

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4024858号  
(P4024858)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/15 (2006.01)

G O 2 F 1/15

C O 9 K 9/02 (2006.01)

C O 9 K 9/02

A

C O 9 K 9/02

B

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-533005  
 (86) (22) 出願日 平成9年3月13日(1997.3.13)  
 (65) 公表番号 特表2000-506629(P2000-506629A)  
 (43) 公表日 平成12年5月30日(2000.5.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CH1997/000104  
 (87) 国際公開番号 W01997/035227  
 (87) 国際公開日 平成9年9月25日(1997.9.25)  
 審査請求日 平成16年3月15日(2004.3.15)  
 (31) 優先権主張番号 712/96  
 (32) 優先日 平成8年3月15日(1996.3.15)  
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者  
 エコール ポリテクニーク フェデラル  
 ドゥ ローザンヌ  
 スイス国、セアッシュー１０１５ ローザ  
 ンヌ、デペル―エクプラン  
 (74) 代理人  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人  
 弁理士 吉田 維夫  
 (74) 代理人  
 弁理士 戸田 利雄  
 (74) 代理人  
 弁理士 西山 雅也  
 (74) 代理人  
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロモフォリック化合物及び感光性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスホネート、サリチレート又はカテコレート基を末端基とし、且つ 1 以上のフェニレン基を含んでよい 1 以上のアルキル鎖で結合した 2 以上のビオロゲン基で作られていることを特徴とする、酸化した状態で無色で還元した状態で有色の性質のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 2】

ピロール、ビニル、アルコール又はアミン基を更に有することを特徴とする、請求項 1 に記載のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 3】

ホスホネート、サリチレート又はカテコレート基を末端基とし、且つ 1 以上のフェニレン基を含んでよい 1 以上のアルキル鎖で結合した 1 以上のナフタレン - 1 , 4 , 5 , 8 - テトラカルボン酸基のジイミドで作られていることを特徴とする、酸化した状態で無色で還元した状態で有色の性質のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 4】

ピロール、ビニル、アルコール又はアミン基を更に有することを特徴とする、請求項 3 に記載のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 5】

ホスホネート、サリチレート又はカテコレート基を末端基とし、且つ 1 以上のフェニレン基を含んでよい 1 以上のアルキル鎖で結合した 1 以上のトリアリールアミン基で作られて

10

20

いることを特徴とする、還元した状態で無色で酸化した状態で有色の性質のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 6】

ピロール、ピニル、アルコール又はアミン基を更に有することを特徴とする、請求項 5 に記載のエレクトロクロモフォリック化合物。

【請求項 7】

感光体が、1 以上のホスホネート、カルボキシレート、サリチレート若しくはカテコレート基を少なくとも 1 つが持つポリピリジン配位子と、少なくとも 1 以上のトリアリールアミン基とを有するルテニウム錯体であることを特徴とする、還元した状態で無色で酸化した状態で有色の性質の 1 以上のエレクトロクロモフォリック基と結合した感光性化合物。 10

【請求項 8】

ピロール、ピニル、アルコール又はアミン基を更に含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の感光性化合物。

【発明の詳細な説明】

本発明はエレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミック装置に関し、この装置は特にデータの可逆性記憶と表示および光透過率の制御にふさわしく、大きな比表面積を持つ半導体で作られた 1 または 2 の電極を使用する。

前書き

可視光吸収の変化が 90 % よりも大きく（例えば 5 ~ 95 %）、分子をエレクトロクロミック構成単位として使用するエレクトロクロミック装置を作製するために、酸化状態が変化するときこれらの分子の吸光度が  $= 2.0 \times 10^4$  から変化するならば、表面は  $> 5 \times 10^{-8} \text{ mol} / \text{cm}^2$  の値に達する密度を持つ必要がある。これまで、この要求はエレクトロクロミック装置を作製するときに以下の方法で満たされた。 20

- エレクトロクロミック化合物を電極と接触している溶液中に存在させる。要求は、0 . 25 M の濃度および 2  $\mu\text{m}$  の溶液の層厚で十分に満たされる。
- エレクトロクロミック化合物を電極に薄層で電気化学的に析出させる。
- エレクトロクロミック化合物を重合させ、またはポリマーもしくは複合材料の膜の表面に含浸させる。

以下で、新しいタイプのエレクトロクロミックおよびフォトエレクトロクロミック装置の説明を行う。これらの装置は先に示された性能特性を達成するために、表面に非常に大きい比表面積を持つナノ結晶質半導体で作られた電極であってエレクトロクロミック分子がそこから吸着される電極を使用する。これらの装置は少なくとも 90 % の吸光率の変化に対して 3 秒より短い切り替え時間といったように素早く、鮮やかな色を得ることができる。 30

発明の説明

本発明は少なくとも 2 つの電極を含む電気化学系に関し、電極のそれぞれは透明または不透明でよく、少なくともその 1 つは以下の I ~ III に依存して色を変化させる。

I . 電流 - 電圧源によって 2 つの電極の間に適用される電圧。

II . 系が露出される光の強度。

III . I と II の組み合わせの作用。 40

更に、光によって発生する色の変化は以下の A および B でよい。

A . 局所的、すなわち露光された場所だけで色が変化する。

B . 全体的、すなわち露光されている場所に関わらず系全体で色が変化する。

更に、外部電圧によって発生する色の変化は以下の a および b でよい。

a . 全体的、すなわち系全体の色が変化する。

b . 局所的、すなわち電氣的に関わりのあった場所だけで色が変化する（電極の組織化された表面）。

これは結果として以下の応用になる。

I - a : 光透過率を管理する可逆性エレクトロクロミック系、外部電圧 - 電流源によって制御される。 50

I - b : 可逆性データを表示するエレクトロクロミック系、外部電圧 - 電流源によって制御される。

III - A : 光学式書き込みおよび可逆性データ記憶をする可逆性フォトエレクトロクロミック系、光線によって (書き込み) および外部電圧 - 電流源 (記憶と削除) によって制限される。

II - B : 透過率が受ける光の強度に自動的に適応する系 (フィルター、透明板ガラス)

。これら全ての色の変化は、データの記憶が  $\mu\text{m}$  以下の大きさで行われる III - A の場合を除いて裸眼で容易に観察でき、分子レベルで十分に定義される化学反応、すなわちエレクトロクロミック化合物のような分子が接近できるナノ結晶質半導体で作られた電極の表面全体に通常融合しているエレクトロクロミック化合物の酸化または還元に対応する。そのような電極は、酸化物を調製する金属の金属アルコラートの加水分解の間、周囲空気の相対湿度を 50 ~ 80 % に維持して 5 % より大きく変化させないで、Stalder と Augustynski が J. Electrochem. Soc. 1979、126、2007 で詳細に説明したようなゾル - ゲル法で調製する。ナノ結晶質層の厚さは、あらさ係数が約 10 ~ 1000、例えば 700 になるように 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  またはそれより厚くする。このあらさ係数は、主要直径が 1 nm の分子が接近できる電極表面積が、投影層表面の値の 10 ~ 1000 倍、例えば 700 倍であること意味する。この結果、半導体表面に吸着した分子層の光学特性の全ての変化はあらさ係数によって増幅される巨視的な効果を生じさせる。従って、着色分子の単分子層による光吸収は、ナノ結晶質電極のあらさ係

数に等しい率で平らな表面よりも強められる。ナノ結晶質電極の調製に特にふさわしい半導体は、大きなバンドギャップを持っていなければならない。それらは、周期表の IV 族の元素、例えばチタン、ジルコニウム、もしくはハフニウム、V 族の元素、例えばバナジウム、ニオブ、もしくはタンタル、VI 族の元素、例えばクロム、モリブデン、もしくはタングステン、または他の族の元素、例えば銀、亜鉛、ストロンチウム、鉄、もしくはニッケルの酸化物から選択してよい。同様に、 $\text{SrTiO}_3$  または  $\text{CaTiO}_3$  のようにペロブスカイト型のものでもよい。

本発明は特に、電圧および / または光線の強度変化の効果で色が変化する特性を持つエレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミック装置に関する。この装置は、少なくとも 1 つのカソードと 1 つのアノードであって、これらの電極のうちの少なくとも 1 つが導電性の皮膜を持つ少なくとも一部が透明もしくは半透明の基板で構成されるもの、並びにこれらの電極の間に配置される電解液、並びに上記カソードとアノードを接続している電気回路を含む。この装置は、これらの電極の少なくとも 1 つが、あらさ係数が少なくとも 20 である少なくとも 1 つの半導体材料の少なくとも 1 つのナノ結晶質層で構成される皮膜、および電気的に活性な分子または電気的に活性なポリマーの単分子層であって、この皮膜の表面に吸着している単分子層を保持すること、この装置が場合によっては電解液に溶解する少なくとも 1 つの補助的な電気的に活性な化合物であって、可逆的に酸化または還元できる特性を持つ化合物を含むことを特徴とする。

