃の各駆動環境温度下で、2.0 Vの一定電圧をDuty比100%で印加し、5秒後に得られた吸収スペクトルを用いている。図9に示すように、本実施例のEC素子は、温度変化に対しても吸収スペクトルの形状をほぼ保持することが可能であった。このように、アノード性材料同士の分子長比および酸化電位差を好適に設計することで材料同士の温度特性を揃えることが可能であった。これはカソード性材料同士(この場合は還元電位)であっても同様であると推測でき、代表的なカソード性EC材料であるピオロゲン誘導体においても、これら関係を満たすことが好ましい。

【0095】

<比較例1>

EC材料として、分子長比が1.4を越え、酸化電位差が60 mV以下である2材料(化合物8と化合物9)を用いた以外は、実施例1と同様にしてEC素子を作製した。

【0096】

図10は、作製したEC素子の各温度に対する吸収スペクトルを実施例1と同様にして測定し、規格化して重ね合わせたものである。図10に示すように、本比較例のEC素子は、温度変化に対して吸収スペクトルの形状が大きく崩れた。化合物8と化合物9は酸化電位の差は約13 mVと非常に近い値である、一方、分子長比は約1.43であり、本発明の範囲外である。また、面積比は2.21であり、本発明の好ましい範囲外である。このように、酸化電位差と分子長比および面積比の影響を見ると、分子長比および面積比がより厳しく効いてくる結果であり、例えば材料間の酸化電位が揃っていても、その分子の長さ(長軸の長さ)、好ましくは更に面積が揃っていなくては、温度特性が大きく異なる結果であった。

【0097】

<実施例2>

本実施例では、アノード性EC材料としてフェナジン誘導体材料を例にあげ、アノード性EC材料同士を組み合わせた時の駆動環境温度に対する吸収スペクトルの形状を測定した結果について説明する。

【0098】

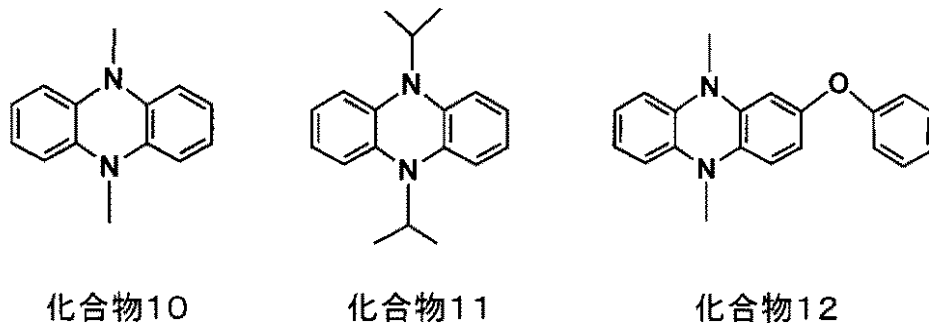
まず、有機EC材料を二種含有する混合溶液の吸収スペクトルの温度依存性を測定した。

【0099】

使用した有機EC材料は以下に示す化合物10～12であり、表4に各材料の酸化電位と分子長（長軸長、短軸長）、長軸長と短軸長を掛け合わせた分子平面の面積をそれぞれ示した。尚、酸化電位は、サイクリックボルタンメトリーにより求め、フェロセンの電位を基準にして表した。いずれも、中性状態から電気化学的に酸化してカチオンを形成すると可視域に吸収を示すフェナジン系のアノードEC材料である。また、カチオン種同士が会合体を形成する材料では会合体の吸収がスペクトルの変動に繋がる可能性があるため、会合体形成の影響が少ない材料を選択した。

【0100】

【化3】



【0101】

【表4】

	化合物10	化合物11	化合物12
酸化電位[mV]	−240	−200	−230
分子長軸長[Å]	9.5	9.6	13.3
分子短軸長[Å]	6.7	9.5	6.7
分子面積[Å ²]	63.7	91.2	89.1

【0102】

化合物10、11、12を2種ずつ、あるいは3種混合し、−5℃、25℃、50℃、80℃の各温度で吸収スペクトルを測定した。測定方法は実施例1と同様である。表5に、各材料間の酸化電位差の絶対値及び分子長比（分子長大／分子長小）及び面積比（面積大／面積小）並びに温度変化に対する吸収スペクトル保持の良否を三段階（良好な順に◎、○、×）で示した。また、図11は、化合物10と化合物11を混合して作製したEC素子の、各温度に対する吸収スペクトルを規格化して重ね合わせたものである。

