

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-159727

(P2018-159727A)

(43) 公開日 平成30年10月11日(2018.10.11)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| G02F 1/163 (2006.01) | G02F 1/163 | 2K101 |
| G02F 1/155 (2006.01) | G02F 1/155 | 5C080 |
| G02F 1/15 (2006.01) | G02F 1/15 508 | |
| G09G 3/19 (2006.01) | G02F 1/15 502 | |
| G09G 3/38 (2006.01) | G09G 3/19 | |

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-55343 (P2017-55343)
 (22) 出願日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(71) 出願人 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 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
 (72) 発明者 山本 潤
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

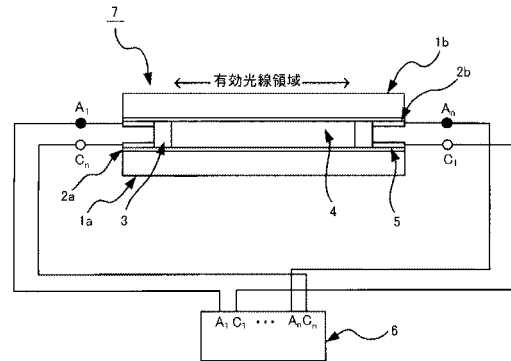
(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック装置及びエレクトロクロミック素子の駆動方法

(57) 【要約】

【課題】エレクトロクロミック素子の着色状態に影響を与えない通電によりエレクトロクロミック層を加熱することで、低温環境においても応答速度が良好なエレクトロクロミック装置を提供する。

【解決手段】一対の電極2a, 2bと、一対の電極2a, 2bの間に配置されたエレクトロクロミック層4とを有するエレクトロクロミック素子7と、エレクトロクロミック素子7を駆動する駆動手段6とを有し、エレクトロクロミック層4は、少なくとも一種のエレクトロクロミック材料と、溶媒とを含み、一対の電極2a, 2bのそれぞれは、第一の給電部と、第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一対の給電部を有し、駆動手段6は、一対の給電部間に、一対の電極2a, 2bの対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加してエレクトロクロミック層4を加熱する加熱駆動を行う。

【選択図】 図1



【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た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エレクトロクロミック装置であって、

前記エレクトロクロミック層は、少なくとも一種のエレクトロクロミック材料と、溶媒とを含み、

前記一対の電極のそれぞれは、第一の給電部と、前記第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一対の給電部を有し、

前記駆動手段は、前記一対の給電部間に、前記一対の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加して前記エレクトロクロミック層を加熱する加熱駆動を行うことを特徴とするエレクトロクロミック装置。

10

【請求項 2】

前記一対の給電部を $N + 1$ 組有し (N は 1 以上の整数)、前記駆動手段は、前記一対の給電部間のそれぞれに、位相が $2 / (N + 1)$ ラジアンずつずれた同一形状の電圧パルス印加して前記加熱駆動を行う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装置。

【請求項 3】

前記加熱駆動は、電圧変調駆動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装置。

20

【請求項 4】

前記駆動手段は、通常駆動の前に、前記加熱駆動を行う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装置。

【請求項 5】

前記駆動手段は、通常駆動の休止時間に、前記加熱駆動を行う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装置。

【請求項 6】

さらに、前記エレクトロクロミック素子の温度を検知する温度検知手段を有し、前記駆動手段は、前記温度検知手段により検知した温度が所定値以下のときに、前記加熱駆動を行う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装置。

30

【請求項 7】

前記電極が四角形状であり、前記一対の給電部は、前記電極の長辺に沿って配置された一対の低抵抗配線と、前記一対の低抵抗配線のそれぞれに接続された給電端子とからな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エレクトロクロミック装置。

【請求項 8】

前記電極が円形状であり、前記一対の給電部は、前記電極の外周に沿って配置された一対の低抵抗配線と、前記一対の低抵抗配線のそれぞれに接続された給電端子とからな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エレクトロクロミック装置。

【請求項 9】

前記低抵抗配線のシート抵抗は、前記電極のシート抵抗の $1 / 100$ 未満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装置。

40

【請求項 10】

前記エレクトロクロミック材料は、有機化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 11】

前記駆動手段は、前記一対の給電部間に、波高値及びパルス幅が同じ正電圧パルスと逆電圧パルスを交互に印加して前記加熱駆動を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 12】

50

一对の電極と、前記一对の電極の間に配置され、少なくとも一種のエレクトロクロミック材料と溶媒とを含むエレクトロクロミック層と、を有し、前記一对の電極のそれぞれは、第一の給電部と前記第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一对の給電部を有するエレクトロクロミック素子の駆動方法であって、

前記一对の給電部間に、前記一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加して前記エレクトロクロミック層を加熱する加熱駆動を行うことを特徴とするエレクトロクロミック素子の駆動方法。

【請求項 13】

前記一对の給電部を $N + 1$ 組有し (N は 1 以上の整数)、前記加熱駆動は、前記一对の給電部間のそれぞれに、位相が $2 / (N + 1)$ ラジアンずつずれた同一形状の電圧パルス

10

【請求項 14】

前記加熱駆動は、電圧変調駆動であることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載のエレクトロクロミック素子の駆動方法。

【請求項 15】

通常駆動の前に、前記加熱駆動を行うことを特徴とする請求項 12 乃至 14 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子の駆動方法。

