

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7030552号  
(P7030552)

(45)発行日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(24)登録日 令和4年2月25日(2022.2.25)

(51)国際特許分類

C 0 7 D	213/53	(2006.01)	F I
C 0 7 D	401/14	(2006.01)	C 0 7 D
C 0 9 K	9/02	(2006.01)	C 0 9 K
E 0 6 B	9/24	(2006.01)	E 0 6 B
G 0 2 B	1/04	(2006.01)	G 0 2 B

213/53	401/14	9/02	A
9/24	1/04	9/24	C

請求項の数 18 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-22090(P2018-22090)  
 (22)出願日 平成30年2月9日(2018.2.9)  
 (65)公開番号 特開2018-135327(P2018-135327)  
 A)  
 (43)公開日 平成30年8月30日(2018.8.30)  
 審査請求日 令和3年2月4日(2021.2.4)  
 (31)優先権主張番号 特願2017-28821(P2017-28821)  
 (32)優先日 平成29年2月20日(2017.2.20)  
 (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 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  
 (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  
 審査官 安藤 倫世

最終頁に続く

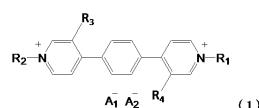
(54)【発明の名称】 有機化合物、エレクトロクロミック素子、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置および窓材

## (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】



一般式(1)において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびヘテロアリール基からそれ各自立に選ばれる。前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、および前記ヘテロアリール基は置換基を有してもよい。

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、炭素原子数1以上10以下のアルキル基からそれ各自立に選ばれる。

A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>は、それぞれ各自立に1価のアニオンを表す。

## 【請求項2】

還元状態において、570 nm以上800 nm以下の範囲に極大吸収波長を有す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R<sub>1</sub>および前記R<sub>2</sub>は、前記アルキル基であることを特徴とする請求項2に記載の有機化合物。

**【請求項 4】**

前記 R<sub>1</sub> および前記 R<sub>2</sub> で表される前記アルキル基の炭素原子数が 7 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機化合物。

**【請求項 5】**

前記 R<sub>1</sub> および前記 R<sub>2</sub> が有してもよい置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基、およびヘテロアリール基からそれぞれ独立に選ばれ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有機化合物。

**【請求項 6】**

前記 R<sub>1</sub> および前記 R<sub>2</sub> で表される前記アリール基、前記アラルキル基または前記ヘテロアリール基が、前記 R<sub>1</sub> および前記 R<sub>2</sub> が有してもよい置換基を有することを特徴とする請求項 5 に記載の有機化合物。

10

**【請求項 7】**

前記 A<sub>1</sub>- および前記 A<sub>2</sub>- が同一であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の有機化合物。

**【請求項 8】**

前記 R<sub>3</sub> および前記 R<sub>4</sub> が同一であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の有機化合物。

20

**【請求項 9】**

前記 R<sub>1</sub> および前記 R<sub>2</sub> で表される前記アルキル基の炭素原子数が 7 であり、かつ、前記 R<sub>3</sub> および前記 R<sub>4</sub> で表される前記アルキル基の炭素原子数が 1 であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機化合物。

**【請求項 10】**

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と、を有し、

前記エレクトロクロミック層は、請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の有機化合物を含むことを特徴とするエレクトロクロミック素子。

**【請求項 11】**

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 10 に記載のエレクトロクロミック素子。

30

**【請求項 12】**

前記別種の有機化合物は、フェナジン系化合物、メタロセン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、ピラゾリン系化合物のいずれかであることを特徴とする請求項 11 に記載のエレクトロクロミック素子。

**【請求項 13】**

前記エレクトロクロミック層は、電解質を有する液体であることを特徴とする請求項 10 乃至 12 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 14】**

請求項 10 乃至 13 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、を有することを特徴とする光学フィルタ。

40

**【請求項 15】**

前記能動素子が、前記エレクトロクロミック素子を駆動することにより、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 14 に記載の光学フィルタ。

**【請求項 16】**

請求項 14 または 15 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 17】**

請求項 14 または 15 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撮像素子とを有することを特徴とする撮像装置。

50

**【請求項 18】**

請求項 10 乃至 13 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。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、有機化合物、それを有するエレクトロクロミック素子、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置および窓材に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電気化学的な酸化還元反応により、物質の光学吸収の性質（呈色状態や光透過度）が変化するエレクトロクロミック（以下「EC」と省略する場合がある。）材料としては種々の材料が報告されている。有機EC材料として、ポリチオフェンやポリアニリンなどの導電性高分子やオリゴチオフェンなどの有機低分子化合物などが知られている。

有機EC材料としての有機低分子化合物としては、還元により着色する化合物である、ビオロゲン誘導体や、酸化により着色する化合物である、フェナジン誘導体等が挙げられる。これら有機EC材料としての有機低分子化合物は、導電性高分子に比べて共役長が短く紫外領域に吸収を有するため、中性状態において可視光を透過する。そして、アノード性化合物の場合は酸化状態において、またはカソード性化合物の場合は還元状態において可視光を吸収する。これは酸化状態または還元状態の共役長が、中性状態の共役長よりも長いことで、光を吸収する波長領域が可視光領域となるためである。つまり、有機EC材料としての有機低分子化合物は、中性状態において消色し、酸化状態または還元状態において着色する。カソード性化合物、アノード性化合物共に数多くの化合物が提案され、その用途も多岐にわたる。