【0103】

【表5】

有機EC材料			酸化電位差の絶対値[mV]	分子長比(大/小)	面積比(大/小)	吸収スペクトル保持の良否
化合物10	化合物11		40	1.011	1.433	◎
化合物10	化合物12		10	1.400	1.400	◎
化合物11	化合物12		30	1.385	1.023	◎
化合物10	化合物11	化合物12	40	1.400	1.400	◎

【0104】

表 5 から、実施例 1 と同様に、分子長比が 1.4 以下、好ましくは面積比が 2.2 以下に収めれば、温度変化に対して吸収スペクトルの保持が許容される範囲であった。さらに、酸化電位差が 60 mV 以下に収めれば、より温度変化に対して吸収スペクトルの保持に有効であった。このような関係を満たす有機 EC 材料を混合すれば、図 11 に示すように、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で温度が変化しても吸収スペクトルの形状をほぼ保持することが可能であった。また、表 5 に示す通り 3 種類の混合であっても、温度変化に対して吸収スペクトルが保持された。また、このような関係を満たす範囲であれば、3 種類以上の混合であっても、温度変化に対して吸収スペクトルは維持されることが考えられる。

【0105】

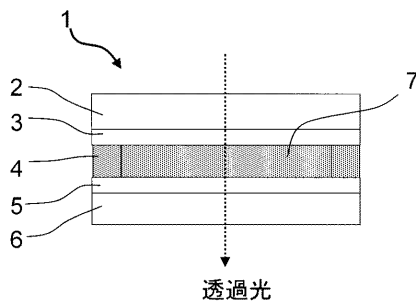
このように、アノード性材料同士の分子長比および酸化電位差を好適に設計することで材料同士の温度特性を揃えることが可能であった。これはカソード性材料同士（この場合は還元電位）であっても同様であると推測できる。

