

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6884512号  
(P6884512)

(45) 発行日 令和3年6月9日 (2021. 6. 9)

(24) 登録日 令和3年5月14日 (2021. 5. 14)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G O 2 F</b>	<b>1/15</b>	<b>(2019. 01)</b>	<b>G O 2 F</b>	<b>1/15</b>	<b>5 0 8</b>
<b>G O 2 B</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>G O 2 B</b>	<b>5/00</b>	<b>A</b>
<b>E O 6 B</b>	<b>9/24</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>E O 6 B</b>	<b>9/24</b>	<b>C</b>

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-77423 (P2016-77423)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-187684 (P2017-187684A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年10月12日 (2017. 10. 12)	(74) 代理人	100110870
審査請求日	平成31年4月3日 (2019. 4. 3)		弁理士 山口 芳広
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	宮崎 和也
			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	小濱 健太

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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、撮像装置及び窓材

(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、少なくとも一種類のアノード性エレクトロクロミック材料と少なくとも一種類のカソード性エレクトロクロミック材料と溶媒とを有するエレクトロクロミック層と、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が、シアノエチル化ポリマーを有し、

前記溶媒に対する前記シアノエチル化ポリマーの添加量が、20重量%以上、40重量%未満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】

前記溶媒が、炭酸エステル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】

前記シアノエチル化ポリマーが、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルプルラン及びシアノエチルセルロースから選ばれるポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 4】

室温から 80 における、前記エレクトロクロミック層の光学濃度の温度係数が、- 0.2% / 以上 + 0.2% / 未満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】

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。

【請求項 6】

前記能動素子が、前記エレクトロクロミック素子を駆動し、かつ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 5 に記載の光学フィルタ。

【請求項 7】

複数のレンズを有する撮像光学系と、請求項 5 又は 6 に記載の光学フィルタと、を有することを特徴とする、レンズユニット。

【請求項 8】

複数のレンズを有する撮像光学系と、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と、前記エレクトロクロミック素子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。

【請求項 9】

複数のレンズを含む撮像光学系を有するレンズユニットが着脱可能である撮像装置であって、

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と、前記エレクトロクロミック素子を通過した光を受光する撮像素子と、を有する撮像ユニットを有することを特徴とする、撮像装置。

【請求項 10】

一对の透明基板と、前記一对の透明基板の間に配置されている請求項 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透明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。

【請求項 11】

前記能動素子が、前記エレクトロクロミック素子を駆動し、かつ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 10 に記載の窓材。

【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素子、並びにこれを用いた光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置及び窓材に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミック素子は、一对の電極と、この一对の電極の間に配置されるエレクトロクロミック層とを有する電子素子である。これら一对の電極から電圧を印加すると、電極からエレクトロクロミック層へ注入される電子又は正孔とエレクトロクロミック層内の所定の化合物とが反応する。当該所定の化合物の反応によりエレクトロクロミック層内の透過率が変化するが、このエレクトロクロミック層内の透過率の変化により、一对の電極を通過する光の光量を調整することができる。

このようなエレクトロクロミック素子において、有機エレクトロクロミック分子を用いた有機エレクトロクロミック素子は、光量調整範囲が広く、また分光透過率の設計が比較的容易であることから、撮像装置に搭載する可変NDフィルタとして利用できる。

有機エレクトロクロミック分子を用いたエレクトロクロミック素子は、エレクトロクロミック層に電気化学的に活性なアノード性材料と、電気化学的に活性なカソード性材料とを有している。これら材料のうち少なくとも一つがエレクトロクロミック性、即ち、電気化学的な酸化還元反応により可視光領域の少なくとも一部の領域に吸収帯を発現させる機能を有している。このとき一对の電極上では、アノード性材料の酸化反応とカソード性材

10

20

30

40

50

料の還元反応とが同時に起こることで、エレクトロクロミック素子が閉回路に組み込まれる状態になるため、エレクトロクロミック素子に電流が流れる。

エレクトロクロミック素子を撮像装置の可変NDフィルタとして撮像装置内に設置する場合、エレクトロクロミック素子は、撮像素子が発生する熱や回路基板からの熱、さらにはレンズ系を通して集光された光による熱等に曝されることになる。このように撮像素子等から発生する熱に曝されるエレクトロクロミック素子の環境温度は100以上まで上昇することがある。

特許文献1には、エレクトロクロミック溶液にアクリル樹脂を添加して耐熱性を向上した溶液相エレクトロクロミック素子が開示されている。また、特許文献2には、エレクトロクロミック溶液にアクリル系材料を添加することによってエレクトロクロミック層に粘度を増加させることにより、自然対流に起因するセグレーションが低減されたエレクトロクロミック素子が開示されている。また上述したようにエレクトロクロミック層の粘度を増加させれば、エレクトロクロミック層が仮にエレクトロクロミック素子から漏洩したとしてもエレクトロクロミック層の飛散を防止させることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2000-075326号公報

【特許文献2】特開平9-120088号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

エレクトロクロミック材料を溶媒に溶解した溶液を使用した溶液相エレクトロクロミック素子においては、素子の温度上昇と共に溶液の粘性が低下する。このように、当該溶液の粘度が減少すると、エレクトロクロミック素子に印加させる電流が増加すると共に溶液中で起こる自己消色反応が促進されるので、着色動作時において最大光学濃度が低下するという課題があった。

素子に印加させる電流が増大すると消費電力の増加につながると共に耐久性の点でも不利となる。ここで、最大光学濃度の低下を避ける方策として、セルギャップ（光路長）を大きくして濃度の保障をしたり、エレクトロクロミック材料を溶液中にさらに溶解させたりする等が考えられる。しかし、前者は応答速度の点で、後者はエレクトロクロミック材料の溶解性の点から実現は容易ではない。