特に、1 以上の以下の特定の特徴を提供する態様を予想することが可能である。

a . 半導体は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、亜鉛、ストロンチウム、鉄、ニッケル、銀の酸化物、または上記の金属のペロブスカイトである。

b . 電気回路は電流 - 電圧源を含む。

c . 装置はアノードとカソードに加えて小さい補助電極を含む。

本発明のエレクトロクロミック装置のいくつかの別態様を達成することも特に可能であり、これらの別態様のそれぞれは以下のポイントの 1 つに記載される特定の特徴を提供する。

1 . カソードが少なくとも 1 つの型のエレクトロクロモフォリック分子の吸着した単分子層を保持し、上記分子が少なくとも 1 つの吸着性結合基、場合によっては重合性基もしくは縮合性基、および酸化した状態で無色で還元した状態で有色の性質の少なくとも 1 つの

10

20

30

40

50

n型エレクトロクロモフォリック基を含み、補助の電氣的に活性な化合物が電氣的に活性な皮膜の形でアノードに固定されており、電極の間の電解液が溶媒中に少なくとも1つの電気化学的に不活性な塩を溶解して含んでいる別態様。

2. 上記エレクトロクロモフォリック分子が、エレクトロクロモフォリック基として、N, N'-ジアルキルピピリジニウムまたはナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸のジイミド誘導体を含むポイント1に記載の別態様。

3. 上記エレクトロクロモフォリック分子が、結合基(attachment group)としてカルボキシレート、サリチレート、カテコレートもしくはホスホネート基、並びに適用できる場合は重合性基としてビニルもしくはピロール基、または縮合性基としてアルコールもしくはアミン基を含むポイント1に記載の別態様。

10

4. 上記アノードとカソードが透明であるポイント1に記載の別態様。

5. 反射性スクリーンが上記カソードの後ろに配置されたために、系が不透明であるポイント1に記載の別態様。

6. 上記反射性スクリーンがマイクロ結晶質半導体層で構成され、この半導体は上記のポイントaによるものであり、系の内側に配置されたカソード面に付着しているポイント5に記載の別態様。

7. アノードが金属のプレートであるポイント6に記載の別態様。

8. 上記金属が亜鉛であるポイント7に記載の別態様。

9. 上記電氣的に活性な皮膜が電気化学的に付着した密な層で構成されるポイント1に記載の別態様。

20

10. 上記密な層が還元されたブルシアンブルー(「ブルシアンホワイト」、ポリ-フェロシアン化鉄(II))であるポイント9に記載の別態様。

11. 上記密な層が電氣的に活性な有機ポリマーであるポイント9に記載の別態様。

12. 上記密な層が電氣的に活性な材料を含む複合材料であるポイント9に記載の別態様。

13. 上記電氣的に活性な皮膜があらさ係数が20より大きいナノ結晶質半導体層で構成され、この半導体の表面に電氣的に活性な分子または電氣的に活性なポリマーの単分子層が吸着しているポイント1に記載の別態様。

14. 上記電氣的に活性な分子が、吸着性結合基、場合によっては重合性基もしくは縮合性基、並びに還元した状態で無色であり酸化した状態で有色の性質のp型エレクトロクロモフォリック基を含むエレクトロクロモフォリック分子であるポイント13に記載の別態様。

30

15. 上記エレクトロクロモフォリック分子が、ポイント3に記載の結合基および重合性基を含むポイント14に記載の別態様。

16. 電解液が、アノードを構成する金属の金属塩を同様に含むポイント7に記載の別態様。

17. 上記溶媒が電気化学的に不活性な液体塩であるポイント1に記載の別態様。

18. 上記液体塩が、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-または1-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネートまたは-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドの液体塩であるポイント17に記載の別態様。

40

19. 上記溶媒が、アセトニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、メトキシプロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルテトラヒドロ-ピリミジノン(DMPU)であるポイント1に記載の別態様。

20. 上記電気化学的に不活性な塩が、テトラアルキルアンモニウム-、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム-、またはリチウムヘキサフルオロホスフェート、-トリフルオロメタンスルホネート、-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド、または-ペルクレートから選択されるポイント1に記載の別態様。

同様に、本発明のフォトエレクトロクロミック装置のいくつかの別態様を達成することも特に可能であり、これらの別態様のそれぞれは以下のポイントの1つに記載される特定の

50

特徴を提供する。

21．装置の発色が、光の強度に自動的に適応する別態様。

22．アノードが、あらさ係数が20よりも大きいナノ結晶質半導体層を保持し、この半導体は上記のポイントaによるものであり、上記半導体表面に感光性試薬の単分子層が吸着し、上記感光性試薬が発色基、吸着性結合基、および場合によって重合性基または縮合性基を含むポイント21に記載の別態様。

23．アノードが、あらさ係数が20よりも大きいナノ結晶質半導体層を保持し、この半導体は上記のポイントaによるものであり、上記半導体表面にエレクトロクロモフォリック分子の単分子層が吸着し、上記分子が吸着性結合基、還元した状態で無色で酸化した状態で有色のp型エレクトロクロモフォリック基、および場合によって重合性基または縮合性基を含むポイント21に記載の別態様。

10

24．アノードがあらさ係数が20よりも大きいナノ結晶質半導体層を持ち、この半導体は上記のポイントaによるものであり、吸着した分子がないポイント21に記載の別態様。

25．上記感光性試薬が、還元した状態で無色で酸化した状態で有色の性質の、発色基と結合したp型エレクトロクロモフォリック基を含むポイント22に記載の別態様。

26．上記感光性試薬と上記エレクトロクロモフォリック分子が1:1、1:2、または1:5またはそれより大きい割合で、共にアノードに吸着しているポイント22に記載の別態様。

27．カソードが、あらさ係数が20よりも大きいナノ結晶質半導体層を保持し、この半導体は上記のポイントaによるものであり、上記半導体表面に少なくとも1つの型のエレクトロクロモフォリック分子の単分子層が吸着し、上記分子が少なくとも1つの吸着性結合基、酸化した状態で無色で還元した状態で有色の性質の少なくとも1つのn型エレクトロクロモフォリック基、および場合によって重合性基または縮合性基を含むポイント21に記載の別態様。

20

28．カソードがナノ結晶質半導体層を全く保持していないポイント21に記載の別態様。

29．上記電氣的に活性な補助化合物が、アノードとカソードの間で電子を輸送できる上記溶液に溶解した電気化学的に活性な塩であるポイント21に記載の別態様。

30．上記電氣的に活性な補助化合物がポイント25に記載の発色基に結合したp型エレクトロクロモフォリック基であり、上記溶液が電気化学的に不活性な塩だけを含有するポイント21に記載の別態様。

30

31．上記電気化学的に活性な塩が、溶解したp型またはn型エレクトロクロミック基であるポイント29に記載の別態様。

32．上記エレクトロクロモフォリック分子がポイント3に記載の結合基および重合性基を含んでいるポイント22、23、および27に記載の別態様。

33．カソードがポイント27に従って作られおよびアノードがポイント22に従って作られた可視光に有利に適応するポイント21に記載の別態様。

34．ポイント29に従って作られた可視光に有利に適応するポイント33に記載の別態様。

40

35．溶解した上記エレクトロクロミック基がp型であるポイント31に従って作られた可視光に有利に適応するポイント33に記載の別態様。

36．カソードがポイント27に従って作られ、および上記溶液がポイント29に従って作られた可視光に有利に適応するポイント21に記載の別態様。

37．アノードがポイント25に従って作られた可視光に有利に適応するポイント36に記載の別態様。

38．アノードがポイント26に従って作られた可視光に有利に適応するポイント36に記載の別態様。

39．カソードがポイント27に従って作られ、アノードがポイント23に従って作られ、および上記溶液がポイント29に従って作られた、紫外光に有利に適応するポイント2

50

1 に記載の別態様。

40．カソードがポイント27に従って作られ、および上記溶液がポイント29に従って作られた紫外光に有利に適応するポイント21に記載の別態様。

41．カソードがポイント28に従って作られ、アノードがポイント23に従って作られ、および溶解した上記エレクトロクロミック基がp型である溶液がポイント31に従って作られた紫外光に有利に適応するポイント21に記載の別態様。