【請求項 16】

通常駆動の休止時間に、前記加熱駆動を行うことを特徴とする請求項 12 乃至 14 のい

20

【請求項 17】

エレクトロクロミック素子の温度を検知する温度検知手段により検知した温度が所定値以下のときに、前記加熱駆動を行うことを特徴とする請求項 12 乃至 14 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子の駆動方法。

【請求項 18】

前記加熱駆動は、前記一对の給電部間に、波高値及びパルス幅が同じ正電圧パルスと逆電圧パルスを交互に印加して行うことを特徴とする請求項 12 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の駆動方法。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置と、前記エレクトロクロミック装置が有する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。

30

【請求項 20】

前記能動素子は、前記エレクトロクロミック素子を駆動し、前記エレクトロクロミック素子を通過する光の光量を調整する能動素子であることを特徴とする請求項 19 に記載の光学フィルタ。

【請求項 21】

請求項 19 または 20 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。

40

【請求項 22】

請求項 19 または 20 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。

【請求項 23】

請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置と、前記エレクトロクロミック装置が有する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窓材。

【請求項 24】

前記能動素子は、前記エレクトロクロミック素子を駆動し、前記エレクトロクロミック素子を通過する光の光量を調整する能動素子であることを特徴とする請求項 23 に記載の

50

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装置、エレクトロクロミック素子の駆動方法、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（以下「EC」と省略する場合がある）素子は、一对の電極と、この一对の電極間に配置されているEC層と、を有する素子である。EC素子の一对の電極間に電圧を印加してEC層内のEC化合物を酸化還元すると、可視光領域の分光透過率が変化し、これによってEC素子を通過する可視光量を調整することができる。

近年、固体撮像素子を用いた動画撮影装置において、光学濃度を無段階に調整できる可変NDフィルタに対する要求が高まっている。この用途の光学素子としては、これまでに液晶や無機EC薄膜を用いたものが多く提案されているが、光量調整範囲や信頼性等の点で改善の余地がある。一方、有機EC分子を用いた光学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フィルタ用途として有望である。

有機EC分子を用いたEC素子は、一对の電極間に電気化学的に活性なアノード性材料とカソード性材料と、を有する。そして、これらの少なくとも一つがEC性、すなわち電気化学的な酸化還元によって可視光領域に吸収帯を発現する材料として構成されている。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料の還元反応とが同時に起こり、素子に閉回路が形成されて電流が流れる。しかしながら、有機EC分子を用いたEC素子は溶液相における分子の酸化還元反応を利用しているため、光学濃度増減に係る応答時間は原理的に環境温度に依存する。即ち、低温環境では反応分子の物質移動が阻害されて応答時間が極めて遅くなり、高温環境では逆に応答時間が早くなる。

撮像装置に組み込まれた可変NDフィルタ等は低温環境においても不都合無く動作する必要があり、そのためにはEC素子が遅滞なく動作する温度まで加熱することが好ましい。素子を加熱する方法のひとつに、電極に通電を行ってEC媒体を直接加熱する方法が知られている。特許文献1には、電極上に形成したEC物質層を加熱するために、少なくとも一方の電極を加熱用電源に接続して通電を行うことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開昭61-245143号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

電極に通電を行ってEC媒体を加熱する場合、駆動電圧よりも比較的大きな電圧を印加する場合がある。電極及びEC媒体の構成等によって実効的に必要な通電加熱電圧は異なるが、溶液型EC素子の場合、駆動電圧約1Vに対し通電加熱電圧は最大十倍程度の電圧が必要となる場合もある。ここで片側の電極のみを選択して通電加熱を行うことを考える。即ち、一方の電極について駆動電圧以上の電圧印加を行うと、電極面内に電圧分布が形成され、高電圧側ではアノード材料が着色し、低電圧側ではカソード性材料が着色してしまう。このときEC分子は通常の駆動電圧以上の高電圧が印加されるため、高次酸化及び高次還元されてより不安定な状態となり、特に長時間行う場合は材料の劣化が懸念される。

特許文献1は、EC物質層が透明電極上に形成された無機薄膜であるため、溶液型EC素子のように面内でアノード性及びカソード性材料双方が着色するという事は無く、また着色動作中を含む任意の状態において通電加熱を行うという思想は見られない。

本発明は、EC素子の着色状態に影響を与えない通電によりEC層を加熱することで、低温環境においても応答速度が良好なEC装置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】

本発明のエレクトロクロミック装置は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置された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エレクトロクロミック装置であって、

前記エレクトロクロミック層は、少なくとも一種のエレクトロクロミック材料と、溶媒とを含み、

前記一对の電極のそれぞれは、第一の給電部と、前記第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一对の給電部を有し、

前記駆動手段は、前記一对の給電部間に、前記一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加して前記エレクトロクロミック層を加熱する加熱駆動を行うことを特徴とする。

また、本発明のエレクトロクロミック素子の駆動方法は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置され、少なくとも一種のエレクトロクロミック材料と溶媒とを含むエレクトロクロミック層と、を有し、前記一对の電極のそれぞれは、第一の給電部と前記第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一对の給電部を有するエレクトロクロミック素子の駆動方法であって

前記一对の給電部間に、前記一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加して前記エレクトロクロミック層を加熱する加熱駆動を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、着色を伴わずにEC層を加熱できるので、低温環境においても応答速度が良好なEC装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明のEC素子の一実施形態を表わす断面模式図である。