特許文献1のエレクトロクロミック素子のように、溶液層にアクリル樹脂を添加した場合、電流抑制の効果が多少見られたものの、光学濃度の低下を防ぐ効果はあまり見られなかった。また特許文献2のエレクトロクロミック素子についても、特許文献1のエレクトロクロミック素子と同様の傾向が見られた。

本発明は、上述した課題を解決するためになされるものであり、その目的は、従来よりも広い温度範囲にわたって安定に動作可能なエレクトロクロミック素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のエレクトロクロミック素子は、一対の電極と、前記一対の電極の間に配置され、少なくとも一種類のアノード性エレクトロクロミック材料と少なくとも一種類のカソード性エレクトロクロミック材料と溶媒とを有するエレクトロクロミック層と、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が、シアノエチル化ポリマーを有し、

前記溶媒に対する前記シアノエチル化ポリマーの添加量が、20重量%以上、40重量%未満であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、従来よりも広い温度範囲にわたって安定に動作可能なエレクトロクロミック素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施形態のエレクトロクロミック素子の実施形態を示す断面模式図である。

【図2】実施形態の撮像装置の実施形態の例を示す断面模式図である。

【図3】実施例又は比較例で作製したEC素子の温度特性を表すグラフである。

【図4】実施例又は比較例にて作製したEC素子の光学濃度特性を示す図である。

【図5】実施例2のEC素子の特性を示す図である。

【図6】実施例2のEC素子における温度と光学濃度との関係を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本実施形態は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置され、少なくとも一種類のエレクトロクロミック材料と溶媒とを有するエレクトロクロミック層と、を有するエレクトロクロミック素子に関する。本実施形態において、エレクトロクロミック層は、シアノエチル化ポリマーを有する。尚、以下の説明において、エレクトロクロミック素子をEC素子と、エレクトロクロミック層をエレクトロクロミック媒体又はEC媒体と、エレクトロクロミック材料をEC材料と、それぞれ呼ぶことがある。

【0009】

#### 1. EC素子

20

以下、図面を参照しながら本実施形態のEC素子について詳しく説明する。ただし、以下に説明において特段説明がない構成、相対配置等は、特に説明がない限り、本発明の範囲を限定する趣旨のものではない。

【0010】

図1は、本実施形態のエレクトロクロミック素子（EC素子）の実施形態を示す断面模式図である。

【0011】

図1のEC素子1は、電極を有する基板を二枚有している。具体的には、所定の面に電極11aが設けられている基板10aと、所定の面に電極11bが設けられている基板10bと、を有している。これら一对の基板（10a、10b）は、電極（11a、11b）同士が対向するように設置される。また図1のEC素子1においては、一对の基板（10a、10b）の少なくともいずれかから光を透過させるのが好ましい。このため、これら基板（10a、10b）のうち少なくとも一つは、透明な基板であるのが好ましい。ここでいう透明な基板としては、例えば、後述するガラス基板等が挙げられるが、本実施形態において、図1に示される基板（10a、10b）として使用できるものとしては、ガラス基板に限定されるものではない。さらに一对の基板（10a、10b）のいずれもが透明な基板である場合、EC素子1は、少なくとも所定の波長の光、具体的には、着色状態にあるEC媒体12に吸収されない光を透過する素子として利用することができる。また一对の基板（10a、10b）のうち光を透過させる基板については、対応する基板に設けられる電極（11a、11b）は、光を透過する透明電極であることが好ましい。

30

40

【0012】

またこれら電極（11a、11b）の間には、EC媒体12が、電極11aと電極11bとの間の空間を充填するように設けられている。EC媒体12には、少なくとも一種類のEC材料及び溶媒が含まれている。図1において、EC媒体12は、封止材13によって封止されているが、この封止材13には、好ましくは、電極11aと電極11bとの間の間隔を制御するためのギャップ制御粒子（不図示）が含まれている。

【0013】

以下、本実施形態のEC素子が有する構成要素について、それぞれ説明する。

【0014】

基板（10a、10b）としては、光透過性に優れているガラス基板が好ましい。ガラ

50

基板として、具体的には、光学ガラス、石英ガラス、白板ガラス、青板ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、化学強化ガラス等を用いることができる。特に透明性及耐久性の観点から、無アルカリガラスが好適に使用される。

#### 【0015】

基板(10a、10b)の所定の面の上に設けられる電極(11a、11b)としては、基板(10a、10b)の上に成膜される薄膜状の電極であれば特に限定はない。ただし、これら電極(11a、11b)のうち基板と共に少なくとも所定の波長の光を透過させる電極については、少なくとも当該所定の波長の透過率が50%以上100%以下であることが好ましい。このように光を透過させる電極として、好ましくは、透明電極である。透明電極として、例えば、透明導電性酸化物を成膜してなる薄膜状の電極が挙げられる。本実施形態において、透明電極の構成材料となる透明導電性酸化物として、例えば、スズドープ酸化インジウム(ITO)、酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、ニオブウムドープ酸化チタン(TNO)等を用いることができる。

10

#### 【0016】

尚、図1のEC素子1において、基板(10a、10b)には、少なくとも所定の面上に電極(11a、11b)が形成されているが、この基板(10a、10b)には、電極(11a、11b)以外の部材を適宜形成してもよい。例えば、基板(10a、10b)がガラス基板であって、電極(11a、11b)が透明電極である場合、基板(10a、10b)に、反射防止層(不図示)やインデックスマッチング層(不図示)を適宜設けてもよい。ここで、反射防止層(不図示)やインデックスマッチング層(不図示)は、ガラス基板の表面、ガラス基板と透明電極との界面及び透明電極とEC媒体との界面において光の反射を低減して素子自体の透過率を向上させる部材である。