42．カソードがポイント28に従って作られ、および溶解した上記エレクトロクロミック基がp型である溶液がポイント31に従って作られた紫外光に有利に適応するポイント21に記載の別態様。

43．カソードがポイント27に従って作られ、および溶液がポイント30に従って作られた可逆性データ記憶に有利に使用できるポイント21に記載の別態様。 10

44．上記溶液がポイント30に従って作られ、アノードの後ろに反射性スクリーンが配置された可逆性データ記憶に有利に使用できるポイント21に記載の別態様。

45．上記反射性スクリーンをマイクロ結晶質半導体層で作り、この半導体は上記のポイントaによるものであり、系の内側に配置されたアノードの面に付着させたポイント44に記載の別態様。

46．上記溶液がポイント30に従って作られ、カソードが可逆的に還元できる電氣的に活性な材料の密な層で作られ、上記密な層が導電性のプラスチックまたはガラスの層に付着している可逆性データ記憶に有利に使用できるポイント21に記載の別態様。

47．上記密な層が、電氣的に活性な有機ポリマーまたは電氣的に活性な材料を含む複合材料である可逆性データ記憶に有利に使用できるポイント46に記載の別態様。 20

48．アノードがポイント22に従って作られた可視光に反応する可逆性データ記憶に有利に使用できるポイント43～47に記載の別態様。

49．アノードがポイント25に従って作られた可視光に反応するデータ記憶に有利に使用できるポイント43～47に記載の別態様。

50．アノードがポイント26に従って作られた可視光に反応するデータ記憶に有利に使用できるポイント43～47に記載の別態様。

51．アノードがポイント23に従って作られた紫外光に反応するデータ記憶に有利に使用できるポイント43～47のいずれかに記載の別態様。

52．上記溶媒がポイント18に記載の電気化学的に不活性な液体塩、またはポイント19に記載の他の液体であるポイント21に記載の別態様。 30

53．電気化学的に不活性な電解液の1つがポイント20に従って選択されるポイント21に記載の別態様。

同様に本発明は、特に以下のポイントに記載されるエレクトロクロモフォリック化合物および感光性試薬に関する。

54．1以上のフェニレン基を含んでもよい1以上のアルキル鎖で結合した1以上のピオロゲン基(4, 4'-ジアルキル-ビピリジニウム)で作られ、ホスホネート、サリチレート、またはカテコレート基を末端基とするポイント1に記載のn型エレクトロクロモフォリック化合物。

55．ピロール、チオフェン、ビニル、アルコール、またはアミン基を更に含むポイント54に記載のn型エレクトロクロモフォリック化合物。 40

56．1以上のフェニレン基を含んでもよい1以上のアルキル鎖で結合したナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸基の1以上のジイミドで作られ、ホスホネート、サリチレート、またはカテコレート基を末端基とするポイント1に記載のn型エレクトロクロモフォリック化合物。

57．ピロール、チオフェン、ビニル、アルコール、またはアミン基を更に含むポイント56に記載のn型エレクトロクロモフォリック化合物。

58．以下で構造を表すようなポイント54～57に記載のn型エレクトロクロモフォリック化合物。

59．1以上のフェニレン基を含んでもよい1以上のアルキル鎖で結合した1以上のトリア 50

リールアミン基で作られ、ホスホネート、サリチレート、またはカテコレート基を末端基とするポイント 14 に記載の p 型エレクトロクロモフォリック化合物。

60. ピロール、チオフェン、ビニル、アルコール、またはアミン基を更に含むポイント 59 に記載の p 型エレクトロクロモフォリック化合物。

61. 図 11 の分子 (8) で表されるようなポイント 59 および 60 に記載の p 型エレクトロクロモフォリック化合物。

62. ポイント 25 に記載の 1 以上の p 型エレクトロクロモフォリック基に結合する感光性試薬化合物であって、ポリピリジン配位子を含むルテニウム錯体であり、このポリピリジン配位子の少なくとも 1 つが 1 以上のホスホネート、カルボキシレート、サリチレート、もしくはカテコレート基、および少なくとも 1 以上のトリアリールアミン基を持つ感光性試薬化合物。

10

63. ピロール、チオフェン、ビニル、アルコール、またはアミン基を更に含むポイント 62 に記載の 1 以上の p 型エレクトロクロモフォリック基に結合した感光性試薬化合物。

64. 図 12 の分子 (9) および (10) で表されるようなポイント 62 および 63 に記載の 1 以上の p 型エレクトロクロモフォリック基に結合した感光性試薬化合物。

#### 例の説明

例によって与えられる以下の説明は、図に関連しており、これらにおいて、

- 図 1 は、本発明の透明エレクトロクロミック装置の第 1 の態様を示す。
- 図 2 は、本発明の透明エレクトロクロミック装置の第 2 の態様を示す。
- 図 3 は、本発明の透明エレクトロクロミック装置の第 3 の態様を示す。
- 図 4 は、不透明エレクトロクロミック装置の例を示す。
- 図 5 は、可逆性データ表示用のカソードが構築された不透明エレクトロクロミック装置作製の実現性を示す。
- 図 6 a ~ 6 d は、可視光に反応する本発明の動的タイプフォトエレクトロクロミック装置 (D-VIS) の異なる態様を示す。
- 図 7 a ~ 7 d は、紫外光に反応する本発明の動的タイプフォトエレクトロクロミック装置 (D-UV) の異なる態様を示す。
- 図 8 a および 8 d は、可視光に反応する持続タイプ (D-VIS) (図 8 a)、および紫外光に反応する持続タイプ (D-UV) (図 8 b) フォトエレクトロクロミック装置の異なる態様を示す。
- 図 9 は、可逆性データ記憶および書き込み用の本発明のフォトエレクトロクロミック装置を示す。
- 図 10 は、n 型エレクトロクロミック分子の化学式の例を示す。
- 図 11 は、p 型エレクトロクロミック分子の化学式の例を示す。
- 図 12 は、結合した p 型エレクトロクロミック基を持つ感光性試薬の分子式の例を示す。

20

30

以下でのアノードおよびカソードとしての電極の指定は、系の発色の過程におけるそれらの機能に係る。説明される発色過程で適用する電圧は、カソードが負にアノードが正に分極するような電圧である。

#### 1. エレクトロクロミック系 (図 1 ~ 5)

40

1.1 外部電流 - 電圧源で光透過率を制御する透明エレクトロクロミック系 (図 1 ~ 3) (I-a タイプ)。

このような系は平行で透明な 2 つの電極を含み、上記電極の各々の支持体 1 および 8 はそれぞれ導電性のプラスチックもしくはガラスのプレート、例えば、好ましくはドープされた、スズ酸化物 2 および 7、またはインジウムおよびスズの酸化物で覆われた、ガラスプレートで作られて、接点 9 によって外部電気回路に接続される (図 1 ~ 3)。

電極の 1 つ (カソード) はナノ結晶質半導体、例えば厚さが 0.3 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、一例としては 7  $\mu\text{m}$  の二酸化チタンの透明な層で構成される (図 1 ~ 3 の参照符号 3)。その表面は、図 10 (分子 (1) ~ (7)) で定義され図 1 ~ 3 (詳細図 3 a) の三角形の記号で示されるタイプの、吸着したエレクトロクロモフォリック分子の単分子層を含む。これら

50

の分子は、第 1 に結合基、第 2 に酸化した状態（白い三角形）で可視光を吸収しないが還元した状態（黒い三角形）で可視光を吸収するエレクトロクロモフォリック基（*n*型エレクトロクロミック基）、並びに第 3 に場合によって 1 以上の重合性基または縮合性基を含む。2 つの酸化状態の間のエレクトロクロミック基の酸化物還元電位は、半導体の導電バンドのレベルに近いもしくはそのレベルより負の電位、例えば二酸化チタンについては  $0 \sim -0.8$  V でなければならない。結合基は、上記分子の半導体への吸着を可能にしなければならない。二酸化チタンの場合はエレクトロクロミック基として、例えば 1 以上のピオロゲン（4, 4'-ジアルキル-ピピリジニウム）もしくはナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸基のジイミド、並びに結合基として、例えばカルボキシレート、サリチレート、カテコレート、またはホスホネートが使用できる。吸着が起こるとすぐに、重合性基、例えばビニルもしくはピロール基、または縮合性基、例えばアミンもしくはアルコール基は、上記分子が互いに結合して層が脱着しないようにできなければならない。図 1 および 2 で示されるように他方の電極（アノード）は、ポリマー型で可逆的に酸化でき、還元した状態で無色であって酸化した状態でそれぞれ無色（図 1）もしくは有色（図 2）である透明材料の密な層 6（および詳細 6a）で作る。この材料の量は、少なくともカソードに吸着している全てのエレクトロクロミック基を還元するのに少なくとも必要な数の電子を取り出せるような量でなければならない。この材料は、例えば、酸化した状態で「プルシアンブルー」を作るポリ-フェロシアン化鉄（II）（「プルシアンホワイト」）であって、Itaya、Ataka および Toshiima が J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4767 で説明する方法で電着させる。