【符号の説明】

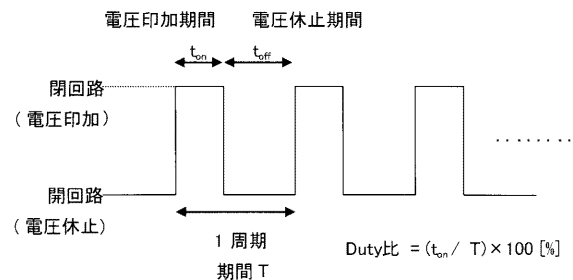
【0106】

1：EC 素子、2，6：基板、3，5：電極、4：スペーサ、7：EC 層、8：駆動電源、9：抵抗切替器、10：制御器

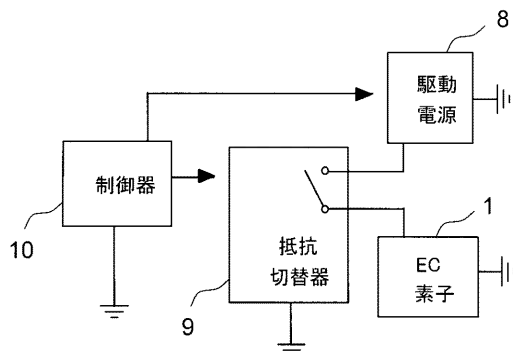
【図 1】



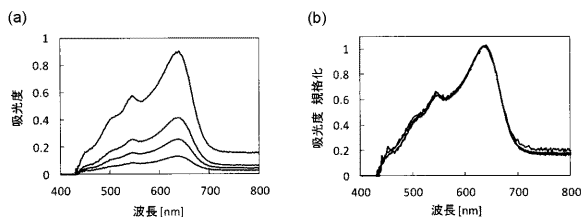
【図 3】



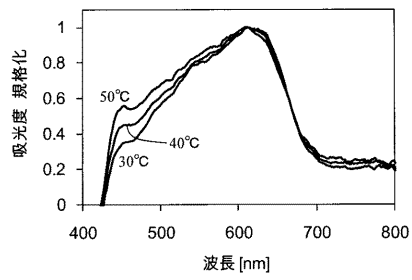
【図 2】



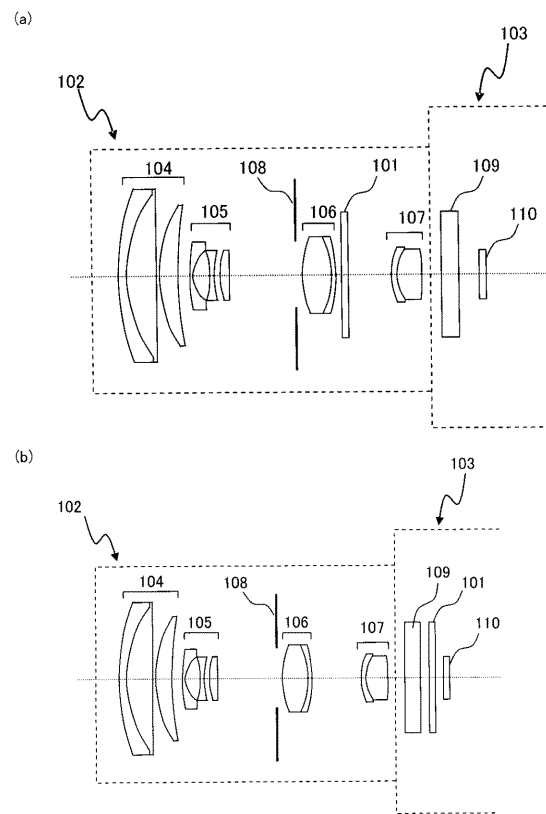
【図 4】



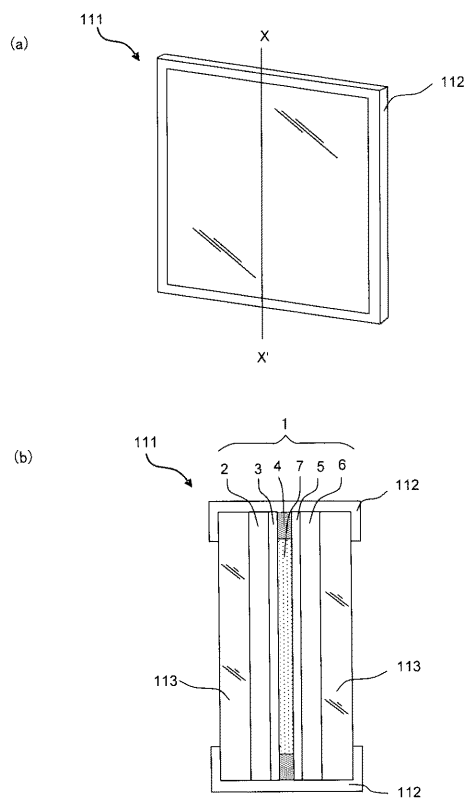
【図 5】



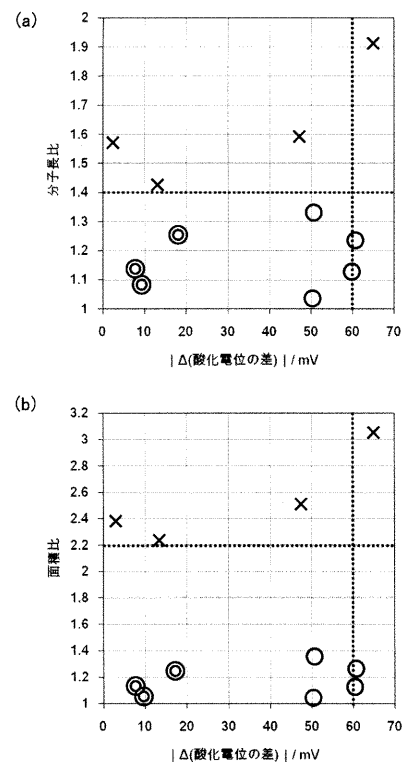
【図 6】



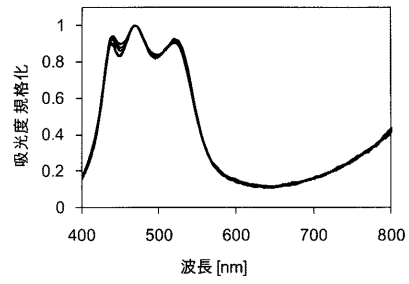
【図 7】



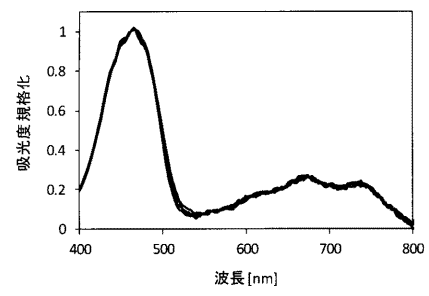
【図 8】



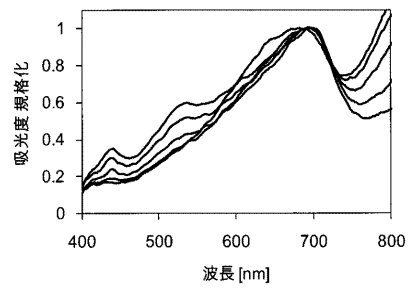
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 憲司
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 久保 亘
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 磯崎 忠昭

- (56)参考文献 特表2001-519922 (JP, A)
特開2015-014784 (JP, A)
国際公開第2012/169093 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/15-1/19
G02B 5/22