20

#### 【0017】

図1のEC素子1を構成するEC媒体12は、少なくとも一種類のEC材料と、溶媒と、シアノエチル化ポリマーと、を有する。尚、EC媒体に含まれるシアノエチル化ポリマーの詳細については、後述する。

#### 【0018】

EC媒体12に含まれるEC材料としては、酸化還元反応により可視光領域の透過率が変化する化合物を好適に使用することができる。中でもチオフェン類化合物、フェナジン類化合物、ピピリジニウム塩類化合物等の有機化合物を好適に用いることができる。

30

#### 【0019】

またEC媒体12に含まれる溶媒としては、EC材料、後述するシアノエチル化ポリマー及び電解質を溶解するものであれば特に限定されないが、極性が大きいものが好ましく用いられる。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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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。これら溶媒の中でも、好ましくは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステルである。

40

#### 【0020】

また本実施形態のEC素子においては、EC媒体12中に、支持電解質等の添加材を適宜添加してもよい。

#### 【0021】

EC媒体12に含まれ得る支持電解質としては、イオン解離性の塩であり、かつ溶媒に対して良好な溶解性を示すものであれば限定されないが、電子供与性を有する電解質を好ましく用いることができる。例えば、各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。具体的には

50

$\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{KCl}$ 等の $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ のアルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩、環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。

#### 【0022】

EC媒体12は、電極(11a、11b)又は基板(10a、10b)、及び封止材13で囲まれた空間に配置される。ここで、EC媒体12を当該空間に配置させる方法として、真空注入法を利用する方法、ODF(One Drop Fill)工法を利用する

10

#### 【0023】

真空注入法を利用する場合、EC媒体12を導入するための開口部を有するセルを用意する又は作製する必要がある。このセルは、例えば、EC素子1を構成する基板(10a、10b)同士を、電極(11a、11b)同士が対向する態様で貼り合わせるにより作製することができる。またセルの開口部は、(i)基板(10a、10b)のいずれかに穿孔を形成する方法、(ii)EC素子1の側面の一部に開口部を形成する方法等の方法で形成することができる。

#### 【0024】

上記(i)の方法で開口部を形成する場合、例えば、基板(10a、10b)の上に電極(11a、11b)等の必要な部材を一通り設けた後で穿孔を形成して開口部(不図示)を設ける方法が挙げられる。また(i)の方法により基板(10a、10b)に形成される穿孔の数は、1つであってもよいし2つ以上であってもよい。また穿孔は、少なくとも基板10a又は10bのいずれかに設けられていればよい。

20

#### 【0025】

上記(ii)の方法で開口部を形成する場合、例えば、基板(10a、10b)の貼り合せの際に用いられる樹脂材料をいずれかの基板(10a、10b)に塗布する際に、その塗布領域を適宜調整する方法が挙げられる。これにより、EC素子1の側面の一部に開口部が設けられる。このときセルが有する開口部は、1つであってもよいし2つ以上であってもよい。

30

#### 【0026】

ODF(One Drop Fill)工法を利用する場合、例えば、いずれかの基板(10a、10b)の上に、EC媒体と、樹脂材料と、を、樹脂材料がEC媒体を取り囲むようにして配置する方法が挙げられる。EC媒体と、樹脂材料と、を、樹脂材料がEC媒体を取り囲むようにして配置することで、真空条件下にて基板(10a、10b)同士を貼り合わせる際に基板(10a、10b)と封止材13との間の閉鎖された空間にEC媒体12を配置させることができる。

#### 【0027】

図1のEC素子1において、EC媒体12を封止する封止材13は、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等の樹脂材料を硬化させたものを用いることができる。本実施形態において、封止材13を形成する際に使用される樹脂材料である熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂の種類については特に限定されないが、後述するEC媒体の充填方法、即ち、EC素子を作製するプロセスを考慮して適宜好適な材料を選択することができる。尚、当該樹脂材料には、電極(11a、11b)間の間隔を規定する目的で、ギャップ制御粒子を混練しておくのが好ましい。

40

#### 【0028】

次に、EC媒体に含まれるシアノエチル化ポリマーについて説明する。シアノエチル化ポリマーとは、ポリマー鎖に含まれる活性水素が、高分子反応によりシアノエチル基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ )に転化されているポリマーをいう。また上記活性水素は、ポリマー鎖に含まれる、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 等の置換基に含まれているが、アルデヒド基やケトン基に含

50

れるカルボニル基 ( $>C=O$ ) の隣にある炭素に結合している水素原子も上記活性水素に該当する。本実施形態において使用されるシアノエチル化ポリマーにおいて、ポリマー鎖に含まれる活性水素がシアノエチル基に転化されている割合、即ち、転化率は、特に限定はされないが、70%乃至90%であることが好ましく、80%乃至90%がより好ましい。

#### 【0029】

本実施形態において使用されるシアノエチル化ポリマーとして、好ましくは、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルプルラン及びシアノエチルセルロースから選ばれるポリマーである。尚、本実施形態において使用されるシアノエチル化ポリマーには、上述したポリマーの単独重合体に限られず、上述したポリマーのうち少なくとも2種類から構成される共重合体も含まれる。また本実施形態において使用されるシアノエチル化ポリマーは、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0030】