代表的なカソード性化合物として4,4'-ビピリジニウム化合物（ビオロゲン）が挙げられる。特許文献1には、ビオロゲンの着色時の吸収波長を長波長化する方法として、4,4'-ビピリジンの2つのピリジン構造の間に芳香環を導入する方法が記載されている。特許文献2には、4,4'-ビピリジンの2つのピリジン構造の間に複素環化合物を導入する方法が記載されている。

**【先行技術文献】**

30

**【特許文献】****【0003】****【文献】特開2015-124228号公報**

特開2013-193991号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

特許文献1、2に記載の4,4'-ビピリジンの二つのピリジン環の間に芳香環や複素環を導入した3環構造を有する化合物は、還元状態において共に500nm付近に極大吸収波長を示し、ビオロゲンの吸収波長よりも長波長化する。

本発明は、消色時の透明性を確保したまま、還元状態において、上記3環構造や5環構造を有する従来の化合物よりも長波長側に着色吸収を示す有機化合物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】****【0005】**

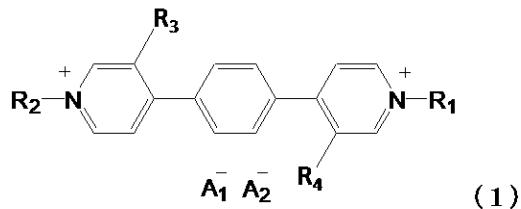
本発明の有機化合物は、下記一般式(1)で表わされることを特徴とする。

**【0006】**

40

50

## 【化 1】



一般式（1）において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびヘテロアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、および前記ヘテロアリール基は置換基を有してもよい。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、炭素原子数1以上10以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>は、それぞれ独立に1価のアニオンを表す。

10

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明によれば、消色時の透明性を維持しつつ、還元状態の吸収波長を長波長化できる有機化合物を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

20

【図1】本発明のエレクトロクロミック素子の一例の断面模式図である。

【図2】本発明の撮像装置の断面模式図である。

【図3】本発明の窓材の一例を示す図である。

【図4】実施例2のEC素子の着色状態と消色状態の紫外可視吸収スペクトルである。

【図5】比較例1のEC素子の着色状態と消色状態の紫外可視吸収スペクトルである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

## 有機化合物

本発明の有機化合物は、エレクトロクロミック性(EC性)を有する有機化合物である。EC性とは、電気化学的な酸化還元反応が可逆的に進行することにより、物質の光学吸収の性質(呈色状態や光透過度)が変化し、その色調が変化する性質である。なお、本実施形態において、着色するとは、特定の波長の透過率が低くなることを言う。以降の説明では、EC性を有する有機化合物を、エレクトロクロミック化合物(EC化合物)とも呼ぶ。

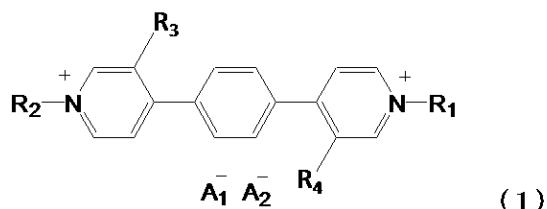
30

## 【0010】

本発明に係る有機化合物は、下記一般式(1)で表される。

## 【0011】

## 【化2】



40

## 【0012】

一般式(1)において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびヘテロアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。前記炭素原子数1以上20以下のアルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、および前記ヘテロアリール基は置換基を有してもよい。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、炭素原子数1以上10以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれる。A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>は、それぞれ独立に1価のアニオンを表す。

50

アルキル基、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基からそれぞれ独立に選ばれる。A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>は、それぞれ独立に 1 値のアニオンを表す。

#### 【0013】

以下、前記一般式(1)で表わされる有機化合物について具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

#### 【0014】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基は、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。アルキル基の水素原子はフッ素原子またはエステル基に置き換わってもよく、アルキル基中のメチル基がシアノ基に置き換わってもよい。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、例えば、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。

10

#### 【0015】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基は、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基を置換基として有してよい。

#### 【0016】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表されるアリール基は、例えば、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。

20

#### 【0017】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表されるアラルキル基は、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表されるヘテロアリール基は、例えば、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される基は、末端に多孔質電極へ吸着するための吸着基を有していてよい。吸着基の具体例としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、トリアルコキシリル基等が挙げられる。

#### 【0018】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>で表される基が有してもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基（これらアルキル基の水素原子はフッ素原子に置き換わってもよい）；メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基等のアルコキシル基；フェニル基、ビフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；チエニル基、ピロリル基、ピリジル基等のヘテロアリール基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基等の置換アミノ基；フェノキシル基等のアリールオキシル基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；メチルエステル基、エチルエステル基等のエステル基；シアノ基等が挙げられる。これらのうちでも、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基が好ましい。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で表される基のうち、特にアリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基がこれらの置換基を有することが好ましい。

30

#### 【0019】

A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>で表される 1 値のアニオンは、例えば、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、およびBr<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などのハロゲンイオンから選ばれる。好ましくはPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>である。また、A<sub>1</sub><sup>-</sup>およびA<sub>2</sub><sup>-</sup>は異なるアニオンであっても同一のアニオンであってもよいが、同一のアニオンであることが好ましい。

40

#### 【0020】

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>で表される炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基は、直鎖状でも、分岐状

50

でも、環状でもよい。アルキル基は無置換であってよい。また、アルキル基の水素原子はフッ素原子またはエステル基に置き換わってもよく、アルキル基中のメチル基がシアノ基に置き換わってもよい。具体的には、例えば、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。アルキル基の炭素原子数は、1以上8以下が好ましく、1以上4以下がさらに好ましい。