あるいは（図 3）、アノードはナノ結晶質半導体の透明な層 6 から作られ、カソードに相似であり、およびその表面に吸着した分子（図 3 の詳細 6a の正方形）の単分子層を持つ。上記吸着した分子は第 1 に結合基、第 2 に還元した状態（白い正方形）では可視光を吸収しないが酸化した状態（黒い正方形）で可視光を吸収するエレクトロクロモフォリック基（図 1 の分子（8）のような *p* 型エレクトロクロモフォリック基）、並びに場合によって第 3 に 1 以上の重合性基または縮合性基を含む。エレクトロクロミック基のこれらの 2 つの状態の間の酸化物還元電位は、半導体の導電バンドのレベルに近くなければならない、例えば二酸化チタンについては  $0 \sim -0.8$  V でなければならない。エレクトロクロモフォリック基は、同様な電気化学的性質を持つが 2 つの酸化状態で無色の電氣的に活性な原子基で置き換えてもよい。両方の電極がナノ結晶質でありエレクトロクロミック基を保持している場合、アノードおよびカソードは、初めにアノードおよびカソードが重合していない *p* 型および *n* 型のエレクトロクロミック基をそれぞれ含んでいる状態で系を横切る脱着および拡散による任意の方式によって、共に吸着し平衡に達した *n* 型および *p* 型両方のエレクトロクロミック基を持つことができる。2 つのエレクトロクロミック基が共に吸着して 2 つの電極が同一であるこの系では、*p* 型エレクトロクロミック基はカソードで不活性であって *n* 型エレクトロクロミック基はアノードで不活性である。しかしながら分極に依存して、それぞれの電極はアノードまたはカソードのどちらとしても使用できる。*p* 型エレクトロクロモフォリック分子がアノードに存在する一般的な状態では、カソードに *n* 型エレクトロクロモフォリック分子が無くてもよい。その場合その電氣的な活性は、ナノ結晶質半導体への小さいカチオン、例えば二酸化チタンの場合はリチウム、の可逆的な挿入に基づく。

原理的に、全ての *p* 型エレクトロクロミック基の酸化の後または最大量のカチオンの可逆的挿入の後でアノードによって放出される電子の数は、全ての *n* 型エレクトロクロミック基の還元の後にカソードによって消費される電子の数に相当しなければならない。無色の状態のエレクトロクロミック基だけを含んでいなければならない系の初期状態を調節するために、またはこの無色の状態を回復させない続いて起こる系の偏りを修正するために、小さい補助電極を系に設けてもよい。溶媒または電解質の不可逆的な還元または酸化によって、この偏りを修正するような方法で電子をエレクトロクロミック電極に供給またはこの電極から引き出すことができる。

2 つの電極の間の  $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、例えば  $30 \mu\text{m}$  の空間 4（図 1 ~ 3）は、電気化学

10

20

30

40

50



的に不活性な液体塩、または電気化学的に不活性で溶媒中に溶解している塩のいずれかで作る溶液で満たされており、場合により電極が間をあけるのを確実にするためにガラスビーズ5が加えられる。液体塩は例えばN, N' - ジアルキル - イミダゾリウム -、N, N' - ジアルキル - トリアゾリウム -、またはN - アルキル - チアゾリウムトリフルオロメタン - スルホネート(トリフラート(triflate))または - ビス(トリフルオロメチル)スルホニルアミド(ビス - トリフライルアミド(bis - triflylamide))型の塩でよく、他のアルキル基を保持することも保持しないこともある。溶媒中に溶解している電気化学的に不活性な塩は、上記液体塩の1つ、または固体塩、例えばリチウム -、テトラアルキルアンモニウム -、または1, 3 - ジアルキルイミダゾリウムビストリフライルアミド、 - トリフラート、 - ペルクロレート、または - ヘキサフルオロホスフェートでよい。溶媒は系の成分に対して安定な液、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル、メトキシプロキオニトリル、グルタロニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルオキサゾリジノン、ジメチル - テトラヒドロピリミジノン(DMPU)である。

従って本発明の1つの態様ではエレクトロクロミック系を、説明した構造で、SnO<sub>2</sub>の導電性ガラス上に7 μmの厚さのナノ結晶質の二酸化チタンで作られたカソード、N - メチル - N' - (3 - プロピルホスホネート) - ビピリジニウムブロマイド(図10の分子(1))から導かれたもの、無色の電気化学的に被覆したアノードをポリ - フェロシアン化鉄(II)のアノード、および電極の間の溶液としてグルタロニトリル中の0.3 Mの濃度のリチウムビス - トリフライルアミドを使用して作製した。セルは接着性結合剤または加熱融解性ポリマーでシールする。電極の間に1 Vの電圧を適用する場合、600 nmでの系の吸光度は2秒間で0から1.5に変化し、見た目には無色透明から濃い青に変化する。この工程は、同じ時間間隔で可逆的である。

他の態様において、カソードに吸着する他の分子、すなわち最大吸光域での吸光度がピオロゲン1の2倍であるプロピルホスホネート基を備えた二量体のピオロゲン(図10の分子(2))を用いて同じ系を作製した。このような系では同じ条件において、550 nmでの吸光度は2秒間で0から3に変化し、見た目には無色透明から濃い青に変化する。この工程は同じ時間間隔で可逆的である。

他の態様において、カソードに吸着する他の分子、すなわちビス - N, N' - [(3 - カルボキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 4, 4']ビピリジニウムブロマイド6(図10の分子(3))を用いて同じ系を作製した。このような系では同じ条件において、同様に黄色ががかった透明から濃い緑に変化する。

1.2 外部電流 - 電圧源で光の反射を制御する不透明エレクトロクロミック系(I - bタイプ、図4)

系の構造は1.1で説明した透明エレクトロクロミック系の構造と同様である(構成要素2および5、並びに詳細3aは図1~3のそれらと同一である)。

カソードは、ナノ結晶質半導体の不透明層またはこの材料の透明層3で作られ、エレクトロクロミック基が無色の状態ならばどちらの場合にも拡散性反射体として機能するミクロ結晶質半導体の不透明層3'で内側の面を覆われる。

アノード8は電気化学的に酸化できる金属のプレート例えば亜鉛でできていて、上記金属は使用される溶媒に対して酸化した形で可溶であり、半導体の導電バンドの電位に近い電位で酸化できる。電極の間の溶液4は、高い濃度でアノードを構成する金属カチオンの塩を含有している。

あるいは1.1で説明したようにアノードは、導電性のプラスチックもしくはガラス上のプルシアンホワイトの付着物で作られる。

1つの態様において、カソードが厚さ7 μmのナノ結晶質二酸化チタンでできている系を作製した。上記カソードはエレクトロクロミックセルの中に配置された面を、不透明の白いルチル形ミクロ結晶質二酸化チタンの層で覆われていた。アノードは亜鉛プレートでできている。電極の間の溶液は、1 - エチル - 3 - メチル - イミダゾリウムビス - トリフライルアミド中に0.2 Mの濃度の塩化亜鉛を含有している。装置の残部は、図10の吸収

10

20

30

40

50

した分子(1)または(2)を用いる1.1で説明した態様と同一である。この系は、電極間に適用される電圧を0から1Vに上げたとき、反射による白い外見から反射による青い外见到2秒間で変化する。この過程は同じ時間間隔で可逆的である。電極を短絡して接続すると、これらの条件での亜鉛の酸化還元電位がピオロゲンエレクトロクロモフォリック基の酸化還元電位よりも低いために、系は青い熱力学的に最も安定な状態になる。系が有色の状態でも無色の状態でも、回路を開くと状態は数時間持続する。