本実施形態において使用されるシアノエチル化ポリマーの市販品としては、CR-V (シアノエチルポリビニルアルコール：軟化温度20 乃至40 、誘電率18.9)、CR-S (シアノエチルプルラン：軟化温度90 乃至100 、誘電率18.9)、CR-C (シアノエチルセルロース：軟化温度200 以上、誘電率16)、CR-M (シアノエチルプルランとシアノエチルポリビニルアルコールの混合物：軟化温度40 乃至70 、誘電率18.9) 等が挙げられる。いずれも広い温度範囲にわたってEC媒体12に、高粘性及び高イオン導電性という、相反する特性を良好なバランスでもたらしつつ、

#### 【0031】

また、軟化温度が異なる複数種類のシアノエチル化ポリマーを混合したものをEC媒体12に添加すると、EC媒体12の軟化温度を任意に変化させることができる。例えば、軟化点をEC素子1の動作保証温度の上限より高く調整することで、動作保証温度の範囲内で高い粘性を維持することができるので、これによりEC素子に印加する電流が増加するのを抑制することができる。

#### 【0032】

ところで、EC媒体12の光学濃度の低下を抑制するには、EC媒体内で起こる自己消色反応を抑制することが必要である。ここで、発明者らは、種々のポリマー増粘剤を用いて実験した。その結果、自己消色反応の抑制を実現するためには、予想外なことに、EC媒体12に誘電率が高いポリマーを含ませることが有効であることがわかった。自己消色反応を抑制させるには、着色分子の移動を阻害せずに電極間の間隙全域にわたって着色分子の濃度分布を形成することと、自己消色反応の反応場を形成しにくくすること、の二つのメカニズムが重要であると考えられる。

#### 【0033】

EC媒体12に含まれ得る、一般に使用されるポリマーの増粘剤としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等のポリマー増粘剤が挙げられる。しかし、これらポリマー増粘剤は、その誘電率は3から8程度である。これに対して、上述したシアノエチル化ポリマーの誘電率は約19で特異的に大きい。これにより上述した二つのメカニズムによって、高温でEC素子を動作させた時でも最大光学濃度が低下しないEC素子を実現することができる。

#### 【0034】

本実施形態において、EC媒体12に含まれるシアノエチル化ポリマーの好適な添加量範囲は、電流抑制の効果及び消色応答速度の遅延を併せて考慮しながら適宜設定できる。好ましくは、溶媒に対して20重量%以上40重量%未満の割合とする。尚、EC媒体12にシアノエチル化ポリマーを含ませると、EC媒体12の光学濃度の温度係数が変化する。本実施形態においては、一定の温度範囲、例えば、室温(20 乃至25 )から80 における光学濃度の温度係数の絶対値が小さい方が、EC素子を安定して動作させる

ことができるので、好ましい。光学濃度の温度係数は、具体的には、 $-0.2\%/以上 + 0.2\%/未満$ の範囲に制御するのが好ましい。尚、溶媒に対して20重量%以上40重量%未満の割合でシアノエチル化ポリマーを含ませると、EC媒体12の光学濃度の温度係数を、 $-0.2\%/以上 + 0.2\%/未満$ の範囲に制御することができる。

#### 【0035】

##### 2. EC素子の用途

本実施形態のEC素子は、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材等の構成部材として用いることができる。

#### 【0036】

本実施形態の光学フィルタは、本実施形態のEC素子と、このEC素子に電気接続される能動素子とを有している。本実施形態の光学フィルタに含まれる能動素子は、EC素子を駆動し、EC素子を通過する光の光量を調整する部材である。EC素子に電気接続される能動素子として、例えば、増幅素子、スイッチング素子等が挙げられ、より具体的には、トランジスタ、MIM素子等が挙げられる。

10

#### 【0037】

本実施形態のレンズユニットは、本実施形態のEC素子を有する光学フィルタと、撮像光学系とを有する。この光学フィルタにより撮像光学系を通過する光、又は通過した光の光量を調整することができる。撮像光学系は複数のレンズ要素を有するレンズ群である。レンズユニットを構成する光学フィルタは、レンズとレンズとの間に設けてもよいし、レンズの外側に設けてもよい。

20

#### 【0038】

本実施形態の撮像装置は、光学フィルタと、この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。撮像装置を構成する撮像素子は、光学フィルタを透過した光を受光する素子であり受光素子とも呼ばれる素子である。

#### 【0039】

撮像装置として、具体的には、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等が挙げられる。撮像装置は、撮像光学系が着脱可能であること、即ち、撮像素子を有する本体と、レンズを有するレンズユニットとが分離できる形態であってもよい。

#### 【0040】

ここで撮像装置が、本体と、レンズユニットとで分離できる場合は、撮像時に撮像装置とは別体の光学フィルタを用いる形態も本発明に含まれる。尚、係る場合、光学フィルタの配置位置としては、レンズユニットの外側、レンズユニットと受光素子との間、複数のレンズの間（レンズユニットが複数のレンズを有する場合）等が挙げられる。

30

#### 【0041】

本実施形態のEC素子をカメラ等の撮像装置に用いる場合、撮像素子のゲインを下げることなく、光量を低減することができる。

#### 【0042】

本実施形態の窓材は、一对の透明基板と、これら透明基板の間に設けられるEC素子と、このEC素子に接続されEC素子の透過率を制御するための能動素子とを有する。一对の透明基板を透過する光の光量は、EC素子により調整することができる。この窓材に、窓枠等の部材を取り付けることで、窓として使用することができる。窓材は、例えば、自動車の窓、飛行機の窓、建材の窓等に用いることができる。