#### 【0021】

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>で表される炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基は、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよい。アルコキシ基は無置換であってよい。また、アルコキシ基の水素原子はフッ素原子に置き換わってもよい。具体的には、例えば、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。アルコキシ基の炭素原子数は、1以上8以下が好ましく、1以上4以下がさらに好ましい。

10

#### 【0022】

本発明の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。

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がアルキル基、またはアラルキル基の場合、まず、下記一般式(2)で表わされる有機化合物(中間体1)と、ハロゲン化アルキルまたはアラルキル基のアルキル部分にハロゲンを有する化合物とを所定の溶媒中で反応させ中間体1由来の塩を得る。ここで、溶媒について特に制限はないが、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒が好ましい。その後、得られた中間体1由来の塩と所望のアニオンを含む塩とを所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより、本発明の化合物を製造することができる。ここでアニオン交換反応に用いる溶媒については、中間体1由来の塩および所望のアニオンを含む塩の両方を溶解させることのできる溶媒を使用することが好ましい。

20

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がアリール基の場合、中間体1と2,4-ジニトロフェニルハライドとを反応した後、所望のアリールアミンと反応させた後、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、本発明の化合物を製造することができる。

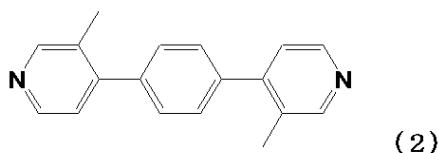
R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がヘテロアリール基の場合、溶媒中で中間体1とハロゲン化ヘテロアリールとを反応させ中間体1由来の塩を得る。その後、得られた中間体1由来の塩と所望のアニオンを含む塩と所定の溶媒中でアニオン交換反応させることにより、本発明の化合物を製造することができる。

30

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の窒素原子への導入は、用いる化合物の量、溶媒、および反応温度等を選択することによって、中間体1の2つの窒素原子のうち一方だけを反応させることもできる。中間体1の2つの窒素原子上に段階的にR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を導入することにより、中間体1の2つの窒素原子に同じR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>、または互いに異なるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を導入することも可能である。

#### 【0023】

#### 【化3】



40

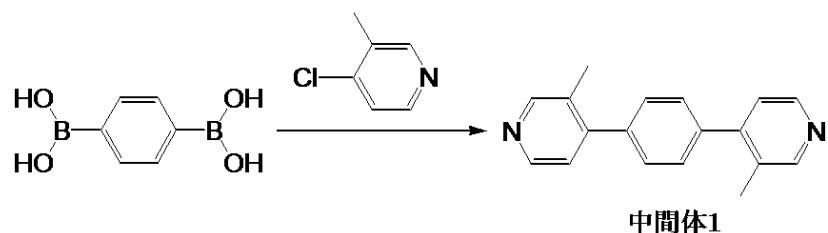
#### 【0024】

中間体1の製造方法は特に制限はないが、例えば、以下に示す様に、1,4-フェニレンジボロン酸と4-クロロ-3-メチルピリジンのカップリング反応で合成することができる。