【図2】本発明のEC素子の給電部の配置の一例を模式的に示す図である。

【図3】図2(a)のEC素子の加熱駆動時の電圧波形(端子間電圧)の一例を示した図である。

【図4】図2(b)のEC素子の加熱駆動時の電圧波形(端子間電圧)の一例を示した図である。

【図5】図2(a)のEC素子の加熱駆動時に各端子に印加する電圧波形の一例を示した図である。

【図6】本発明の撮像装置の一実施形態を表す断面模式図である。

【図7】本発明の窓材の一実施形態を表す図である。

【図8】実施例1のEC素子の素子表面温度変化を示したグラフである。

【図9】実施例1のEC素子の素子温度上昇を示したグラフである。

【図10】実施例1のEC素子の素子温度上昇を示したグラフである。

【図11】実施例2のEC素子の素子表面温度の変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、図面を参照して本発明について、好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。但し、この実施の形態に記載されている構成、相対配置等は特に記載がない限り、本発明の範囲を限定する趣旨のものではない。

【0009】

エレクトロクロミック(EC)装置

図1は、本発明のEC装置の一実施態様を示す断面模式図である。図1において、基板1a, 1bには、それぞれ電極2a, 2bが形成されている。基板1a, 1bはギャップ

10

20

30

40

50

制御粒子（不図示）を含むシール3を介して貼り合わされ、一对の電極2a, 2b間には、少なくとも一種類のEC材料と溶媒を含むEC層4を有する。また、電極2a, 2bには、それぞれ少なくとも一对の給電端子A1, A2, ..., An-1, An（アノード）とC1, C2, ..., Cn-1, Cn（カソード）が設置されている（nは2以上の整数）。そして、それぞれの給電端子は有効光線領域外の電極上に形成された低抵抗配線5と接続され、少なくとも一对の給電部を形成している。給電端子A1, A2, ..., An-1, AnとC1, C2, ..., Cn-1, Cnはそれぞれ駆動回路基板を含む駆動手段6に接続され、これらの端子間に電圧パルスが印加されることによって素子の駆動が行われる。

【0010】

<基板1>

基板1a, 1bとしてはガラス基板が好ましい。ガラス基板としては、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、特に透明性や耐久性、耐熱性の点から無アルカリガラスを好適に使用することができる。基板1a, 1bには、電極2a, 2bのほかに、基板表面、基板-電極界面及び電極-EC層界面の反射を低減して素子透過率を向上する、不図示の反射防止層やインデックスマッチング層を好適に形成することができる。

10

【0011】

<電極2>

電極2a, 2bとしては透明電極が好ましい。透明電極としては、いわゆる透明導電性酸化物である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）、ニオブドープ酸化チタン（TNO）等を用いることができる。

20

【0012】

<シール3>

シール3としては、熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂を用いることができる。EC層の形成法、すなわち素子プロセスによって適宜好適な材料が選択される。また、シール3には一对の基板間隔を規定するセルギャップ制御粒子を混練しておくのが好ましい。

30

【0013】

<EC層4>

EC層4は、少なくとも一種類のEC材料と、溶媒と、を含み、さらに支持電解質や増粘剤等の有益剤を有してもよい。

【0014】

EC材料としては、酸化還元により可視光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。

【0015】

溶媒としては、EC材料や支持電解質等の有益剤を溶解するものであれば特に限定されないが、極性が大きいものを好ましく用いることができる。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、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -パレロラクトン、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。

40

【0016】

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LiClO₄、LiS

50

CN、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、(n-C₄H₉)₄NPF₆、(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。

【0017】

増粘剤としては、例えば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少なくとも1種を好適に使用することができる。これらは、CR-V(シアノエチルポリビニルアルコール：軟化温度20~40、誘電率18.9)、CR-S(シアノエチルプルラン：軟化温度90~100、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40~70、誘電率18.9)として、信越化学工業製から入手することが可能であり、広い温度範囲にわたる高粘性と高イオン導電性という、相反する課題を良好なバランスで解決する添加剤である。

10

【0018】

EC層4の形成方法としては、基板に一对の孔を形成してEC媒体を充填する方法、シール3パターンによって形成した素子側面の充填孔からからEC媒体を真空注入する方法、基板貼り合わせと同時に真空中でEC媒体を充填する方法等が挙げられる。

20

【0019】

<給電部>

電極2a, 2bのそれぞれは、第一の給電部と、第一の給電部に対向して配置された第二の給電部とからなる一对の給電部を、少なくとも一对有する。給電部は、給電端子と低抵抗配線5を有することが好ましい。図2は、本発明のEC素子の給電部の配置の一例を模式的に示す図であり、基板貼り合せ方向から見た図である。

30

【0020】

先ず、図2(a)を用いて、電極及び素子外形が略四角形状であるときの低抵抗配線5の設置位置数について説明する。撮像素子は長方形形状であるので、撮像素子への入射光量を制御するEC素子は撮像素子と同じく長方形形状にするのが好適である。このとき長方形の縦横何れかの辺に給電部を設けて素子に通電を行うが、素子着消色動作を行う通常駆動時における有効光線領域内の電位分布をできるだけ小さくすることが好ましい。そのために、長辺に沿って低抵抗配線5を形成し、これに給電端子を設置して短手方向に電流を流すのが好ましい。これは通常駆動時に限らず、電極への通電によりEC層を加熱する加熱駆動の際にも同様である。つまり、短手方向の電極抵抗は長手方向の電極抵抗より必ず小さくなるために同じ電力で加熱する場合には、より低い電圧印加することが可能になるためである。したがって、図2(a)のように給電端子及び低抵抗配線5を設置して、A1とA2間及びC1とC2間で短手方向に電流を流すのが好適と言える。なお、略四角形状とは、角が丸くなっているがおおよそ四角形とみなせるものを含む。