40

#### 【0043】

図2は、本実施形態の撮像装置の実施形態の例を示す断面模式図である。

#### 【0044】

図2の撮像装置3は、レンズユニット21と、撮像ユニット22と、を有し、レンズユニット21はマウント部材（不図示）を介して撮像ユニット22に着脱可能に接続されている。撮像ユニット22内には光学フィルタ20が配置されている。

#### 【0045】

図2において、レンズユニット21は、複数のレンズあるいはレンズ群を有するユニッ

50



トであり、絞りより撮像素子 2 9 側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。

【 0 0 4 6 】

図 2 において、レンズユニット 2 1 は、物体側より順に正の屈折力の第 1 のレンズ群 2 3、負の屈折力の第 2 のレンズ群 2 4、正の屈折力の第 3 のレンズ群 2 5、正の屈折力の第 4 のレンズ群 2 6 の 4 つのレンズ群を有する。図 2 においては、第 2 のレンズ群 2 4 と第 3 のレンズ群 2 5 と、の間に開口絞り 2 7 を有する。図 2 の撮像装置 3 は、第 2 のレンズ群 2 4 と第 3 のレンズ群 2 5 との間隔を変化させて変倍を行い、第 4 のレンズ群 2 6 の一部のレンズ群を移動させてフォーカスを行う。図 2 において、レンズユニット 2 1 を通過する光は、各レンズ群 ( 2 3 乃至 2 6 )、開口絞り 2 7 及び光学フィルタ 2 0 を通過して撮像素子 2 9 に受光されるように各部材が配置されている。撮像素子 2 9 が受光する光の光量は開口絞り 2 7 及び光学フィルタ 2 0 を用いて調整を行うことができる。図 2 において、撮像ユニット 2 2 は、ガラスブロック 2 8 と撮像素子 2 9 とを有する。またガラスブロック 2 8 と撮像素子 2 9 との間には光学フィルタ 2 0 が配置されている。

10

【 0 0 4 7 】

ガラスブロック 2 8 は、具体的には、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 0 4 8 】

撮像素子 2 9 は、レンズユニット 2 1 を通過した光を受光するセンサ部であって、CCD や CMOS 等の撮像素子を使用できる。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。

20

【 0 0 4 9 】

図 2 において、撮像ユニット 2 2 には、光学フィルタ 2 0 が、撮像ユニット 2 2 内のガラスブロック 2 8 と、撮像素子 2 9 と、の間に配置されている。本実施形態の撮像装置において、光学フィルタ 2 0 の配置位置は特に限定されるものではなく、例えば、第 2 のレンズ群 2 4 と第 3 のレンズ群 2 5 との間に配置されてもよいし、レンズユニット 2 1 の外側に配置されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

尚、光の収束する位置に光学フィルタ 2 0 を配置すると、光学フィルタ 2 0 の面積を小さくできる等の利点がある。また、本実施形態の撮像装置では、レンズユニット 2 1 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よく、その他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等の特殊レンズも適宜選択可能である。

30

【 0 0 5 1 】

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等が挙げられ、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、携帯電話やスマートフォン、PC、タブレット等の撮像部位であってもよい。

【実施例】

【 0 0 5 2 】

以下、実施例にて EC 素子について説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

40

【 0 0 5 3 】

[ 実施例 1 ]

図 1 に示される EC 素子 1 を、以下に説明する方法により作製した。まず厚さ 0.7 mm のガラス基板 ( Corning 社製、EAGLE-XG ) の上に、ITO を成膜して電極付基板を作製した。このときガラス基板の上に成膜された電極のシート抵抗は、10 / であった。この方法で電極付基板を二枚作製し、次の工程に使用した。尚、作製した電極付基板において、基板 10 a の上には電極 11 a が、基板 10 b の上には電極 11 b が、それぞれ作製されているものとする。

【 0 0 5 4 】

50

次に、ギャップ制御粒子（積水化学工業社製、ミクロパール - S P（直径  $50\text{ }\mu\text{m}$ ））と、熱硬化型エポキシ樹脂（三井化学製、ストラクトボンド H C - 1850）と、を混練して混練物を調製した。次に、二枚の電極付基板のいずれかにおいて、電極が設けられている面の上に、先程調製した混練物を塗布した。この混練物を塗布する際には、ディスペンサ装置を使用し、E C 媒体を注入するための開口部を有するパターンが描画されるように当該混練物の塗布領域を適宜選定した。次に、当該混練物が塗布されている電極付基板と当該混練物が塗布されていない電極付基板とを、各電極付基板が有する電極が互いに対向するように貼り合わせた後、当該混練物を硬化させることで E C 媒体を収容するセルを作製した。作製したセルにおいて、電極 11a と電極 11b との間隔は、 $50\text{ }\mu\text{m}$  であった。

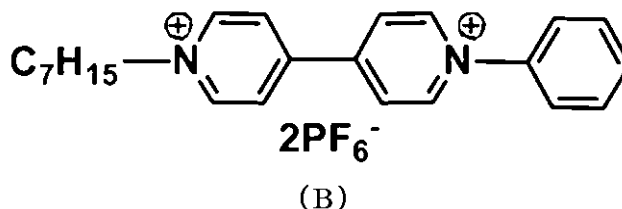
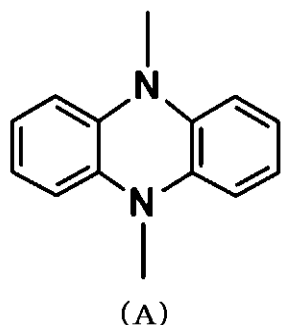
10