2つの態様1.1または1.2のうちの1つにおいて、電極(導電性ガラスおよび半導体層)は、絶縁ストリップによって分断された導電性セグメントを確定するように彫り込んでもよい。側面の電氣的な接続は、それぞれのセグメントを独立に制御することを可能にする。従って、記号、数字または文字の表示ができる装置の作製を可能にする。

10

## 2. フォトエレクトロクロミック系(図6~9)

この装置は光の作用下でその色を変える特性を特徴とする。

系は2つの平行透明電極を含み、上記電極の支持体は導電性のプラスチックもしくはガラスのプレート、例えばインジウムおよびスズの酸化物またはドーパされたスズ酸化物で被覆されたガラスプレートで構成される。

そのような系は内部電流-電圧源として、光-電流電極(図6~8の参照符号1aおよび1b、および図9の参照符号1、2、3)(光アノード)を含む。1.1で説明したアノードに取って代わるこの電極は、カソードに関しては導電性のプラスチックもしくはガラスの層にナノ結晶質半導体層を被覆することによって作製する。光が当たると、光アノードは半導体の導電バンドc b(図6~8)の電位で電子を生じる。これらの電子は、追加の電圧を提供しまたは提供せずに外部電気回路9によってカソード(図6~8の参照符号6aおよび6b、図9の参照符号6、7、8)まで導電され、そこにおいてそれらは、半導体の導電バンドc bにより、吸着したn型エレクトロクロミック分子を還元する。電子は可逆的酸化性分子(図6および7のドナー15)、場合によってp型エレクトロクロミック基の酸化によって、光アノードに戻る。

20

一方、光の作用で発色を行う2つのタイプの系に異差をつけてもよい。

D. 動的状態(図6および7): 2つの酸化還元系、すなわち吸着したn型エレクトロクロミック基とドナーは直接または間接的に電気化学接触をしている。直接接触の場合、溶液中のドナーは非エレクトロクロミック電気化学媒体またはp型エレクトロクロミック基のどちらであってもよい。間接接触の場合、p型エレクトロクロミック基は吸着性基によってアノードに固定され、電気化学的な接触は溶解した非エレクトロクロモフォリック媒体が導電性ポリマーのいずれかで提供される。直接または間接の電子移動はn型エレクトロクロミック基を酸化させ可能なp型エレクトロクロミック基を還元させて、光によって起こったのと反対の過程である。2つの過程の競合は、結果として発色した状態のエレクトロクロミック基の所定の割合によって特徴付けられる系の定常的な動的状態をもたらす。このとき全体的な発色は、光の強度に対し自動的に非常に素早く適応する。系の反応性を決定する予備調整は、2つの逆工程の競合を制御するパラメータの調節によって行う。これらのパラメータは媒体または溶解したp型エレクトロクロミック基の濃度、これらの種の拡散(例えば溶媒粘度による)、電極間の距離、光アノードの光発電出力である。使用者は外部電気回路によって応答性を制御することができる。

30

40

P. 持続状態(図8および9): 2つの酸化還元系、すなわち吸着したn型エレクトロクロミック基およびドナーは電気化学的に接触していない。吸着性基によってドナーをカソードに固定すること、またはもしこのドナーが溶解しているならば、電極間の膜によってその拡散を阻止することのいずれかが可能である。このタイプの系は瞬間的な光照射の強度には適応しないが、光照射を始めてから最大量(飽和量)に達するまでに受けた光子の量に応じて変色し、それは光の強度がその後落ちても持続する。系は、エレクトロクロミック基を初期状態に戻す外部電流-電圧源の作用によって、無色の状態(削除)に戻せる。

一方、2つのタイプのアノード光電流活性を定義することができる。

UV: アノードの半導体は、紫外線(図7および8bのh UV)によって直接励起され

50

る（バンドギャップの励起）。この場合ドナーは、半導体の価電子バンドでのホールの発生によって酸化する。

V I S 原理：半導体は染料の吸着によって可視光（図 6 および 8 a の h V I S）に対して感光性である。光電流アノードが露光すると、アノードに保持される染料は電子を半導体の導電バンドに送り込む。染料は可視光によって励起された状態で、電子をこの導電バンドに送り込めるように選択しなければならない。吸着を可能にする結合基、例えばホスホネート、カルボキシレート、サリチレート、またはカテコレートを備えたピリジンまたはポリピリジン型の芳香族配位子を含むルテニウム錯体が例えば使用できる。

更に、光アノードからカソードに向かう電子の流れを確実にするためおよび系を最適化するために、電流 - 電圧原またはダイオードを外部電気回路に備え付けることが必要なことがある。

10

従って本発明は、UV および V I S 原理と D および P 原理とを全ての可能なやり方で組み合わせることによって現実化される全てのフォトエレクトロクロミック系に関する。

2. 1 自己適応フィルターまたは「インテリジェント」グレーディング用の動的フォトエレクトロクロミック系（I I - B）。

2. 1. 1 可視光に反応する系

2. 1. 1. 1 染料を伴うアノード、エレクトロクロミック基を伴うカソード（D - V I S、溶解したドナー、図 6 a および 6 b）

カソードは 1. 1 で説明したように作製する。アノードは同様にナノ結晶質二酸化チタンの層を含むが、その色が簡単に知覚できず、それにより系の永続的な発色がないようにあらさ係数をカソードよりも 10 ~ 30 倍小さくする。例えば、カソードのあらさ係数が 1000 である場合、あらさ係数が 30 ~ 100 になるアノードを作製する。もしあらさ係数が厚さに対して線形に変化するなら、例えば 10  $\mu$ m の厚さのカソードに対してアノードは 0.3 ~ 1  $\mu$ m の厚さに相当する。

20

アノードの染料 S の量はカソードの n 型エレクトロクロミック基の量よりもはるかに少ないので、カソードのエレクトロクロミック基の全部を還元するためにそれぞれの染料分子は数回の電子注入サイクルを行わなければならない。それぞれの電子注入の後で酸化された染料 S<sup>+</sup> を還元できるように、溶解した電気化学媒体 15 が存在しなければならない。

従って、その酸化還元電位は染料のそれよりも小さくしなければならない。露光が終わったときに系が無色の初期状態に戻るためには、酸化した形の電気化学媒体は還元されたエレクトロクロミック基を酸化させることができなければならない。しかしながらこの工程は、露光しているときに系の達成する定常状態が高い割合の還元されたエレクトロクロミック基を特徴とするように十分にゆっくりであるべきである。工程の速度論を調整する一つの実際の方法は、溶液 4 の粘度を変化させることである。液体塩は、これを行うために大変ふさわしい溶媒である。

30

様々な態様において、電気化学媒体として p 型エレクトロクロミック基を使用することができる（図 6 d）。

現実化の例では、0.3  $\mu$ m のナノ結晶質二酸化チタン層で作る光電流アノードは、吸着した染料としてルテニウム錯体、例えばシス - ジチシアナト - ビス - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシラト) - ルテニウム (I I) または 4, 4', 4'' - トリメチル - テルピリジン - ホスホナトテルピリジニルルテニウム (I I) を保持する。カソードは 7  $\mu$ m のナノ結晶質二酸化チタン層で作り、図 10 の分子 (1) のような吸着したエレクトロクロミック分子を保持する。電極間の溶液は、1. 1 で説明した液体塩、例えば 1 - エチル - 2 - メチル - イミダゾリウムビス - トリフライルアミド中の、コバルト錯体の塩、例えばトリス - フェナントロリン - コバルト (I I) トリフルオロメタンスルホネート、およびリチウム塩、例えばビスフライルアミドを含む。模擬的な太陽光 (A M 1. 5) で、この系は青色になり、600 nm の光を 90 % より多く吸収する。露光をやめると、系は無色に戻る。

40

2. 1. 1. 2 染料に結合した p 型エレクトロクロモフォリックドナーを伴うアノード、n 型エレクトロクロミック基を伴うカソード（D - V I S、図 6 b）。

50

このような系は、2つの電極1aおよび6aのあらさ係数が100～1500例えば700で原則的に同一であること、およびカソードに吸着している染料Sが共有結合によってこの染料に結合しているp型エレクトロクロミック基を保持することを除いて、2・1・1のように構成する。

光アノードを可視光(hν)で露光する場合、アノードに保持される染料は半導体の導電バンドに電子を注入して、直接的にp型エレクトロクロモフォリック基を酸化して発色させる。電子は、半導体の導電バンドによって吸着したエレクトロクロミック分子を還元するカソードまで電気回路によって導電される。