【0021】

次に図2(b)を用いて、電極及び素子外形が略円形状であるときの低抵抗配線5の設置位置、給電端子数について説明する。EC素子が略円形状であるとき、円外周に沿って2(N+1)個(N=0, 1, 2, ...)に分割した低抵抗配線5を設置することが可能である。分割数は素子サイズや、溶液抵抗/電極抵抗比等を考慮して最適なものが選択される。図のように低抵抗配線5を4つに分割して形成した場合、電極2bにはA1、A2、A3、A4端子が接続され(すべてアノード)、電極2aにはC1、C2、C3、C4端子が接続される(すべてカソード)。なお、略円形状とは、長軸と短軸との差が小さい楕円などおおよそ円形とみなせるものを含む。

40

【0022】

通常駆動時における低抵抗配線5の長手方向の電位降下を10mV程度に抑えるためには、低抵抗配線5のシート抵抗は電極のシート抵抗の1/100未満、さらに好ましくは

50

1 / 500 未満であることが好ましい。低抵抗配線 5 としては、真空成膜によって形成した薄膜銀配線や、スクリーン印刷やインクジェット塗布等によって形成した厚膜銀配線を好適に使用することができる。

【0023】

< 駆動方法 >

本発明では、一对の給電部間に、一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加して EC 層を加熱する加熱駆動を行う。加熱駆動は、電圧変調駆動であることが好ましい。また、加熱駆動を行うタイミングは特に限定されないが、通常駆動の前、通常駆動の休止時間、または EC 素子の温度を検知する温度検知手段により検知した温度が所定値以下の時に行うことが好ましい。

10

【0024】

図 3 は、図 2 (a) の EC 素子について、通常駆動の前等の通常駆動を行っていない期間 (非着色動作中) に加熱駆動を行う場合の電圧波形 (端子間電圧) の例である。以下、A 1 と A 2 間及び C 1 と C 2 間に印加する電圧波形としては、一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧とするのが好適であることについて説明する。

【0025】

まず、一方の電極に EC 層を加熱し得る電圧印加を行うことを考える。例えば、A 1 端子に + 3 V、A 2 端子に 0 V を印加する場合、端子間電位差は通常駆動時の着色駆動電圧よりも大きな電位差が印加されるため、電極面内でアノード材料とカソード材料が分かれて着色する。すなわち、高電位の A 1 端子側ではアノード材料が着色し、低電位の A 2 端子側ではカソード材料が着色する。このとき通常駆動時の着色駆動電圧以上の高電圧が印加されるため、EC 分子は高次酸化及び高次還元されてより不安定な状態となり、特に長時間行う場合は材料の劣化が懸念される。そこで、波高値及びパルス幅が同じ正電圧パルスと逆電圧パルスを短時間且つ交互に印加することで、自己消色反応を利用しながら不安定な化学種として存在する時間を、素子が着色しないという意味において実質上ゼロにすることが可能となる。

20

【0026】

次に、一对の電極両方に EC 層を加熱し得る電圧印加を行うことを考える。ここで注意すべきことは、電極面内の任意の点について、電極間電位差が着色駆動電圧程度になると着色が生じてしまい、したがって通常駆動と加熱駆動を独立に行うことができなくなると

30

【0027】

電極の抵抗値によっても異なるが、加熱駆動に適用する電圧波高値は 1 V から 10 V 程度が好適で、パルス幅は 100 ms 以下、より好ましくは 100 μ s 以下である。

【0028】

図 4 は、図 2 (b) の EC 素子について、非着色動作中に加熱駆動を行う場合の電圧波形 (端子間電圧) の例を示した図である。

【0029】

図 4 に示すように、A 1 - A 3 間および C 3 - C 1 間、さらに A 2 - A 4 間および C 4 - C 2 間には、前述した通り図 3 のように一对の電極の対向する位置に関して同位相の交番電圧を印加するのが好ましい。ただし、 E_{open} は開放電圧で、今の場合は略零である。EC 層を均一に加熱することを考えると、2 系統の電圧印加は図 4 に示した通り交互に同一時間行うことが好ましい。すなわち、一对の給電部を N + 1 組有する場合 (N は 1 以上の整数)、一对の給電部間のそれぞれに、位相が $2 / (N + 1)$ ラジアンずつずれた同一形状の電圧パルスを印加することが好ましい。

40

【0030】

次に、図 2 (a) の EC 素子について、通常駆動中に加熱駆動を行う場合の各端子に印加する電圧波形について図 5 を用いて説明する。

【0031】

50

通常駆動は電圧波高値 E_{drive} 、周期 T 固定のパルス幅変調駆動 ($0 < t < T$) により、任意の光学濃度 ($0 < OD < OD_{max}$) に設定することが可能である。このとき一周期当たりの休止時間 (非着色時間) は $T - t$ であり、この休止時間内において加熱駆動を行うことが可能である。従って、一周期当たりに加熱駆動を行うことができる時間は設定する光学濃度に依存することになる。しかし、EC材料の濃度を大きくすれば最大光学濃度を十分大きくとれること、加熱電圧を約 $10V$ 程度までの間で設定できること等を考慮すれば、加熱駆動は通常駆動と略独立に制御を行うことが可能となる。従って、通常駆動は光学濃度設定に休止時間を利用するものであればどのようなものでもよい。具体的には、一对の電極に設置された各2個の給電端子のうち、それぞれ1つ (A1端子とC1端子) を選択して図5に示したような駆動を行っても良いし、更にA2端子とC2端子を選択してこれらの間で交番駆動を行っても良い。