## 【0055】

次に、下記に示される材料及び溶媒を混合して E C 媒体を調製した。  
 下記式 (A) に示されるアノード性 E C 材料 A（フェナジン類化合物）  
 下記式 (B) に示されるカソード性 E C 材料 B（ピピリジニウム塩類化合物）  
 シアノエチルプルラン（信越化学工業製、C R - S、平均分子量：49,000、軟化温度：90 乃至 100、誘電率：18.9）  
 プロピレンカーボネート

## 【0056】

## 【化1】



20

## 【0057】

尚、E C 媒体を調製する際に、各 E C 材料（E C 材料 A、E C 材料 B）の濃度を、それぞれ  $100\text{ mM}$  とした。また、溶媒（プロピレンカーボネート）に対するシアノエチルプルランの添加量を、30 重量%とした。

30

## 【0058】

次に、真空注入法により、セルの内部に E C 媒体を充填した後、開口部を紫外線硬化型エポキシ樹脂により封止することで、E C 素子を作製した。

## 【0059】

## 〔比較例1〕

実施例 1 において、E C 媒体を調製する際に、シアノエチル化プルランを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により E C 素子を作製した。

## 【0060】

## 〔比較例2〕

実施例 1 において、シアノエチル化プルランの代わりにポリメチルメタクリレート（アルドリッチ製、平均分子量：~1,000,000、軟化温度：100、誘電率：3.3）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により E C 素子を作製した。

40

## 【0061】

## 〔比較例3〕

実施例 1 において、シアノエチル化プルランの代わりにポリカーボネート（三菱ガス化学製、PCZ - 800、平均分子量：~80,000、軟化温度：174、誘電率：3.1）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により E C 素子を作製した。

## 【0062】

50

## 〔 E C 素子の評価 〕

上述の実施例及び比較例でそれぞれ作製した E C 素子を、電気化学測定と透過率測定とを同時にできる加熱機構付きの評価系に配置して、電気特性及び光学特性の評価を行った。図 3 は、実施例又は比較例で作製した E C 素子の温度特性を表すグラフである。ここで図 3 ( A ) は、電流特性 ( 電流の温度依存性 ) が、図 3 ( B ) は、光学濃度特性 ( 光学濃度の温度依存性 ) が、図 3 ( C ) は、消色応答特性 ( 消色応答の温度依存性 ) が、それぞれ示されている。

## 【 0 0 6 3 】

比較例 1 より、E C 媒体中にポリマー成分が全く含まれていない E C 素子では、E C 媒体の温度が上昇すると、この温度上昇によって E C 素子に印加する電流が増大し、E C 素子の光学濃度が低下していることが分かった。このとき、E C 媒体の光学濃度の温度係数は  $-0.8\% /$  であった。

10

## 【 0 0 6 4 】

比較例 2 の E C 素子は、ポリマー成分としてポリメチルメタクリレートが E C 媒体中に含まれている。比較例 2 の E C 素子は、比較例 1 の E C 素子と比較して各測定温度において E C 素子に印加する電流が低減され、E C 媒体の光学濃度の温度係数の絶対値は小さくなった。このため、比較例 1 の E C 素子から若干改善していると考えられる。しかし、温度上昇と共に光学濃度が低下する傾向は比較例 1 と変わらず、E C 媒体の光学濃度の温度係数は  $-0.6\% /$  であった。

## 【 0 0 6 5 】

20

比較例 3 の E C 素子は、ポリマー成分としてポリカーボネートが E C 媒体中に含まれている。比較例 3 の E C 素子は、比較例 1 の E C 素子と比較して各測定温度において E C 素子に印加する電流の低減について十分な改善があり、また光学濃度の温度係数も  $-0.2\% /$  と小さかった。しかし、比較例 3 の E C 素子では、E C 媒体が加熱されていないとき ( 室温環境下 ) であっても光学濃度が低かったため、光学濃度の平均値は低かった。また比較例 3 の E C 素子では、消色応答が極めて遅いこともわかった。

## 【 0 0 6 6 】

一方、実施例 1 の E C 素子は、ポリマー成分としてシアノエチル化ポリマーであるシアノエチルブルランが含まれている。実施例 1 の E C 素子は、各測定温度において E C 素子に印加する電流の低減について大きな改善があった。また実施例 1 の E C 素子は、各測定温度のいずれにおいても光学濃度が高く、その温度係数は  $+9.1\text{ ppm} /$  であったため温度が変化しても光学濃度の変化はほとんど起こらない ( 温度上昇により僅かに増大する ) 傾向であることがわかった。

30

## 【 0 0 6 7 】

図 4 は、実施例又は比較例にて作製した E C 素子の光学濃度特性を示す図である。尚、図 4 ( A ) は実施例 1 の、図 4 ( B ) は比較例 1 の、図 4 ( C ) は比較例 2 の、図 4 ( D ) は比較例 3 の E C 素子に関する光学濃度特性、具体的には、光学濃度の時間変化及び電荷量変化をそれぞれ示している。

## 【 0 0 6 8 】

比較例 2 の E C 素子は、比較例 1 の E C 素子と比較して、通電時 ( 0 秒乃至 10 秒 ) において光学濃度の最大値が若干大きくなるものの、着色初期における光学濃度の変化が比較例 1 の E C 素子とほぼ同じであることがわかった。このことから、比較例 2 の E C 素子に含まれるポリメチルメタクリレートは、増粘作用によって生じる電流抑制効果はあまり大きくなく、温度上昇とともに光学濃度が低下する傾向が比較例 1 と殆ど変わりなかった。