原理的に、全てのp型エレクトロクロミック基の酸化後にアノードによって送り出される電子の数は、全てのn型エレクトロクロミック基の還元後はカソードによって消費される電子の数に匹敵しなければならない。

10

このような系は、露光している状態および露光していない状態の両方で自然に発色している。露光しない場合の発色は染料による吸光に起因し、露光している場合は酸化したp型エレクトロクロミック基および還元したn型エレクトロクロミック基の吸収が加わる。

電極間の液は、酸化還元電位がp型エレクトロクロミック基とn型エレクトロクロミック基の間にある電気化学媒体で作る。その濃度、および原則的に等しい酸化した形のものと還元した形のものの割合は、露光をやめたときに系が初期の無色の状態に戻るよう調節する。しかしながらこの工程は、露光しているとき系によって達成される定常状態が高い割合の還元したn型エレクトロクロミック基と酸化したp型エレクトロクロミック基によって特徴付けられるように十分ゆっくりでなければならない。工程の速度論を調整する一つの実際の方法は、液の粘度を変えることからなる。液体塩はこれを行うのに非常にふさわしい溶媒である。

20

1つの態様において、吸着した分子(図12の分子(9)または(10))として、ルテニウム錯体例えばビス-テルピリジニルルテニウムを保持する光電流アノードを7μmのナノ結晶質二酸化チタン層で作る。上記分子は結合基、例えばホスホネート基を持ち、並びにp型エレクトロクロモフォリック基、例えば(ビス(4',4''-メトキシフェニル)アミノ-4-フェニル(分子(9)について)または(ビス(4',4''-メトキシフェニル)アミノ-4-フェノキシメチル(分子(10)について))に結合している。7μmのナノ結晶質二酸化チタン層から作るカソードは吸着したn型エレクトロクロモフォリック分子、例えば図10の分子(1)の単分子層を保持している。電極間の液は、1・1で説明した液体塩、例えば1-エチル-2-メチル-イミダゾリウムビス-トリフライルアミド中の、コバルト(II)およびコバルト(III)の形のコバルト錯体塩、例えばトリス-フェナントロリン-コバルトトリフルオロメタンスルホネート、およびリチウム塩、例えばビス-トリフライルアミドを含む。模擬的な太陽光(AM1.5)で露光すると、この系はオレンジ色から緑色に変化し、600～750nmの光を90%より多く吸収する。露光をやめると系はオレンジ色に戻り、600～750nmでの吸光率は10%より小さい値に戻る。

30

2・1・1・3 共に吸着したエレクトロクロモフォリック基を伴うアノード(D-VIS、図6b)。

このような系は、p型エレクトロクロモフォリック基が共役結合によって染料に結合しておらず、染料を共に光アノードに吸着し同様に結合基を持つ別の分子を構成することを除いて、2・1・1・2のように作る。染料によるp型エレクトロクロミック基の酸化工程は、2・1・1・2のように分子内ではなく、分子間である。染料がいくつかの共に吸着したp型エレクトロクロミック分子を連続して酸化することが可能ならば、露光されない系の発色を制限するように染料よりも多くのエレクトロクロモフォリック分子を吸着させることができる。

40

電極間の溶液は、2・1・1・1で説明したものと同一である。

1つの態様において光電流アノードは、吸着した分子として第一に、結合基、例えばホスホネートを持つルテニウム錯体、例えばビス-テルピリジニルルテニウム、および第二にp型エレクトロクロモフォリック分子、例えば図11の分子(8)を保持する7μmのナノ

50

結晶質二酸化チタン層で作る。エレクトロクロモフォリック分子の表面濃度は染料のそのの2倍ほどであり、染料1に対してエレクトロクロモフォリック基2である濃度比率の2つの分子の溶液に浸漬することによって電極を感受性にするこで得られる比率である。7  $\mu$ mのナノ結晶質二酸化チタン層で作られたカソードは、吸着したn型エレクトロクロモフォリック分子、例えば図10の分子(1)の単分子層を保持する。電極間の溶液は2.1.1.2で説明したものと同一である。模擬的な太陽光(AM1.5)で露光すると、この系は非常に明るいオレンジ色から濃い青色に変化し、600~750nmの光を90%より多く吸収する。露光をやめると系は初期の状態に戻り、600~750nmでの吸光率は10%より小さい値に戻る。

2.1.1.4 染料に結合したp型エレクトロクロモフォリックドナーを伴うアノード、エレクトロクロミック基を伴わないカソード(D-VIS、図6c) 10

2.1.1.2および2.1.1.3で説明した装置は、半導体の層も吸着した分子も保持しない導電性のプラスチックもしくはガラス(透明な態様)、または金属(不透明な態様)のカソード6bで現実化することもできる。従って系は、電気化学媒体として溶解したp型エレクトロクロミック基を含むことができる。

2.1.2 紫外線に反応する系

2.1.2.1 アノードに吸着したp型エレクトロクロミック基、カソードに吸着したn型エレクトロクロミック基(D-UV、図7a)

紫外線に反応する系を得るためには、光アノード1bに還元した状態で無色であり酸化した状態で有色(p型エレクトロクロミック基)のエレクトロクロモフォリック分子の単分子層を吸着させ、カソード6aにn型エレクトロクロモフォリック分子の単分子層を吸着させることがふさわしい。2つの電極のあらさ係数は100~1500例えば700で原則的に同一である。原理的に、全てのp型エレクトロクロミック基の酸化の後でアノードによって送り出される電子の数は、全てのn型エレクトロクロミック基の還元の後にカソードによって消費される電子の数に相当すべきである。 20

光アノードに近紫外線(h-UV)(350~420nm)を照射する場合、半導体の価電子バンド電子の導電バンドへの励起は、約3Vの電位のいくらかの「正孔」をこの価電子バンドに発生させ、これがp型エレクトロクロミック基を酸化して発色させる。電子は、半導体の導電バンドを経由して吸着したエレクトロクロミック分子を還元するカソードまで電気回路9によって導かれる。 30

電極間の溶液は電気化学媒体15から作られ、その酸化還元電位はp型エレクトロクロミック基のそれとn型エレクトロクロミック基のそのの間である。その濃度並びに原則的に等しい酸化したものと還元したものの割合は、露光をやめるときに系が初期状態、つまり無色に戻るように調整する。しかしながらこの工程は、露光している場合には十分に遅く、系によって達成される定常状態が還元したn型エレクトロクロミック基と酸化したp型エレクトロクロミック基の大きい割合によって特徴付けられるように十分遅くなければならない。工程の速度論を調整する1つの現実的な方法は、溶液の粘度を変えることである。液体塩はこれを行うのに非常にふさわしい溶媒である。

1つの態様において、光電流アノードは7  $\mu$ mのナノ結晶質二酸化チタン層で作られ、これ吸着したp型エレクトロクロモフォリック分子として結合基を持ったトリアリールアミン、例えばナトリウム(ビス(4',4''-メトキシフェニル)アミノ-4-フェノキシ)-3-プロピルホスホネート(図11の分子(8))を保持する。7  $\mu$ mのナノ結晶質二酸化チタン層で作られたカソードは、吸着したn型エレクトロクロミック基、例えば図10の分子(1)を保持する。電極間の溶液は、2.1.1.2で説明したものと同一である。 40

2.1.2.2 p型エレクトロクロモフォリックドナーを伴うアノード、エレクトロクロミック基を伴わないカソード(D-UV、図7b)

2.1.2.1で説明した装置は、半導体の層も吸着した分子も保持しない導電性のプラスチックもしくはガラス(透明な態様)、または金属(不透明な態様)のカソード6bで現実化することもできる。従って系は、電気化学媒体15として溶解したn型エレクトロ 50

クロミック基を含むことができる。

2.1.2.3 エレクトロクロモフォリックドナーを伴わないアノード、n型エレクトロクロミック基を伴うカソード(D-UV、図7c)

2.1.2.1で説明した装置は、半導体が吸着したエレクトロクロモフォリック分子の層を全く保持しないアノード1bで現実化することもできる。従って半導体の価電子バンドの正孔は溶解した電気化学媒体15を直接酸化し、上記電気化学媒体がカソード6aの還元したn型エレクトロクロミック化合物を酸化する。

2.1.2.4 エレクトロクロモフォリックドナーを伴わないアノード、エレクトロクロミック基を伴わないカソード、溶解した電気化学媒体p型エレクトロクロミック基(D-UV、図7d)