#### 【0025】

50

【化4】



【0026】

以下に一般式(1)で表わされる有機化合物の具体的な構造式を例示する。ただし、本発明に係る一般式(1)で表わされる有機化合物は、これらに限定されるものではない。

10

【0027】

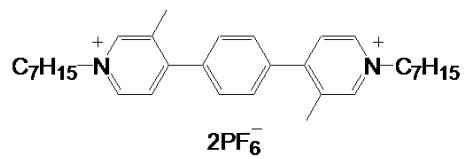
20

30

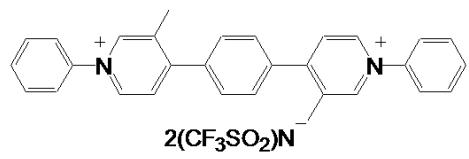
40

50

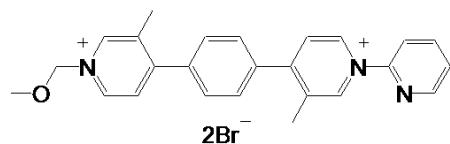
【化 5】



A-1



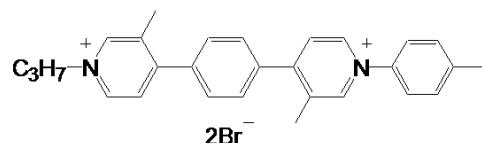
A-2



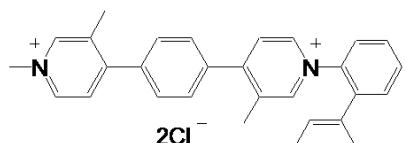
A-3



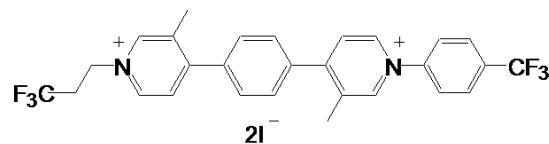
A-4



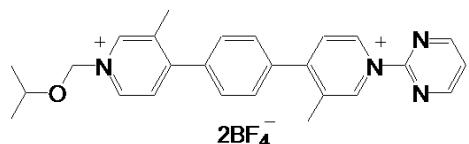
A-5



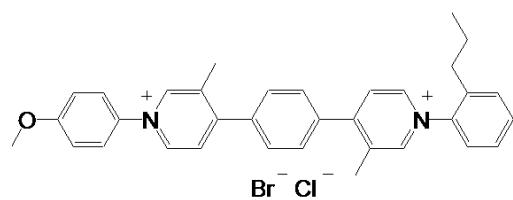
A-6



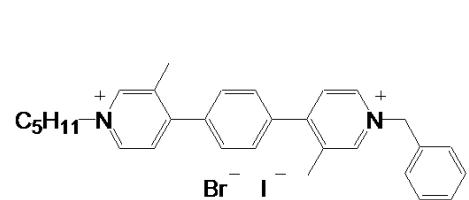
A-7



A-8



A-9



A-10

【 0 0 2 8 】

10

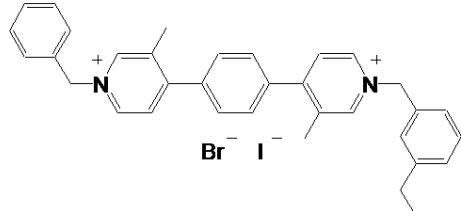
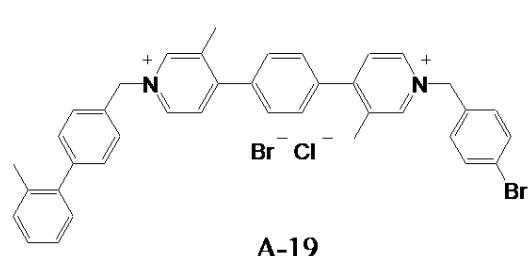
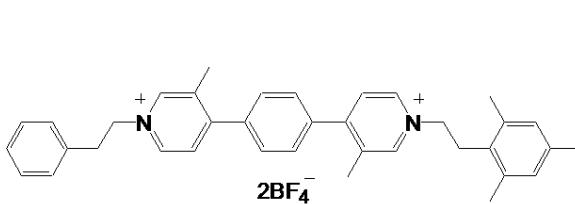
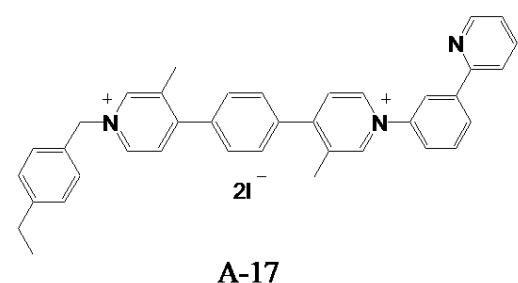
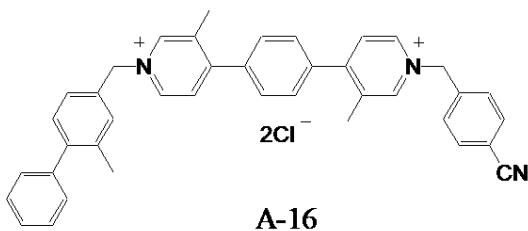
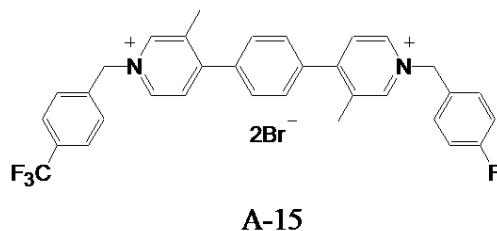
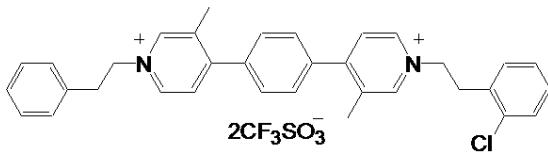
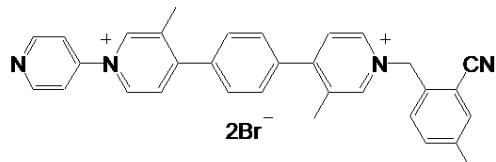
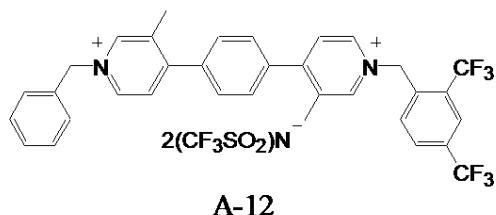
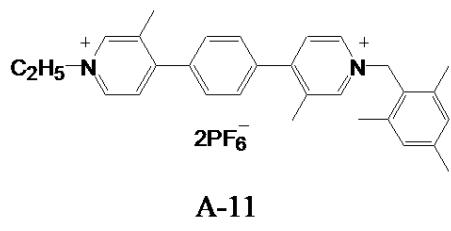
20

30

40

50

## 【化6】



## 【0029】

本発明に係る有機化合物は、一般式(1)で表わされる構造であり、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の導入により中性状態において分子がねじれ構造を有する。そのため、本発明の有機化合物を溶媒に溶解させた場合であっても、本発明の有機化合物の溶液は高い透明性を有する。また、本発明に係る有機化合物は、電気化学的な酸化還元反応が可逆的に進行し、還元状態と中性状態とで光学吸収の性質(呈色状態や光透過度)が変化するEC化合物である。すなわち、本発明の有機化合物は、還元状態で着色するカソード性のEC化合物である。本発明に係る有機化合物は、還元状態(着色状態)において570nm以上、好ましくは570nm以上800nm以下の範囲に極大吸収波長を有する。このことから、本発明に係る

10

20

30

40

50

有機化合物は、3環構造を有する従来の化合物の極大吸収波長よりも長波長側に極大吸収波長を持つ化合物である。

### 【0030】

#### エレクトロクロミック素子（EC素子）

本発明のエレクトロクロミック素子（EC素子）は、一対の電極と、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（EC層）とを有し、EC層は、上記本発明の有機化合物を含む。以下、図面を参照しながら本実施形態に係るEC素子について説明する。