40

## 【 0 0 6 9 】

比較例 3 の E C 素子は、着色初期の段階では、光学濃度の変化量が E C 媒体の温度の上昇と共に大きくなる傾向にある。このことから、E C 媒体にポリカーボネートが含まれることで E C 媒体の粘度が増化することによって生じる作用・効果、即ち、電流抑制効果は大きいことがわかった。しかし、比較例 3 の E C 素子は、時間の経過と共に E C 素子の光

50

学濃度が低下する傾向が見られた。これは、電極反応で生成する着色した分子の数よりも自己消色反応により消色する分子の数が多いことを意味しており、自己消色反応の抑制、つまり光学濃度の低下抑制についてはあまり改善されていないことがわかった。また、光学濃度の最大値も比較例 1 と比べて明らかに低いことがわかった。

#### 【 0 0 7 0 】

一方、実施例 1 の E C 素子では、着色初期の段階では、光学濃度の変化量が温度の上昇と共に大きくなっている。このことから、E C 媒体に含まれるシアノエチルプルランに起因する E C 媒体の粘度の増加によって生じる作用・効果、即ち、電流抑制効果が大きいことがわかった。また測定温度範囲 ( 2 5 乃至 8 0 ) において、光学濃度の最大値が、室温 ( 2 5 ) 時における比較例 1 の E C 素子のものとほぼ変わりなく、またこの光学濃度は、E C 素子の駆動時間と共に低下することがないこともわかった。つまり、実施例 1 の E C 素子では自己消色反応が大きく抑制できていることがわかった。

#### 【 0 0 7 1 】

##### [ 実施例 2 ]

実施例 1 において、エレクトロクロミック媒体に含まれるシアノエチルプルランの量を、溶媒に対して 1 0 重量 % 乃至 4 0 重量 % の範囲のうちのいずれかとすること以外は、実施例 1 と同様の方法により E C 素子を作製した。尚、本実施例において作製した E C 素子は、具体的には、以下に示される通りである。

- ・溶媒に対してシアノエチルプルランが 1 0 重量 % 含まれる E C 素子
- ・溶媒に対してシアノエチルプルランが 2 0 重量 % 含まれる E C 素子
- ・溶媒に対してシアノエチルプルランが 3 0 重量 % 含まれる E C 素子
- ・溶媒に対してシアノエチルプルランが 4 0 重量 % 含まれる E C 素子

作製した E C 素子について、実施例 1 と同様の方法により評価を行った。

#### 【 0 0 7 2 】

図 5 は、本実施例の E C 素子の特性を示す図である。具体的には、当該 E C 素子の電流、光学濃度及び消色応答の特性を示す図である。また図 6 は、本実施例の E C 素子における温度と光学濃度との関係を示す図である。尚、図 5 及び図 6 では、参考のために、比較例 1 の E C 素子における温度と光学濃度との関係も示されている。図 6 より、シアノエチルプルランの含有量が増すにつれて、素子の駆動電流が減少し、光学濃度の温度係数が正の方向に移動することがわかった。

#### 【 0 0 7 3 】

図 5 ( A ) より、シアノエチルプルランを溶媒に対して 1 0 重量 % 含ませた E C 素子では、電流抑制の効果が十分ではないことがわかった。図 5 ( B ) より、シアノエチルプルランを溶媒に対して 3 0 重量 % 以下の範囲で含ませた E C 素子では、室温時 ( 2 5 ) での光学濃度が、シアノエチルプルランが含まれていない E C 素子の室温時 ( 2 5 ) での光学濃度とほぼ同じであった。これに対して、シアノエチルプルランを溶媒に対して 4 0 重量 % 含ませた E C 素子ではシアノエチルプルランが含まれていない E C 素子よりも光学濃度が低下していることがわかった。これはシアノエチルプルランの含有量が多いことで E C 媒体の粘性が高くなったことに起因すると考えられる。また E C 媒体の粘性が高くなることで、E C 媒体に含まれる着色分子の移動が阻害され、電極間隙の全域にわたって着色分子の濃度分布を形成することができず、電極表面側に偏った濃度分布が形成されたと考えられる。一方、消色応答については、シアノエチルプルランを溶媒に対して 4 0 重量 % 含ませた E C 素子では低温側での消色応答時間が極めて長いことがわかった。

#### 【 0 0 7 4 】

従って、E C 素子に印加する電流、E C 素子の光学濃度、及び消色応答性の観点から、シアノ化エチルポリマーであるシアノエチルプルランの溶媒に対する含有量は、好ましくは、2 0 重量 % 以上 4 0 重量 % 未満であることがわかった。

#### 【 0 0 7 5 】

ここで、図 6 より、溶媒に対するシアノエチルプルランの含有量が 2 0 重量 % 以上 4 0 重量 % 未満である場合、光学濃度の温度係数は、 $-0.2\% /$  以上  $+0.2\% /$  未満

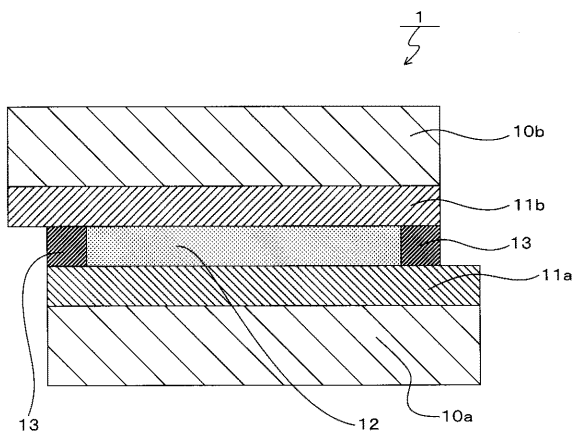
となる。つまり、光学濃度の温度係数が  $-0.2\%/^{\circ}\text{C}$  以上  $+0.2\%/^{\circ}\text{C}$  未満の範囲で制御されているのであれば、電流の抑制や自己消色反応の抑制という観点で好ましいといえる。