10

【0032】

休止時間 (非着色時間) に行う加熱駆動は周期 T' 固定で電圧波高値を可変とする電圧駆動を行うのが好適である。通常駆動の駆動周波数は $10kHz$ 程度であるので、加熱駆動の駆動周波数はその 10 倍程度、つまり $100kHz$ 以上 (周期は $10\mu s$ 以下) とするのが温度制御上好ましいと言える。

【0033】

図5においては、休止時間 $T - t$ の内 $2T'$ 分の加熱駆動を行った例であるが、加熱電圧を下げて休止時間にわたって加熱駆動を行うことによっても同様の効果を得ることも可能である。

20

【0034】

EC素子の用途等

< 光学フィルタ >

本発明に係る光学フィルタは、本発明に係るEC装置と、このEC装置が有するEC素子に接続されている能動素子とを有する。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ものである。能動素子は、例えば、増幅素子、スイッチング素子が挙げられ、より具体的にはトランジスタ、MIM素子が挙げられる。

【0035】

< レンズユニット >

本発明に係るレンズユニットは、本発明に係る光学フィルタと、撮像光学系とを有する。光学フィルタにより撮像光学系を通過する光、また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。レンズユニットが有する光学フィルタは、レンズとレンズとの間に有していてもよく、レンズユニットの外部に取り付けられてもよい。

30

【0036】

< 撮像装置 >

本発明に係る撮像装置は、本発明に係る光学フィルタと、光学フィルタを透過した光を受光する撮像素子とを有する。本発明に係る光学フィルタをカメラ等の撮像装置に用いた場合、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。

【0037】

図6は、本発明の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) を介して撮像ユニット103に着脱可能に接続されている。

40

【0038】

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

50

。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102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。

【0039】

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、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。

10

【0040】

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取得し出力するものを適宜利用可能である。

20

【0041】

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、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。

【0042】

図6(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。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は撮像素子110の直前に配置されている。撮像ユニット103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。

30

【0043】

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。

40

【0044】

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。

【0045】

<窓材>

本発明の窓材は、本発明のEC装置と、このEC装置が有するEC素子に接続されている能動素子とを有する。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ものである。能動素子は、例えば、増幅素子、スイッチング素子が挙げられ、より具体的にはトランジスタ、MIM素子が挙げられる。

50

【0046】

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。図7の窓材111は調光窓であり、EC素子7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7と接続されていても良い。

【0047】

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7は透明板113と独立した構成部材であるが、例えば、EC素子7の基板1を透明板113と見なしても構わない。

10

【0048】

フレーム112は材質を問わないが、EC素子7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。

【0049】

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。

20

【実施例】

【0050】

以下、本発明のEC装置の実施例について説明する。

【0051】

<実施例1>

図1及び図2(a)に示すEC素子を作成した。基板1a, 1bとして、厚さ0.7mmのガラス基板(Corning社製EAGLE-XG)を用いた。基板上に、電極2a, 2bとして、シート抵抗10 / のITO透明電極を形成し、これを一对の透明電極基板として使用した。

【0052】

本実施例のEC素子は基板面に対して垂直方向の素子外形が長方形であるため、素子長辺に沿って一对の低抵抗配線5を有効光線領域外に形成した。低抵抗配線5は銀ナノ粒子ペーストを使用したスクリーン印刷によって、シート抵抗6.6m / (膜厚5μm)の銀厚膜を形成した。このとき低抵抗配線5と電極2a, 2bのシート抵抗比は1/1000以下であった。

30

【0053】

ギャップ制御粒子(積水化学工業社製マイクロパール-SP(直径30μm))と熱硬化型エポキシ樹脂(三井化学製ストラクトボンドHC-1850)を混練した。この混練物を用い、一方の透明電極基板に、ディスペンサ装置を使用してEC媒体注入用の開口部があるシールパターンを描画塗布し、もう一方の透明電極基板と貼り合わせて電極間隙30μmの素子を作製した。ここでEC媒体注入部を除く、素子の有効光線領域は11×18mmとした。

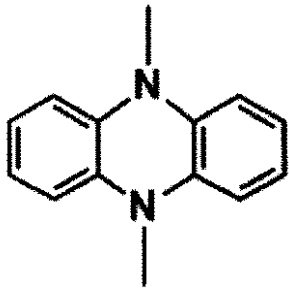
40

【0054】

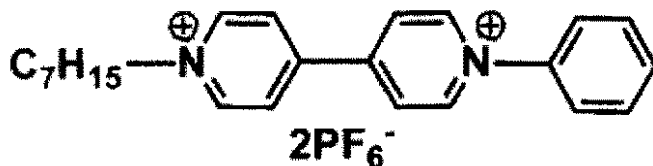
次に、EC媒体として、下記構造式(A)に示したアノード性EC材料A(フェナジン類化合物)と、下記構造式(B)に示したカソード性EC材料B(ピピリジニウム塩類化合物)とを炭酸プロピレン溶媒に溶解したものを作製した。このとき、アノード性EC材料Aおよびカソード性EC材料Bの濃度は100mMとした。

【0055】

【化 1】



(A)



(B)