### 【0031】

図1のEC素子14は、一対の透明な電極11と、この一対の電極11の間に配置されているEC層12と、を有するEC素子14である。一対の電極11は、スペーサー13によって、電極間距離が一定となっている。このEC素子14は、一対の電極11が一対の透明な基板10の間に配置されている。EC層12は、本発明に係る有機化合物と、電解質とを有している。このEC層12は、EC化合物からなる層と、電解質からなる層とを有していてもよい。また、EC化合物と電解質とを有する溶液としてEC層12を設けてもよい。本実施形態に係るEC素子14は、EC層12が溶液であるEC素子14であることが好ましい。以下、本実施形態に係るEC素子14の構成要素について説明する。

10

### 【0032】

#### <EC層12>

電解質としては、イオン解離性の塩である場合は、溶媒に対して良好な溶解性を有する化合物、また固体電解質である場合は、本発明の化合物と高い相溶性を示す化合物であれば限定されない。中でも電子供与性を有する電解質が好ましい。これら電解質は、支持電解質と呼ぶこともできる。電解質としては、例えば、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る。具体的には、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiI、NaI、NaClO<sub>4</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、KC<sub>1</sub>等のLi、Na、Kのアルカリ金属塩；(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NC<sub>1</sub>O<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NC<sub>1</sub>O<sub>4</sub>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。

20

### 【0033】

本発明の有機化合物および電解質を溶かす溶媒としては、これら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。具体的には水や、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、-ブチロラクトン、-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、ベンゾニトリル、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。

30

### 【0034】

EC層12は、さらにポリマーやゲル化剤を含有させて粘稠性が高いもの若しくはゲル状としたもの等を用いることができる。ポリマーとしては、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、ナフィオン（登録商標）などが挙げられる。

40

### 【0035】

本実施形態に係るEC素子は、本発明に係る有機化合物と、この有機化合物とは別種の第2の有機化合物とを有してもよい。第2の有機化合物は、一種類でも複数種種類でもよく、酸化状態で着色する化合物でも、還元状態で着色する化合物でも、その双方であってもよい。特に、酸化状態で着色する化合物が含まれていることが好ましい。酸化状態で着色する化合物とは、酸化状態における可視光の透過率が、還元状態における可視光の透過率

50

よりも低い化合物である。

【 0 0 3 6 】

本発明に係る有機化合物は、他の色の着色材料と組み合わせることによって、E C 素子として所望の色を発色することが出来る。着色時における他のE C 化合物の吸収波長領域は、4 0 0 nm以上8 0 0 nm以下の範囲が好ましく、より好ましくは、4 2 0 nm以上7 0 0 nm以下である。本発明の有機化合物と他のE C 化合物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E C 素子を作製する事もできる。

【 0 0 3 7 】

本発明のE C 素子に用いることができる他のE C 化合物として、例えば、下記の化合物があげられる。酸化状態で着色する他のE C 化合物としては、5 , 1 0 - ジヒドロ - 5 , 1 0 - ジメチルフェナジン、5 , 1 0 - ジヒドロ - 5 , 1 0 - ジエチルフェナジンなどのフェナジン系化合物；フェロセン、テトラ - t - プチルフェロセン、チタノセンなどのメタロセン系化合物；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系化合物；1 - フェニル - 2 - ピラゾリンなどのピラゾリン系化合物などが挙げられる。

10

【 0 0 3 8 】

還元状態で着色する化合物としては、N , N ' - ジヘプチルビピリジニウムジパークロレート、N , N ' - ジヘプチルビピリジニウムジテトラフオロボレート、N , N ' - ジヘプチルビピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N , N ' - ジエチルビピリジニウムジパークロレート、N , N ' - ジエチルビピリジニウムジテトラフルオロボレート、N , N ' - ジエチルビピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N , N ' - ジベンジルビピリジニウムジパークロレート、N , N ' - ジベンジルビピリジニウムジテトラフルオロボレート、N , N ' - ジベンジルビピリジニウムジヘキサフルオロホスフェート、N , N ' - ジフェニルビピリジニウムジパークロレート、N , N ' - ジフェニルビピリジニウムジテトラフルオロボレート、N , N ' - ジフェニルビピリジニウムジヘキサフルオロホスフェートなどのビオロゲン系化合物；2 - エチルアントラキノン、2 - t - プ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系化合物；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系化合物；スチリル化系化合物などが挙げられる。

20

【 0 0 3 9 】

30

< 基板 1 0 >

基板 1 0 、特に透明基板としては、例えば、無色あるいは有色ガラス、強化ガラス等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性樹脂が用いられる。なお、本実施形態において透明とは、可視光の透過率が8 0 %以上の透過率であることを示す。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリノルボルネン、ポリアミド、ポリサルファン、ポリエーテルサルファン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

< 電極 1 1 >

電極 1 1 、特に透明電極の材料としては、例えば、酸化インジウムスズ合金 ( I T O ) 、フッ素ドープ酸化スズ ( F T O ) 、酸化スズ ( N E S A ) 、酸化インジウム亜鉛 ( I Z O ) 、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、グラファイト、グラッシャーカーボン等の炭素材料などを挙げができる。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 ( P E D O T ) とポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。

40

【 0 0 4 1 】

さらに、電極 1 1 は、多孔質電極を有していてよい。多孔質電極は表面および内部に微

50

細孔を有した多孔質形状、ロット形状、ワイヤ形状等、表面積が大きい材料が好ましい。多孔質電極の材料は、例えば、金属、金属酸化物、カーボン等が適用できる。より好ましくは酸化チタン、酸化スズ、酸化鉄、酸化ストロンチウム、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化バナジウム、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化コバルト等の金属酸化物である。