【符号の説明】

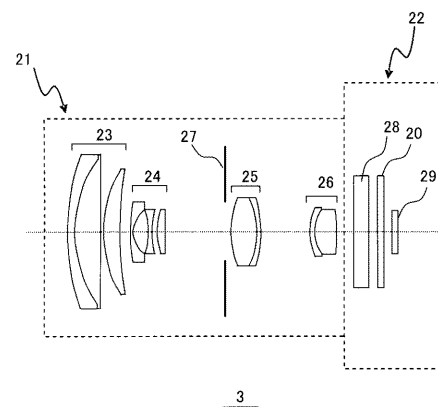
【0076】

1：エレクトロクロミック素子（EC素子）、10a（10b）：基板、11a（11b）電極、12：エレクトロクロミック層（EC媒体）、13：封止材

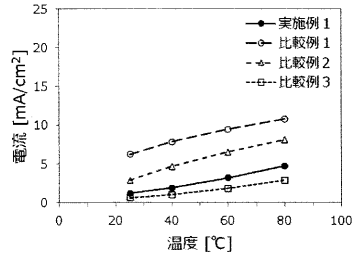
【図1】



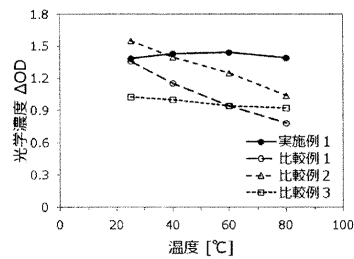
【図2】



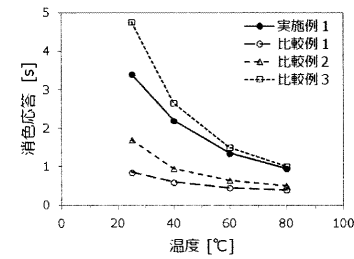
【図 3】



(A) 電流の温度依存性

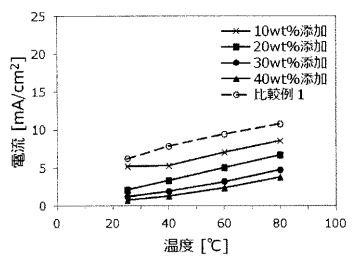


(B) 光学濃度の温度依存性

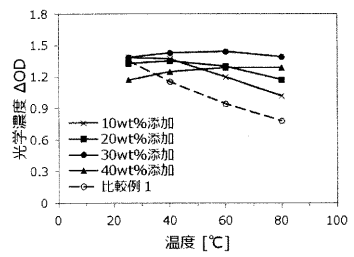


(C) 消色応答の温度依存性

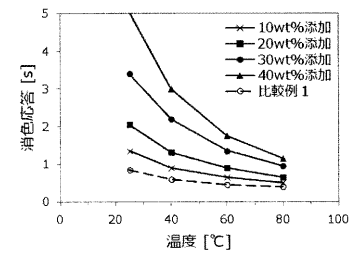
【図 5】



(A) 電流の温度依存性

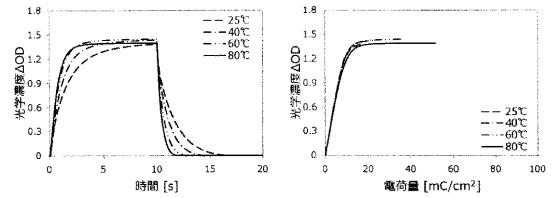


(B) 光学濃度の温度依存性

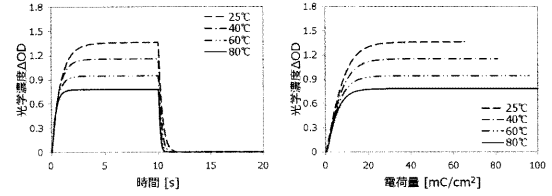


(C) 消色応答の温度依存性

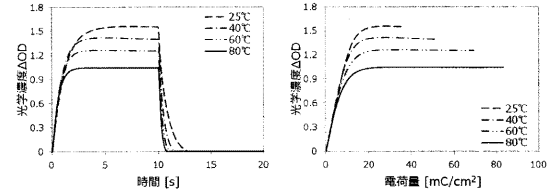
【図 4】



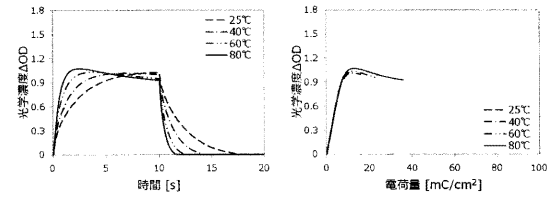
(A) 実施例 1 の光学濃度変化



(B) 比較例 1 の光学濃度変化

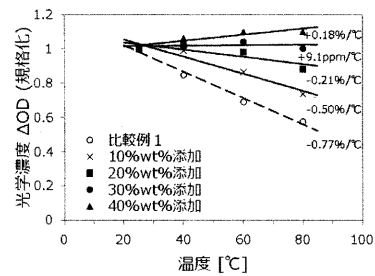


(C) 比較例 2 の光学濃度変化



(D) 比較例 3 の光学濃度変化

【図 6】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2015-166338(JP,A)  
特開2011-075894(JP,A)  
特開2010-251298(JP,A)  
特開2006-227388(JP,A)

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