2.1.2.3で説明した装置は、半導体の層も吸着した分子も保持しない導電性のプラスチックもしくはガラス(透明な態様)、または金属(不透明な態様)のカソード1bで現実化することもできる。従って電気化学媒体15はp型エレクトロクロミック基である。

2.2 可逆性データ記憶用の持続性フォトエレクトロクロミック系(III-A)(図8および9)

2.2.1 可視光に反応する系(P-VIS、図8aおよび9)

装置は電圧を加えたときに、光の影響下でその色を変える性質を特徴とする。露光に関わらず、電圧を逆にするとそれは初期状態に戻る。

系は、電流-電圧源9を持つ電気回路によって接続された2.1で説明されたような2つの透明または不透明な平行電極を含む。

2.2.1.1 透明系

吸着した分子を伴うアノード1a(図8a)または1、2、3(図9)は、2.1.1.2で説明したもの(図12の(9)および(10)タイプの吸着した分子で長方形(発色基)および正方形(p型エレクトロクロミック基)によって図9の詳細3aに示される)、または2.1.1.3で説明したようなもの(図11の(8)タイプの吸着した分子、と結合基を備えたルテニウム錯体の両方の吸着)と類似の方法で作る。これらの分子に加えて、吸着したp型エレクトロクロミック基を互いに絶縁する電気化学的に不活性な分子を、情報の局所的な閉じ込めを妨げるこれらのエレクトロクロミック基の間の電子の移動を避けるように、共に吸着させることが必要なことがある。

カソードは単分子層で覆わないことを除いて1.1で説明したように作る。電極4の間の溶液は、1.1で説明したように溶媒に溶解し可逆的に半導体に入り込むことができるイオンの塩を含む。光ビーム10(図9)、例えばレーザーがアノードのある領域に達すると、その部位の染料は電子を半導体の導電バンドに入れ、酸化された染料はそれに結合したp型エレクトロクロミック基をすぐに酸化する。適用した電圧の作用下で、電子はアノードから引き抜かれてカソードに伝導され、そこでカチオンの挿入を可能にする。

1つの別態様においてはカソードを、n型エレクトロクロミック基(図8a)または2つの酸化状態が無色の(n型エレクトロクロモフォリック要素がない)電気的に活性な吸着性分子の単分子層で覆うことを除いて、1.1で説明したように作製する。この場合、アノードから引き抜かれてカソードに伝導される電子は、エレクトロクロモフォリック分子であってもそうでなくても電気的に活性な分子を還元することができる。

もう1つの他の態様(図9)においてカソードは、可逆的に酸化できるタイプであり両方の酸化状態において無色であるポリマーの透明材料6の密な層から作る。この場合、アノードから引き抜かれてカソードに伝導される電子は、ポリマーを還元することができる。露光した場所のエレクトロクロモフォリック分子の酸化によって発生する局所の発色は、電極間の電圧を消去して短絡を起こすことによってなくし、逆の電圧を適用することによってもなくすることができる。

1つの態様において、結合基、例えばホスホネートを持ち、p型エレクトロクロモフォリック基、例えば(ビス(4',4''-メトキシフェニル)アミノ-4-フェニル(分子(9)について))または(ビス(4',4''-メトキシフェニル)アミノ-4-フェ

10

20

30

40

50

ノキシメチル（分子（１０）について）と結合したルテニウム錯体、例えばビス－テルピリジニルルテニウムを、吸着した分子（図１２の分子（９）または（１０））として保持する $7\mu\text{m}$ のナノ結晶質二酸化チタン層でアノードを作る。カソードは $7\mu\text{m}$ のナノ結晶質二酸化チタン層で作る。電極間の溶液はリチウム塩、例えばビス－トリフライルアミドを、１．１で説明したような液体塩、例えば１－エチル－２－メチル－イミダゾリウムビストリフライルアミドで含む。アノードが正でカソードが負に帯電するように系に $0.5\text{V}$ の電圧をかけると、 $1\text{サン（AM1.5）}$ の強度の白色光による一分間の局所的な露光は、露光された一部の領域でのみオレンジ色から緑色への変色をもたらす。系は回路を開いてこの状態を数時間維持することができる。－ $0.5\text{V}$ の電圧を適用することによって初期状態に戻すことができる。

10

## ２．２．１．２ 不透明系

系は、アノードに関することを除いて２．２．１で説明するような透明フォトエレクトロクロミック系と同一である。これはナノ結晶質半導体の不透明層から作る。

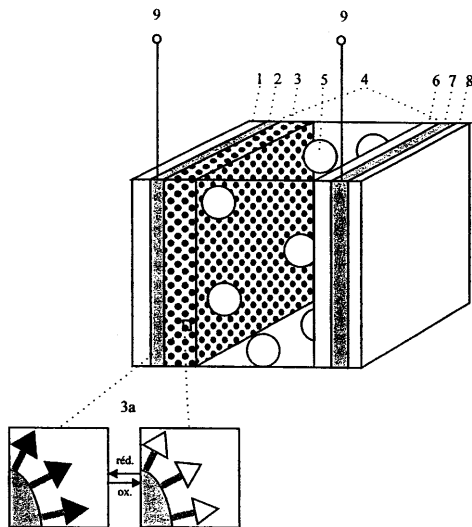
１つの態様においてはアノードを、 $7\mu\text{m}$ のナノ結晶質二酸化チタンで作り、吸着する分子（図１２の分子（９）および（１０））を保持させるのに並んで、セルの内側に配置された面を不透明で白色のルチル型のミクロ結晶質二酸化チタン層で覆う。装置の残部は２．２．１で説明した態様と同一である。不透明アノードによって全体が被覆され、起こりうる発色がアノードで行うデータの書き込みおよび記憶の工程を妨げないので、この系はカソードに $n$ 型エレクトロクロミック基が存在することによりよく適合する。