10

【0056】

先に作製した開口部を残して作製した素子に真空注入法によりEC媒体を充填し、開口部を紫外線硬化型エポキシ樹脂により封止した。さらに低抵抗配線5にはリード線をハンダ付けして、各端子に独立に電圧印加できるEC素子を作製した。

20

【0057】

[素子評価]

作製したEC素子を、電気化学特性、光学特性及び温度特性を同時に評価できる装置に設置して特性評価を行った。

【0058】

先ず、通常駆動前の非着色時において、加熱電圧の電圧波高値を変えて、加熱駆動(駆動周波数100kHz、デューティ100%)を行った時の素子の温度変化を測定した。図8に示すように、時間とともに素子温度が上昇していく様子が見取れ、例えば4Vでは1分で温度上昇 ΔT を25以上とすることができることが分かった。次に各電圧でデューティを変えて同様に温度上昇を確認した。図9(a)に示すように、デューティに関しては、電圧に依らず線形に温度上昇していることが分かる。また、図9(b)に示すように、電圧に関しては、デューティに依らず電圧の自乗に比例して温度上昇していることが分かる。さらに、各電圧について投入電力に対する温度上昇を見た場合、図10に示すように、投入電力が小さいときは温度上昇は印加電圧に依らないが、投入電力が大きくなると電圧が大きいほど温度上昇も大きくなり、EC層を効率良く加熱していることが分かる。

30

【0059】

比較のために、加熱駆動を行わない場合についても素子温度変化を確認したところ、温度上昇は1未満であった。

40

【0060】

また、加熱駆動中において透過率変化は見られず、また加熱駆動前後における電流-電圧特性も変化が見られず、EC素子の特性劣化は生じていなかった。

【0061】

<実施例2>

低抵抗配線5を、スパッタリングによって、シート抵抗 $16\text{ m}\Omega/\square$ (膜厚 $1.2\ \mu\text{m}$)の銀薄膜として形成した以外は、実施例1と同様にしてEC素子を作成した。但し、銀薄膜の密着性を向上する目的で下引き層として膜厚 50 nm のチタン薄膜を形成している。銀配線とITO電極のシート抵抗比は $1/625$ であった。

50

【 0 0 6 2 】

[素子評価]

作製した EC 素子を、実施例 1 と同様の装置に設置し、装置ごと恒温槽に投入して特性評価を行った。

【 0 0 6 3 】

先ず恒温槽の温度を - 5 に設定して素子温度が十分安定した後、非着色状態で加熱駆動（電圧 3 V、駆動周波数 1 0 0 k H z、デューティ 1 0 0 %）を行い、素子温度を約 2 0 まで上昇させた。引き続き素子の通常駆動と加熱駆動を行った。具体的には、通常駆動は電圧 0 . 7 5 V、駆動周波数 1 0 k H z、デューティ 9 0 %で行い、加熱駆動は通常駆動の休止期間中、即ちデューティ 1 0 %、駆動周波数 1 0 0 k H zで行った。素子の光学濃度は 1 . 8 で約 6 段分の減光状態であった。このとき加熱電圧を 6 V、3 Vとし、さらに比較のために加熱駆動を行わない場合についても評価を行った。加熱電圧が 3 Vである場合に各端子に印加した電圧を表 1 にまとめて示した。加熱電圧が 6 Vである場合は、加熱駆動の電圧 3 Vを 6 Vに変更する以外は、表 1 と同様である。

10

【 0 0 6 4 】

【表 1】

| | 通常駆動 (90μs) | 加熱駆動 (10μs) | 通常駆動 (90μs) | 加熱駆動 (10μs) |
|------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| A1端子 | +0.75V | 3V(5μs) /0V(5μs) | 開放電位 (+0.71V) | 3V(5μs) /0V(5μs) |
| A2端子 | 開放電位 (+0.71V) | 0V(5μs) /3V(5μs) | +0.75V | 0V(5μs) /3V(5μs) |
| C1端子 | 0V | 0V(5μs) /3V(5μs) | 開放電位 (+0.04V) | 0V(5μs) /3V(5μs) |
| C2端子 | 開放電位 (+0.04V) | 3V(5μs) /0V(5μs) | 0V | 3V(5μs) /0V(5μs) |

20

【 0 0 6 5 】

素子温度変化については図 1 1 に示した。加熱駆動なし（比較例）では 3 0 0 s で素子温度が約 2 0 から 0 . 5 まで低下しているのに対し、3 V の加熱駆動を行った場合は 4 . 1 、6 V の加熱駆動を行った場合は 1 7 . 2 であり、加熱駆動によって素子温度を維持できていることが分かった。また、加熱駆動なしでは素子温度低下にともなう光学濃度変化が見られたが、加熱駆動を行った場合、光学濃度変化はごく僅かであった。通常駆動と加熱駆動を 3 0 0 s 行った後に消色を行い、各駆動条件で消色応答を確認したところ、6 V で加熱駆動を行った場合は 2 . 2 s、3 V で加熱駆動を行った場合は 3 . 1 s、加熱駆動なしでは 4 . 0 s であった。加熱駆動により応答時間が早く維持できていることがわかる。

30

【 0 0 6 6 】

さらに、本実施例においても、素子温度変化にともなう光学濃度変化以外の着色異常や、加熱駆動前後における電流 - 電圧特性変化は見られず、EC 素子の特性劣化は生じていなかった。