#### 【 0 0 4 2 】

< スペーサー 1 3 >

スペーサー 1 3 は、一対の電極 1 1 の間に配置されており、EC 層 1 2 としての本発明の有機化合物を有する溶液を収容するための空間を与えるものである。具体的には、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、フッ素ゴム、エポキシ樹脂等を用いることができる。このスペーサー 1 3 により、EC 素子 1 4 の電極間距離を保持することが可能である。

10

#### 【 0 0 4 3 】

本実施形態に係る EC 素子は、一対の電極 1 1 とスペーサー 1 3 とによって形成される液体注入口を有していてもよい。液体注入口から本発明の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 EC 素子とすることができる。封止部材は、接着剤と EC 性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。

20

#### 【 0 0 4 4 】

本発明の有機化合物を有する溶液の注入方法は特に限定されず、一対の電極 1 1 の間に設けた隙間に、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本発明の有機化合物を有する液体を注入する方法を用いることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

EC 素子 1 4 の用途等

本実施形態に係る EC 素子を駆動することにより、EC 素子 1 4 を通過する光の光量を調整することができ、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材等に用いることができる。

#### 【 0 0 4 6 】

< 光学フィルタ >

30

本発明の光学フィルタは、本発明の EC 素子 1 4 と、EC 素子 1 4 に接続されている能動素子とを有する。本発明の光学フィルタは、周辺装置を含んでいても良い。能動素子は、EC 素子 1 4 に直接接続されても、他の素子を介して間接的に接続されてもよい。能動素子としては、例えば、TFT 素子やMIM 素子等が挙げられる。本発明の光学フィルタは、能動素子が、EC 素子 1 4 を駆動することにより、EC 素子 1 4 を通過する光の光量を調整する。

#### 【 0 0 4 7 】

本発明の光学フィルタは、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、本発明の光学フィルタを用いて、減光 (Neutral Density, ND) フィルタを構成した場合について説明する。

40

#### 【 0 0 4 8 】

減光フィルタは黒色吸収を実現するフィルタであり、可視光域で均等な光吸収が必要である。有機 EC 化合物を用いた減光フィルタの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、可視光域での吸収スペクトルを平坦なものとすればよい。有機 EC 化合物を混合した場合の吸収スペクトルは、各 EC 化合物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の EC 化合物の選択と、その濃度の調整により、減光フィルタの黒色吸収を実現することが可能である。

#### 【 0 0 4 9 】

本発明の光学フィルタを用いた減光フィルタの駆動例を以下に示す。一般的に減光フィル

50

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、 $- \log$  (透過率) = (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。たとえば透過率を  $1 / 2 \sim 1 / 64$  とするには、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。

#### 【0050】

E C 層 12 が溶液である場合、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。

#### 【0051】

##### <レンズユニットおよび撮像装置 >

10

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撮像光学系とを有する。本発明のレンズユニットでは、本発明の光学フィルタ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本発明の光学フィルタを通過するように配置されていてもよい。

#### 【0052】

また、本発明の撮像装置は、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撮像素子とを有する。

#### 【0053】

図 2 (a) および図 2 (b) 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 2 (a) は、本発明の光学フィルタ 101 を用いたレンズユニット 102 を有する撮像装置、図 2 (b) は、本発明の光学フィルタ 101 を有する撮像装置である。図 2 に示す様に、レンズユニット 102 はマウント部材 (不図示) を介して撮像ユニット 103 に着脱可能に接続されている。

20

#### 【0054】

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 2 (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倍倍を行い、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スを行う。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 の間に本発明の光学フィルタ 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 および本発明の光学フィルタ 101 を通過するよう配置されており、開口絞り 108 および本発明の光学フィルタ 101 を用いて光量の調整を行うことができる。

30

#### 【0055】

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、本発明の光学フィルタ 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) 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、本発明の光学フィルタ 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。

40

#### 【0056】

撮像ユニット 103 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、撮像素子 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

50

取得し出力するものを適宜利用可能である。

**【 0 0 5 7 】**

図 2 ( a ) のように、本発明の光学フィルタ 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、例えば撮像ユニット 103 内等、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。

**【 0 0 5 8 】**

図 2 ( b ) に示す様に、撮像ユニット 103 が本発明の光学フィルタ 101 を有していても良い。本発明の光学フィルタ 101 は撮像ユニット 103 内部の適当な箇所に配置され、撮像素子 110 は本発明の光学フィルタ 101 を通過した光を受光するよう配置されれば良い。図 2 ( b ) においては、例えば本発明の光学フィルタ 101 は撮像素子 110 の直前に配置されている。撮像ユニット 103 が本発明の光学フィルタ 101 を内蔵する場合、接続されるレンズユニット 102 自体が本発明の光学フィルタ 101 を持たなくとも良いため、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。

10

**【 0 0 5 9 】**

このような撮像装置は、光量調整と撮像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。

20

**【 0 0 6 0 】**

本発明の光学フィルタ 101 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。

**【 0 0 6 1 】**

< 窓材 >

本発明の窓材は、本発明の EC 素子 14 を有する。本発明の窓材は、EC 素子 14 を駆動する駆動手段を有することが好ましい。図 3 は、本発明の窓材を示す図であり、図 3 ( a ) は斜視図、図 3 ( b ) は図 3 ( a ) の X - X' 断面図である。

30

**【 0 0 6 2 】**

図 3 の窓材 111 は調光窓であり、EC 素子 14 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 14 と接続されても良い。