## ２．２．２ 紫外光に反応する系（P－UV、図８b）

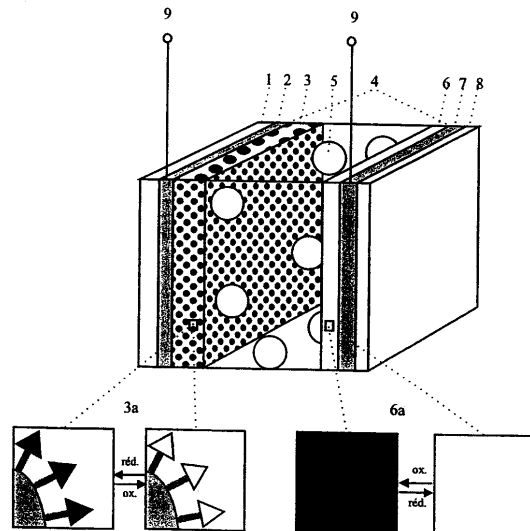
20

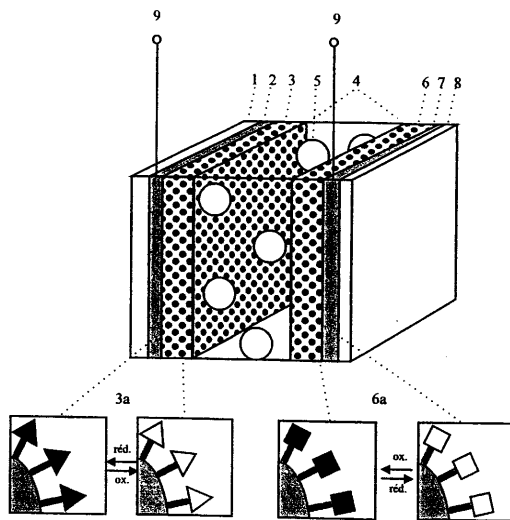
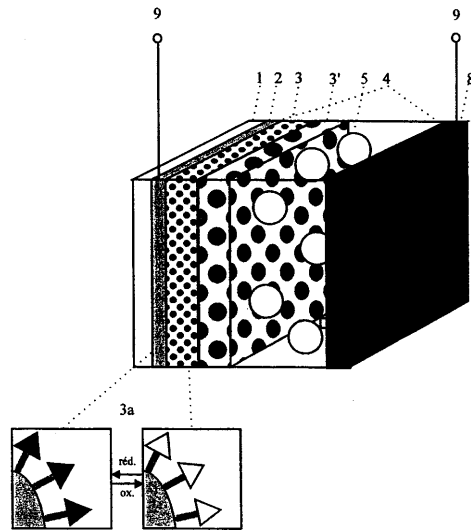
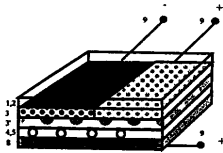
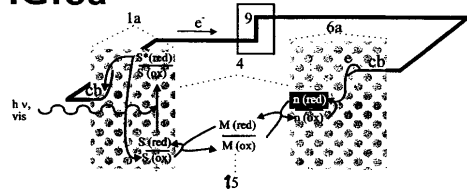
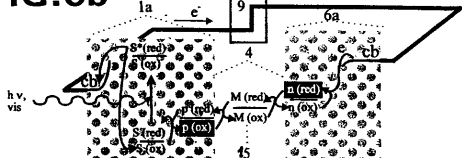
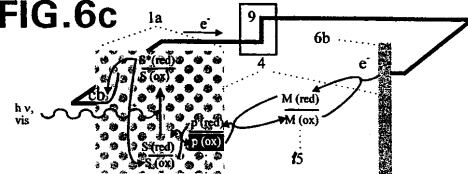
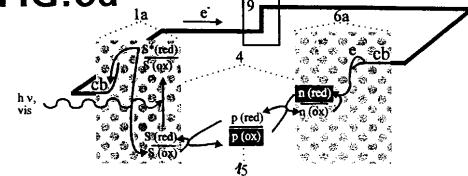
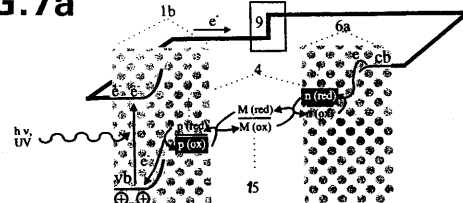
カソードが吸着した染料ではなく $p$ 型エレクトロクロモフォリック化合物を保持する状態で、この系は可視光に反応する２．２．１で説明した系と同じような様式で紫外光に反応する。

【図１】  
FIG.1



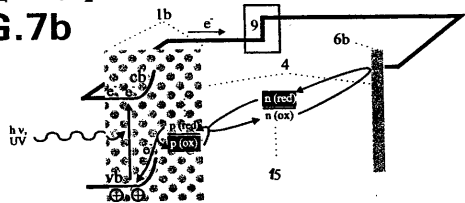
【図２】  
FIG.2



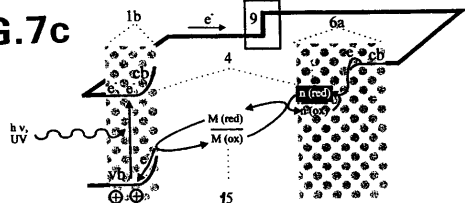
【 図 3 】  
FIG.3【 図 4 】  
FIG.4【 図 5 】  
FIG.5【 図 6 a 】  
FIG.6a【 図 6 b 】  
FIG.6b【 図 6 c 】  
FIG.6c【 図 6 d 】  
FIG.6d【 図 7 a 】  
FIG.7a



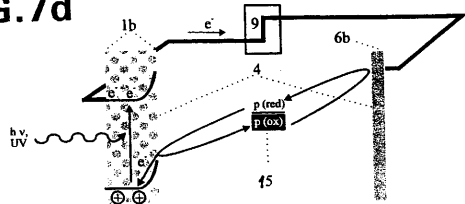
【 図 7 b 】  
FIG.7b



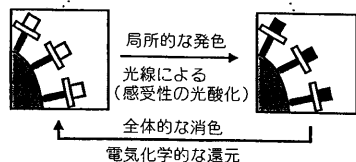
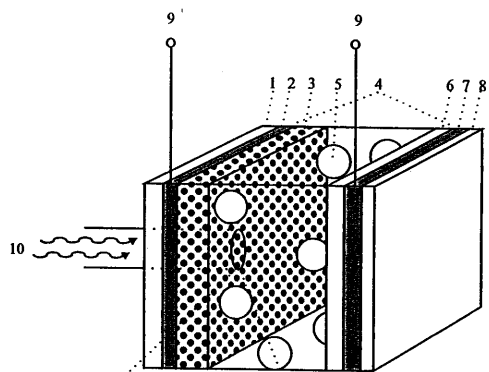
【 図 7 c 】  
FIG.7c



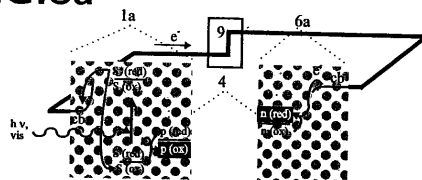
【図 7 d】  
FIG.7d



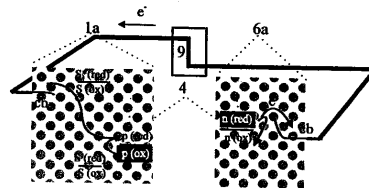
【 図 9 】  
FIG.9



【 図 8 a 】  
FIG.8a

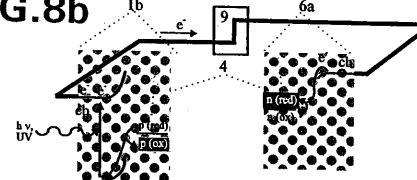


発色

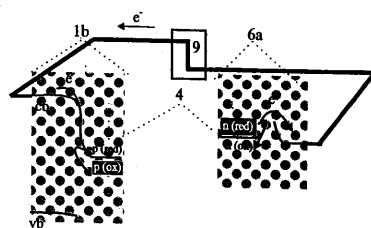


消色

【 図 8 b 】  
**FIG.8b**

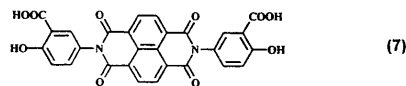
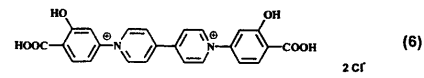
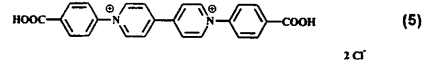
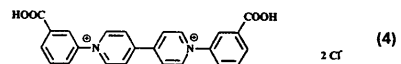
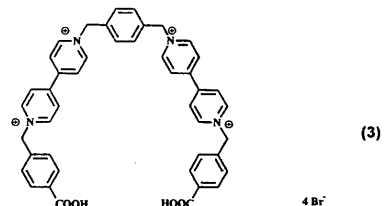
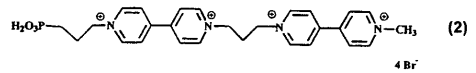
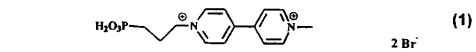


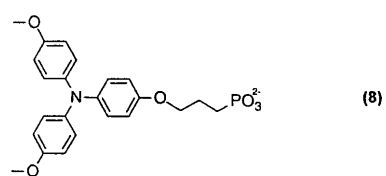
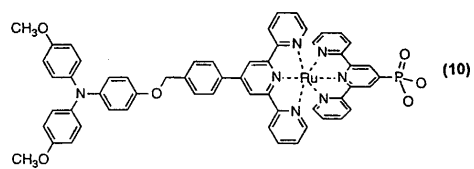
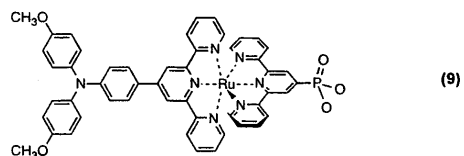
発色



消色

【 図 10 】  
FIG.10



【 1 1 】  
**FIG.11**【 1 2 】  
**FIG.12**

## フロントページの続き

- (72)発明者 ボンホート, ピエール  
スイス国, セアッシュ 2000 ヌシャテル, ポルト ルージュ 19
- (72)発明者 バルダー, ロレンツ  
ドイツ連邦共和国, デー 49078 オスナブリュック, リベレンベーク 9
- (72)発明者 グラッツェル ミッシェル  
スイス国, セアッシュ 1025 サン サルピス, シュマン デュ マーキサ 7ア

審査官 金高 敏康

- (56)参考文献 特開平04-033918(JP, A)  
特開昭63-013022(JP, A)  
特開平01-233283(JP, A)  
Lori A. VERMEULEN et. al., Stable Photoinduced Charge Separation in Layered Viologen Compounds, Nature, 英国, 1992年 8月, vol.358, pages 656-658  
HAGFELDT A. et. al., Nanostructured TiO<sub>2</sub> Semiconductor Electrodes Modified with Surface Attached Viologens, Proceedings of the SPIE, 米国, The International Society for Optical Engineering, 1995年 8月, vol.2531, pages 60-69
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G02F 1/15  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)