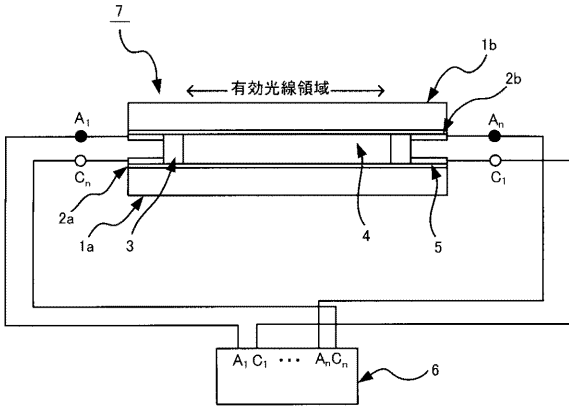
40

【符号の説明】

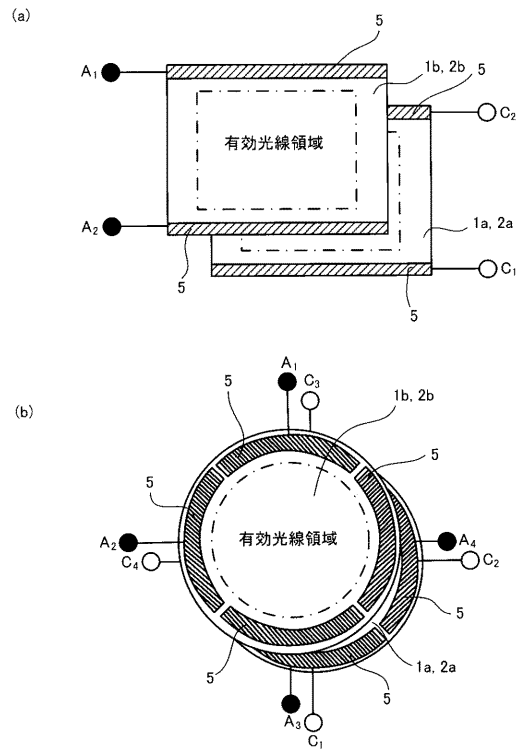
【 0 0 6 7 】

1 a , 1 b : 基板、2 a , 2 b : 電極、3 : シール、4 : EC 層、5 : 低抵抗配線、6 : 駆動手段、7 : EC 素子

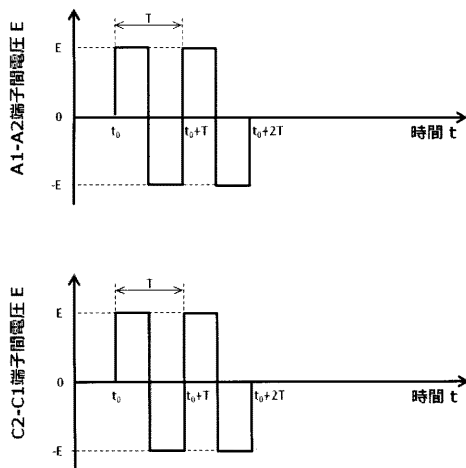
【 図 1 】



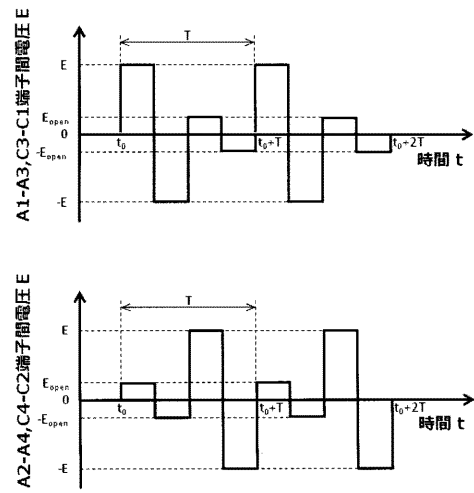
【 図 2 】



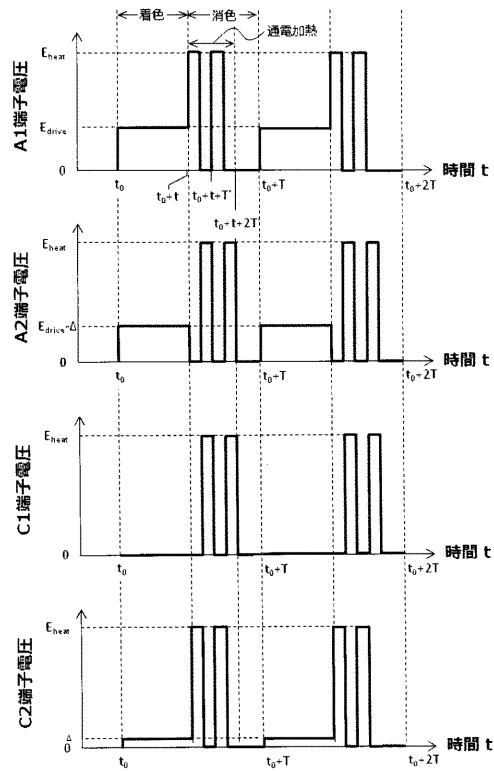
【 図 3 】



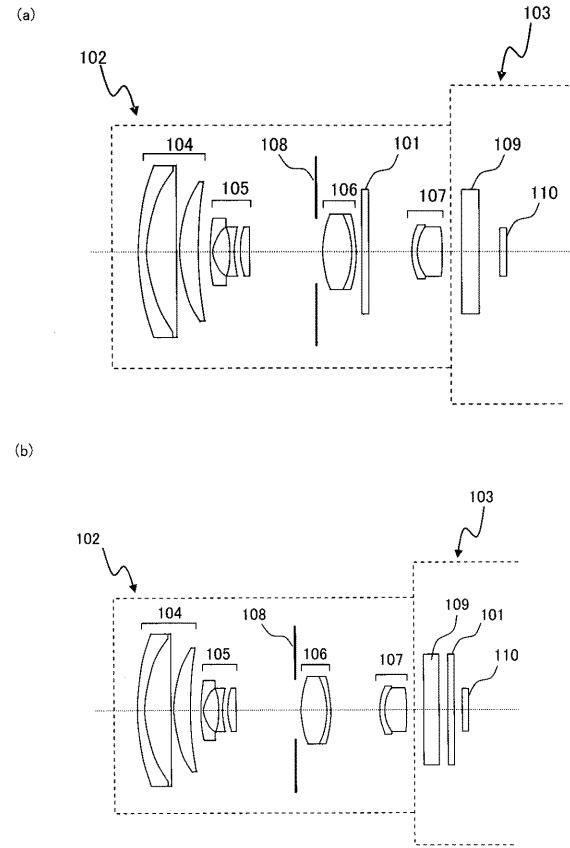
【 図 4 】



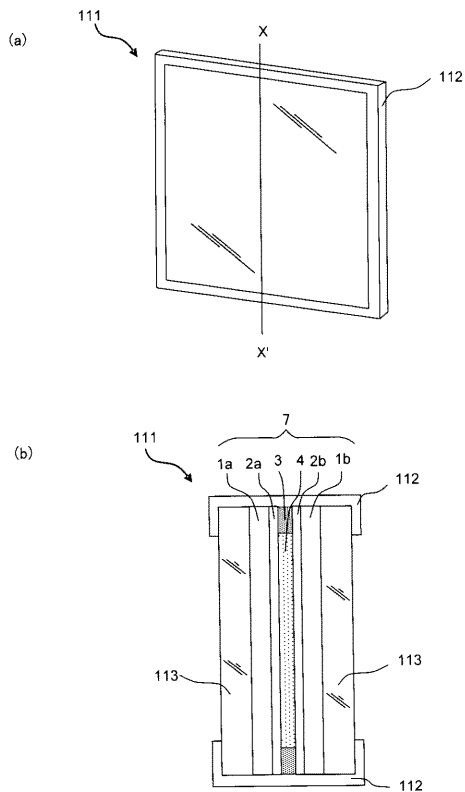
【 図 5 】



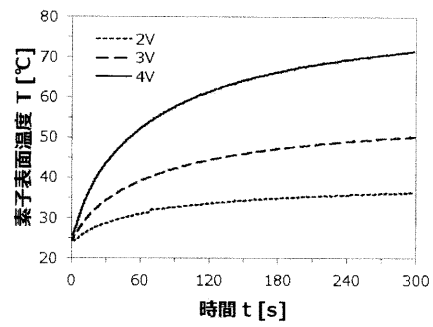