**【 0 0 6 3 】**

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 8 において、EC 素子 14 は透明板 113 と独立した構成部材であるが、例えば、EC 素子 14 の基板 10 を透明板 113 としても構わない。

40

**【 0 0 6 4 】**

フレーム 112 は材質を問わないが、EC 素子 14 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構わない。

**【 0 0 6 5 】**

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 】**

**【 0 0 6 6 】**

50

以下、実施例について説明していくが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

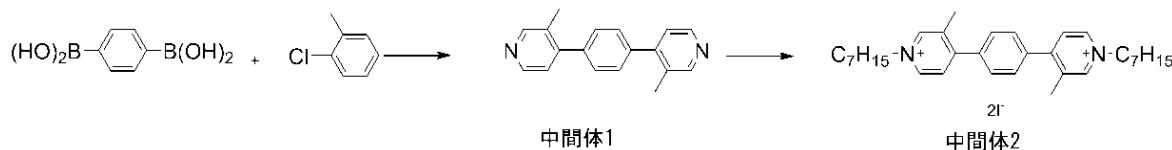
### 【0067】

<実施例1（例示化合物A-1の合成）>

(1) 中間体1の合成

### 【0068】

#### 【化7】



10

### 【0069】

まず、中間体1を合成した。反応容器に、1,4-フェニレンジボロン酸(0.20g、1.2mmol)と4-クロロ-3-メチルピリジン(0.46g、3.6mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.07g、0.06mmol)、リン酸三カリウム(0.77g、3.6mmol)、ジオキサン(30ml)、及び水(10ml)を仕込み、窒素気流下、8時間加熱還流で攪拌を行った。反応終了後、反応液を濃縮した後、クロロホルムで抽出を行った。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後に減圧乾固を行った。シリカゲルカラムクロマト(溶離液：クロロホルム/ヘキサン=4/1)で精製し、中間体1を0.1g(収率：32%)得た。<sup>1</sup>H NMR測定により、中間体1の構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz) (ppm) : 8.51(s, 2H), 8.45(t, 2H), 7.52(m, 4H), 7.30(m, 2H), 2.29(s, 6H).

### 【0070】

(2) 中間体2の合成

次に、中間体1を用いて中間体2の合成をおこなった。反応容器に、中間体1(0.10g、0.38mmol)、1-ヨードヘプタン(0.347g、1.53mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド10mlを仕込み、窒素気流下、10時間加熱還流で攪拌を行った。反応終了後、反応液を酢酸エチルに滴下し生じた沈殿物を酢酸エチルで洗浄し中間体2を0.219g(収率：80%)得た。<sup>1</sup>H NMR測定により、中間体2の構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz) (ppm) : 9.15(s, 2H), 9.02(d, 2H), 8.11(d, 2H), 7.80(m, 4H), 4.59(t, 4H), 1.95(t, 4H), 2.54(s, 6H), 1.30(m, 16H), 0.85(t, 6H).

### 【0071】

(3) 例示化合物A-1の合成

次に、中間体2を用いて例示化合物A-1の合成をおこなった。まず、中間体2(0.219g、0.31mmol)を水に溶解した。ヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液を滴下し、室温で3時間攪拌を行った。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洗浄し、例示化合物A-1を0.207g(収率：90%)得た。<sup>1</sup>H NMR測定により、例示化合物A-1の構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 500MHz) (ppm) : 9.15(s, 2H), 9.00(m, 2H), 8.12(m, 2H), 7.80(m, 4H), 4.58(t, 4H), 1.95(t, 4H), 2.54(s, 6H), 1.30(m, 16H), 0.86(t, 6H).

### 【0072】

<実施例2>

例示化合物A-1を用いて図1に示すEC素子14を作製し、その特性評価を行った。電

20

30

40

50

解質としての過塩素酸テトラブチルアンモニウムを0.1Mの濃度でプロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)に溶解させ、次いで例示化合物A-1を40.0mMの濃度で溶解させることにより、EC層12を形成するEC媒体を得た。

#### 【0073】

EC素子14の基板10、電極11として、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<sub>2</sub>)を形成した。基板間隔を規定するスペーサー13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。

10

#### 【0074】

次に注入口より、例示化合物A-1を含む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。

#### 【0075】

本実施例のEC素子に、1.5Vの電圧を印加すると、EC素子に含まれる例示化合物A-1の還元種に由来する着色を示した。さらに、-0.5Vの電圧を印加すると、EC素子は消色した。すなわち、本実施例のEC素子は、着色状態と消色状態とを可逆的に変化でき、EC性を有する。図4に、本実施例のEC素子の着色状態及び消色状態における紫外可視吸収スペクトルを示した。例示化合物A-1は還元状態において、570nmに極大吸収波長を有する。

20

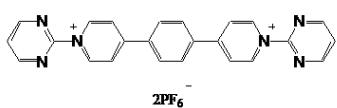
#### 【0076】

##### <比較例1>

下記の構造で表わされる5環構造を有する比較化合物1を用いてEC素子を作製し、還元状態における吸収波長を測定した。

#### 【0077】

#### 【化8】



30

#### 【0078】

例示化合物A-1の代わりに比較化合物を用いた以外は、実施例2と同様の方法で評価を行った。図5に、本比較例のEC素子の着色状態および消色状態における紫外可視吸収スペクトルを示した。比較化合物は、還元状態において550nmに極大吸収波長を有する。このことから、比較化合物は両端にピリミジル基を有するため還元状態において吸収波長が通常の5員環化合物から予想される吸収波長よりもレッドシフトしたが、例示化合物A-1よりも短波長域に吸収波長を有することがわかった。