【 図 6 】



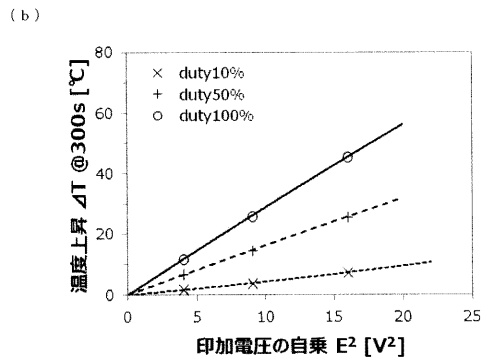
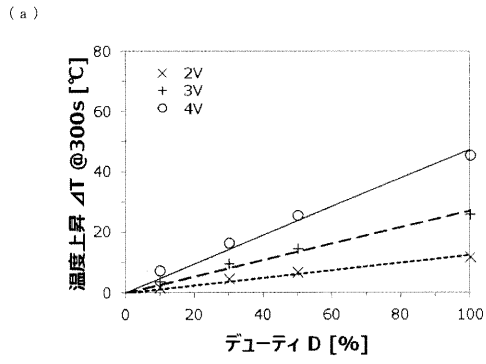
【 図 7 】



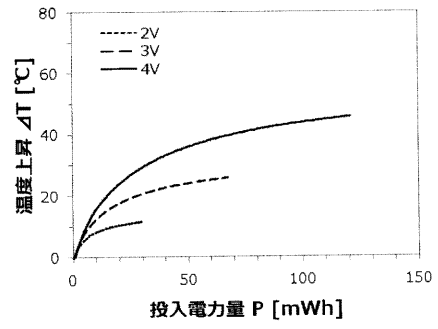
【 図 8 】



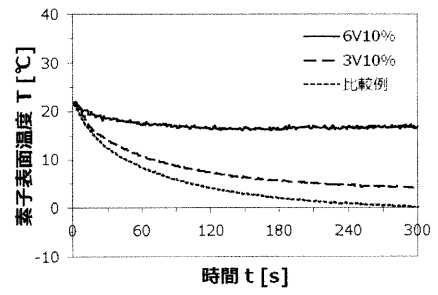
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 9 G 3/38

Fターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB03 DB23 DB33 DC06 DC43 DC45 EB82 EC02
EC25 EC57 EC73 EC76 ED01 ED22 ED26 ED27 ED41 ED62
ED71 EG52 EJ12 EJ16 EK05
5C080 AA11 DD20 FF01 GG07 HH22 HH23 JJ04 JJ05 JJ06 KK20
KK21 KK49