40

#### 【0079】

以上のように、本発明の有機化合物によれば、ねじれ構造を導入することで、ねじれ構造を持たない3環構造を有する化合物、5環構造を有する化合物よりも還元状態の吸収波長を長波長化できる材料を提供できる。

#### 【符号の説明】

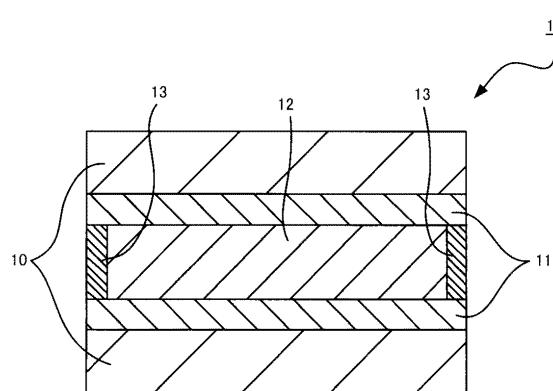
#### 【0080】

10：基板、11：電極、12：EC層、13：スペーサー、14：EC素子

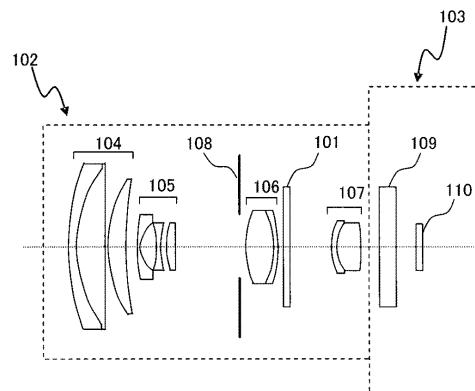
50

## 【図面】

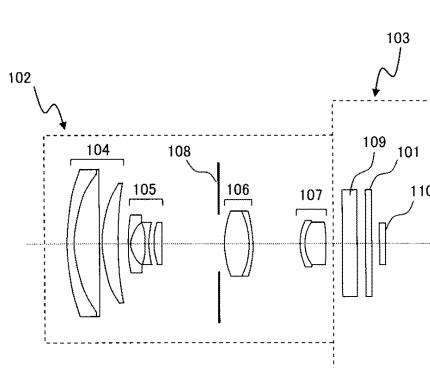
## 【図 1】



## 【図 2】

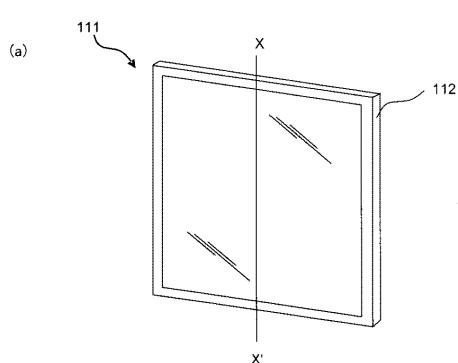


10

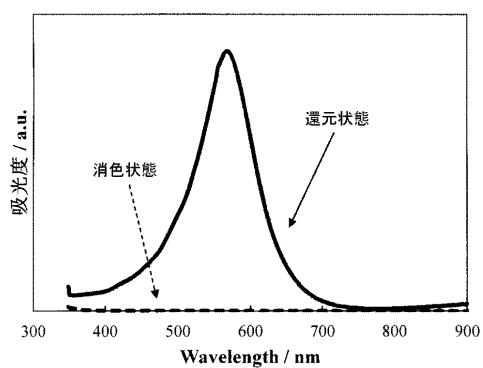


20

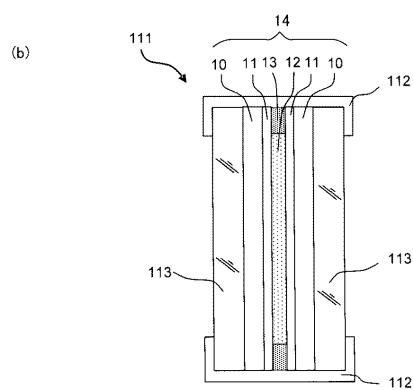
## 【図 3】



## 【図 4】



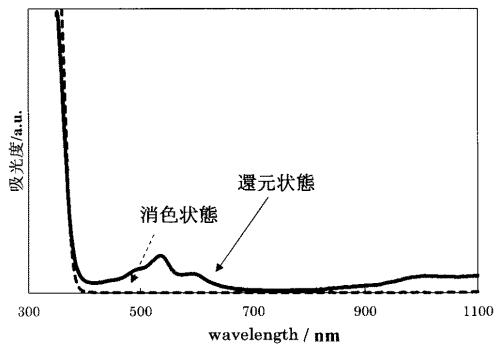
30



40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

## (51)国際特許分類

	F I		
G 0 2 B	5/00 (2006.01)	G 0 2 B	5/00
G 0 2 F	1/15 (2019.01)	G 0 2 F	1/15
		G 0 2 F	1/15

## (56)参考文献

国際公開第2017/005824 (WO, A1)  
特開2015-124228 (JP, A)  
特開2007-171781 (JP, A)  
特開2016-155802 (JP, A)  
特開昭61-148162 (JP, A)  
中国特許出願公開第103059831 (CN, A)  
特開2007-304164 (JP, A)  
特開2008-089705 (JP, A)  
Bar, Galit 他, RGB organic electrochromic cells , Solar Energy Materials & Solar Cells , 2012年, 99, , 123-128

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 7 D  
G 0 2 B  
G 0 2 F  
E 0 6 B  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )