

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4740613号
(P4740613)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 2 F 1/15 (2006.01)

G 0 2 F 1/15 5 0 5

G 0 2 F 1/15 5 0 6

G 0 2 F 1/15 5 0 8

請求項の数 11 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2005-59004 (P2005-59004)
 (22) 出願日 平成17年3月3日 (2005.3.3)
 (65) 公開番号 特開2006-243353 (P2006-243353A)
 (43) 公開日 平成18年9月14日 (2006.9.14)
 審査請求日 平成19年6月21日 (2007.6.21)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 石井 善雄
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 篠原 竜児
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体、機能性素子、エレクトロクロミック素子、光学デバイス及び撮影ユニット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物、金属硫化物又は金属窒化物からなる多孔質材料を有し、
 該多孔質材料は、少なくとも1個以上の孤立電子対を有する下記化合物（A）及び色素が
 表面に吸着した多孔質材料であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。
 化合物（A）：該化合物を該多孔質材料に吸着させることで吸着しない場合よりも該多孔
 質材料のフラットバンド電位を卑に変化させる化合物であり、
 少なくともカルボキシル基、ホスホノ基またはホスフィノ基のいずれかが置換した、ピリ
 ジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンズイミダ
 ザール環又はベンズトリアゾール環を有する複素環化合物から選択され、
 該孤立電子対を有する少なくとも1個の原子上の電荷が -0.40 以下であり、
 かつ該孤立電子対を有する少なくとも1個の原子上にローブを持つ占有 π 軌道のエネルギ
 ー準位の最も高いエネルギーレベルが -11 eV 以上である化合物

【請求項2】

前記化合物（A）が、カルボキシル基が置換した、ピリジン環、ピリミジン環、ピラゾ
 ール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンズイミダゾール環又はベンズトリアゾ
 ール環を有する複素環化合物から選択され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】

金属酸化物、金属硫化物または金属窒化物からなり、かつ色素、および実質的に酸化還

元反応をせず少なくとも１個以上の孤立電子対を有する下記化合物（Ａ'）が表面に吸着した多孔質材料を有することを特徴とするエレクトロクロミック素子。

化合物（Ａ'）：該化合物を該多孔質材料に吸着させることで吸着しない場合よりも該多孔質材料のフラットバンド電位を卑に変化させる化合物であり、
少なくともカルボキシル基、ホスホノ基またはホスフィノ基のいずれかが置換したピリジン環化合物

【請求項４】

前記化合物（Ａ'）が、カルボキシル基が置換したピリジン環化合物であることを特徴とする請求項３に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項５】

前記化合物（Ａ'）が、孤立電子対を有する少なくとも１個の原子上の電荷が－０．４以下であり、
かつ該孤立電子対を有する少なくとも１個の原子上にローブを持つ占有π軌道のエネルギー準位の最も高いエネルギーレベルが－１１eV以上であることを特徴とする請求項３または４に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項６】

前記多孔質材料がITOを含むことを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項７】

消色状態の波長４００nmの光学濃度が０．２以下であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項８】

消色状態において、波長４００～５００nmの光学濃度の平均値、波長５００～６００nmの光学濃度の平均値、６００～７００nmの光学濃度の平均値がいずれも０．１以下であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項９】

電磁波に応答し起電力を発生させる起電力発生要素と、該起電力により駆動される請求項１～８のいずれか１項に記載のエレクトロクロミック素子とからなることを特徴とする光学デバイス。

【請求項１０】

請求項９に記載の光学デバイスを有することを特徴とする撮影ユニット。

【請求項１１】

撮影ユニットがレンズ付きフィルムであることを特徴とする請求項１０に記載の撮影ユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体、該半導体を含む機能性素子、例えば、電池、キャパシター、センサー、光電変換素子、光電気化学電池、記録素子、エレクトロクロミック素子等の機能性素子に関し、詳しくは特定の化合物が表面に吸着することによりフラットバンド電位(V_{fb})が制御された半導体、および該半導体を含む機能性素子に関する。

特に、エレクトロクロミック素子に関しては、電磁波の強度に応じた起電力を発生させる起電力発生要素とエレクトロクロミック素子からなる光学デバイス、および該光学デバイスを備えた撮影ユニットに関する。

【背景技術】

【０００２】

電池、キャパシター、センサー、光電変換素子、光電気化学電池、記録素子、エレクトロクロミック素子等の機能性素子において、半導体表面で起こる機能性材料との反応が性能を左右することが多々ある。色素増感光電変換素子としては米国特許第４９２７７２１

10

20

30

40

50

号明細書および特開平1-220380号公報に記載されたものを代表例として挙げられ、エレクトロクロミック素子としては米国特許第6067184号、同6426827号、同6605239号、同673405号の各明細書、特表2003-511837号公報に記載されたものを代表例として挙げられる。このような半導体表面での反応は、半導体材料のフラットバンド電位が重要である。これは、半導体材料と機能性材料とが半導体界面において電子授受する場合、電子は半導体材料の価電子帯のバンド端（つまりフラットバンド電位）を経由するためである。

【0003】

半導体材料のフラットバンド電位は半導体材料に固有であり、pHによっても変化し得ることが知られている（例えば、非特許文献1、非特許文献2）。しかしながら、このよう

10

【0004】

フラットバンド電位は、半導体材料の選択でも制御可能であるが、フラットバンド電位が適しており機能性素子の性能向上が期待できても、半導体材料が高価であったり、危険な物質であれば該半導体材料は使用できない。また逆に、半導体材料が比較的安価に製造でき、安全かつ安定であっても、フラットバンド電位が適した電位でなければ機能性素子の発現効果が小さくなってしまう。半導体材料のフラットバンド電位を半導体材料とは独立に制御する方法が望まれていた。

また、pHでも制御可能であるが、機能性素子では機能上の制約から有機溶媒がよく用いられ、pH以外の制御方法が望まれていた。

20

【0005】

色素増感光電変換素子では、特許文献1～3に記載されてあるように、ピリジン系化合物を含む電解質を用いた場合、逆電流を防止され開放電圧があがることが報告されている。しかしながら、逆電流の防止は必ずしも十分でなく、なお一層の逆電流防止手段が求められている。色素増感光電変換素子の例を見ても明らかなように、半導体を含む機能性材料全般に適用できる、汎用的な半導体フラットバンド電位制御手段、および半導体フラットバンド電位が制御された素子が望まれている。

【0006】

【非特許文献1】坪村宏著「光電気化学とエネルギー変換」東京化学同人出版

【非特許文献2】S. Roy Morrison著「Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes」PLENUM PRESS出版

30

【特許文献1】特開2004-47229号公報

【特許文献2】特開2004-171821号公報

【特許文献3】特開2004-273272号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、半導体材料のフラットバンド電位を、半導体材料を変更することなく、同一の半導体材料を用いて制御する手段の提供、および有機溶媒でも用いることができるフラットバンド電位の制御手段を提供する。並びに、このような制御手段で作製した機能性素子、特にエレクトロクロミック素子を提供し、さらには該エレクトロクロミック素子を用いた光学素子、および該光学素子を有する撮影ユニットを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的に鑑み鋭意研究した結果、本発明者は、半導体表面に特定の化合物を吸着させることで、フラットバンド電位が大きく変わることを発見し、本発明に想到した。好ましくは、上記課題は下記的手段によって達成された。

すなわち、本発明は下記の〔1〕～〔11〕に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載した。

50

〔1〕

金属酸化物、金属硫化物又は金属窒化物からなる多孔質材料を有し、
該多孔質材料は、少なくとも1個以上の孤立電子対を有する下記化合物（A）及び色素が
表面に吸着した多孔質材料であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

化合物（A）：該化合物を該多孔質材料に吸着させることで吸着しない場合よりも該多孔
質材料のフラットバンド電位を卑に変化させる化合物であり、

少なくともカルボキシル基、ホスホノ基またはホスフィノ基のいずれかが置換した、ピリ
ジン環、ピリミジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンズイミダ
ゾール環又はベンズトリアゾール環を有する複素環化合物から選択され、

該孤立電子対を有する少なくとも1個の原子上の電荷が -0.40 以下であり、かつ該孤
立電子対を有する少なくとも1個の原子上にローブを持つ占有 π 軌道のエネルギー準位の
最も高いエネルギーレベルが -11 eV 以上である化合物

10

〔2〕

前記化合物（A）が、カルボキシル基が置換した、ピリジン環、ピリミジン環、ピラゾ
ール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンズイミダゾール環又はベンズトリアゾ
ール環を有する複素環化合物から選択されることを特徴とする〔1〕に記載のエレクトロク
ロミック素子。

〔3〕

金属酸化物、金属硫化物または金属窒化物からなり、かつ色素、および実質的に酸化還
元反応をせず少なくとも1個以上の孤立電子対を有する下記化合物（A'）が表面に吸着
した多孔質材料を有することを特徴とするエレクトロクロミック素子。

20

化合物（A'）：該化合物を該多孔質材料に吸着させることで吸着しない場合よりも該多
孔質材料のフラットバンド電位を卑に変化させる化合物であり、

少なくともカルボキシル基、ホスホノ基またはホスフィノ基のいずれかが置換したピリジ
ン環化合物

〔4〕

前記化合物（A'）が、カルボキシル基が置換したピリジン環化合物であることを特徴
とする〔3〕に記載のエレクトロクロミック素子。

〔5〕

前記化合物（A'）が、孤立電子対を有する少なくとも1個の原子上の電荷が -0.4
以下であり、

30

かつ該孤立電子対を有する少なくとも1個の原子上にローブを持つ占有 π 軌道のエネルギ
ー準位の最も高いエネルギーレベルが -11 eV 以上であることを特徴とする〔3〕また
は〔4〕に記載のエレクトロクロミック素子。

〔6〕

前記多孔質材料がITOを含むことを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載
のエレクトロクロミック素子。

〔7〕

消色状態の波長 400 nm の光学濃度が 0.2 以下であることを特徴とする〔1〕～〔
6〕のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック素子。

40

〔8〕

消色状態において、波長 $400\sim500\text{ nm}$ の光学濃度の平均値、波長 $500\sim600$
 nm の光学濃度の平均値、 $600\sim700\text{ nm}$ の光学濃度の平均値がいずれも 0.1 以下
であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック素
子。

〔9〕

電磁波に応答し起電力を発生させる起電力発生要素と、該起電力により駆動される〔1
〕～〔8〕のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック素子とからなることを特徴とす
る光学デバイス。

〔10〕

50

〔 9 〕に記載の光学デバイスを有することを特徴とする撮影ユニット。

〔 1 1 〕

撮影ユニットがレンズ付きフィルムであることを特徴とする〔 1 0 〕に記載の撮影ユニット。

【 0 0 0 9 】

(1) 実質的に酸化還元反応をせず少なくとも 1 個以上の孤立電子対を有する下記化合物 (A) が表面に吸着したことを特徴とする半導体。

化合物 (A) : 該化合物が存在することで、存在しない場合よりも該半導体のフラットバンド電位を卑に変化させる化合物

(2) (1) に記載の半導体であって、前記化合物が少なくとも 1 個以上の半導体表面へ吸着可能な部分を有することを特徴とする半導体。 10

(3) (1) または (2) のいずれか 1 項に記載の半導体において、吸着する化合物が複素環化合物であることを特徴とする半導体。

(4) (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の半導体であって、前記孤立電子対を有する原子が N 原子または O 原子であることを特徴とする半導体。

(5) (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の半導体であって、前記孤立電子対を有する化合物が N 原子または O 原子を含む 5 または 6 員環化合物であることを特徴とする半導体。

(6) (1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の半導体であって、前記孤立電子対を有する原子上の電荷が -0.40 以下であることを特徴とする半導体。 20

(7) (1) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の半導体であって、前記孤立電子対を有する原子のエネルギーレベルが -11 eV 以上であることを特徴とする半導体。

(8) (1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の半導体であって、該半導体がナノ多孔質材料であることを特徴とする半導体。

(9) (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の半導体を含む機能性素子。

(1 0) (1) ~ (9) のいずれか 1 項に記載の半導体を含む光電変換素子または光電気化学電池。

(1 1) (1) ~ (1 0) のいずれか 1 項に記載の半導体を含むエレクトロクロミック素子。

(1 2) (1 1) に記載のエレクトロクロミック素子であって、消色状態の波長 400 nm の光学濃度が 0.2 以下であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。 30

(1 3) (1 1) または (1 2) のいずれか 1 項に記載のエレクトロクロミック素子であって、消色状態において、波長 $400\sim500\text{ nm}$ の光学濃度の平均値、波長 $500\sim600\text{ nm}$ の光学濃度の平均値、 $600\sim700\text{ nm}$ の光学濃度の平均値がいずれも 0.1 以下であることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

(1 4) 電磁波に応答し起電力を発生させる起電力発生要素と、該起電力により駆動される (1 1) ~ (1 3) のいずれか 1 項に記載のエレクトロクロミック素子とからなることを特徴とする光学デバイス。

(1 5) (1 4) に記載の光学デバイスを有することを特徴とする撮影ユニット。

(1 6) 撮影ユニットがレンズ付きフィルムであることを特徴とする (1 5) に記載の撮影ユニット。 40

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明により、フラットバンド電位を半導体材料とは独立に卑の電位方向に制御することが可能となる。本発明のフラットバンド電位の制御手段により、半導体材料を利用した機能性素子において、半導体材料を取り扱い、製造適性等の観点から選択することが可能となる。また、さらに大きな発現効果を有する機能性素子、特にエレクトロクロミック素子が提供可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明について詳述する。

【0012】

本発明において「半導体」とは一般的な定義に従う。例えば、物理学辞典（培風館刊）によれば、「半導体」とは、金属と絶縁体との中間的な電気抵抗をもつ物質を意味する。

【0013】

本発明において「化合物が半導体表面に吸着」とは化学結合（共有結合、配位結合、水素結合）あるいは物理結合によって半導体表面に化合物が結合する現象を指し、吸着の定義は一般的な定義に従う。化合物の半導体表面への吸着量は例えば以下に示すような方法で検出が可能である。

【0014】

化合物が吸着したと思われる半導体材料を0.1MNaOH溶液に浸漬させ、40℃で3時間振とうする。この際に用いる溶液の量は半導体材料の量に応じて決められ、塗布量1g/m²あたり0.5mlが適当である。振とう後の溶液の吸収スペクトルを分光光度計で測定する。なお、この際に用いる浸漬液（この場合はNaOH）の種類、濃度や振とうの温度、時間は用いた半導体材料や化合物の種類に応じて決定されるもので、上記に限定されるものではない。

【0015】

本発明において、「実質的に酸化還元反応をせず、孤立電子対を1個以上持つ化合物」において、「実質的に酸化還元反応をせず」とは、「孤立電子対を1個以上持つ化合物」が使用範囲において酸化還元反応しないことを意味する。

【0016】

例えば色素増感光電変換素子に用いる場合、通常、該デバイスに電圧印加しないので、電圧印加しない範囲で酸化還元反応しない材料を指す。この場合、半導体表面に担持された色素（例えば、ルテニウム錯体等）は、本発明の「実質的に酸化還元反応をせず、孤立電子対を1個以上持つ化合物」に含まれない。前記「半導体表面に担持された色素」は、入射光により励起され、励起した色素が半導体層へ電子を渡す（色素が酸化される）からである。

【0017】

また、エレクトロクロミック素子に用いる場合、実用上、エレクトロクロミック素子に印加する電圧範囲において酸化還元しない材料を指す。エレクトロクロミック化合物は酸化還元するので、「実質的に酸化還元反応をせず、孤立電子対を1個以上持つ化合物」に含まれない。

【0018】

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

【0019】

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイ

10

20

30

40

50

ル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基 ($-B(OH)_2$)、ホスファート基 ($-OPO(OH)_2$)、スルファート基 ($-OSO_3H$)、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0020】

更に詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い。）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミル

10

20

30

40

50

オキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、
p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数
1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカル
バモイルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ
、N, N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオ
キシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは
無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカル
ボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリ
ールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換の
アリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキ
シフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキ
シ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアル
キルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、例えば、ア
ミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルア
ミノ)、アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換もしくは無置
換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモ
ニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基(好まし
くは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニル
アミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例え
ば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイ
ルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノ
カルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカル
ボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ
、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキ
シカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカル
ボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-
ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルー
メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数
7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノ
キシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキ
シフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から
30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、
N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)
、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは
無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリ
ールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェ
ニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチル
フェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1か
ら30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘ
キサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換
のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニ
ルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環
チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)
、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモ
イル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スル
ファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベン
ゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ
基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または
無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィ
ニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-

10

20

30

40

50

メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、ホスフォ基、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ヒドラジノ基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN,N-ジメチルウレイド)、を表わす。

【0021】

また、2つのWが共同して環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)を形成することもできる。

【0022】

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、-CONHSO₂-基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、-CONHCO-基(カルボニルカル

10

20

30

40

50

バモイル基)、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2-$ 基(スルフォニルスルファモイル基)、が挙げられる。

より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

【0023】

本発明において用いる孤立電子対を1個以上持つ複素環化合物について説明する。

【0024】

複素環とはヘテロ原子を少なくとも一つ持つ環状化合物を意味する。ヘテロ原子とは、炭素原子、又は水素原子以外の原子を意味する。ヘテロ原子は複素環の環系の構成部分を形成する原子のみを意味し、環系に対して外部に位置していたり、少なくとも一つの非共役単結合により環系から分離していたり、環系のさらなる置換基の一部分であるような原子は意味しない。ヘテロ原子の数の上限は特にないが、好ましくは10個以下であり、さらに好ましくは6個以下、特に好ましくは4個以下である。

【0025】

これらの要件を満たす、いかなる複素環化合物を用いても良いが、ヘテロ原子として好ましくは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、リン原子、ケイ素原子、及びホウ素原子であり、さらに好ましくは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、及びセレン原子であり、さらに好ましくは、窒素原子、硫黄原子、及び酸素原子であり、特に好ましくは窒素原子、及び酸素原子であり、最も好ましくは窒素原子である。

【0026】

複素環の環員数はいずれでも良いが、好ましくは3~8員環であり、さらに好ましくは5~7員環であり、特に好ましくは5、及び6員環である。

複素環としては、飽和であっても不飽和であっても良いが、好ましくは少なくとも1つの不飽和の部分を含む場合であり、さらに好ましくは少なくとも2つの不飽和の部分を含む場合である。別の言い方をすると、複素環としては、芳香族、擬似芳香族、及び非芳香族のいずれでも良いが、好ましくは芳香族複素環、及び擬似芳香族複素環である。

【0027】

これらの複素環として具体的には、ピロール環、チオフェン環、フラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、テトラアザインデン環、ペンタアザインデン環、ヘキサアザインデン環、プリン環、テトラゾール環、ピラゾロトリアゾール環、ピロロトリアゾール環、及び、これらにベンゾ縮環したインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、キノキサリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、アクリジン環、ベンゾトリアゾール環、及び、これらが一部又は全部飽和したピロリジン環、ピロリン環、イミダゾリン環等が挙げられる。

【0028】

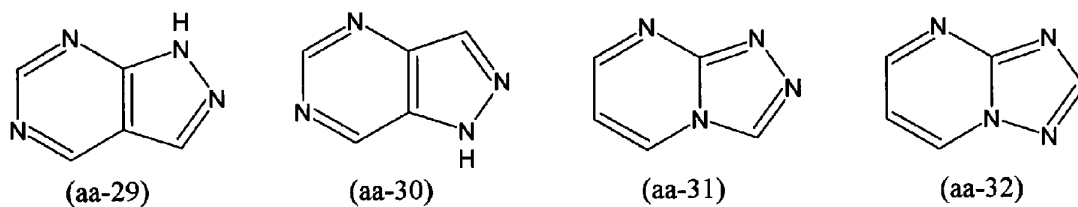
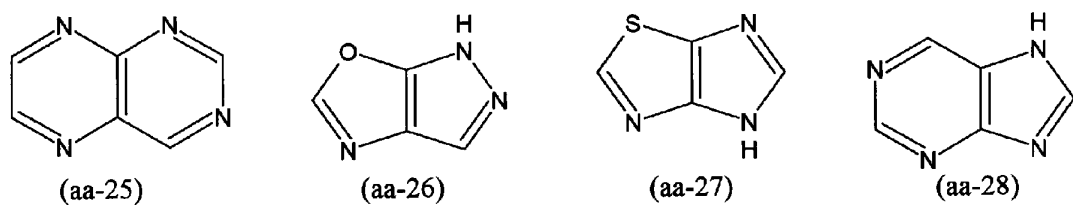
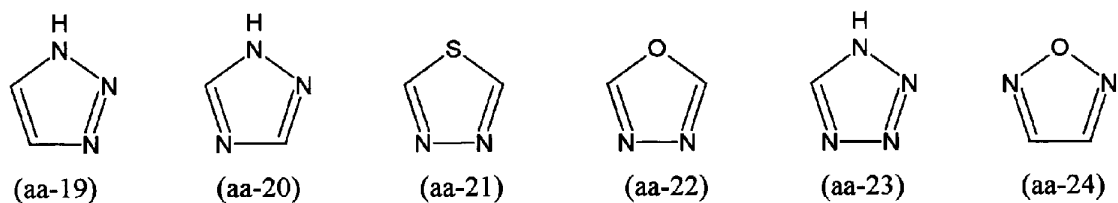
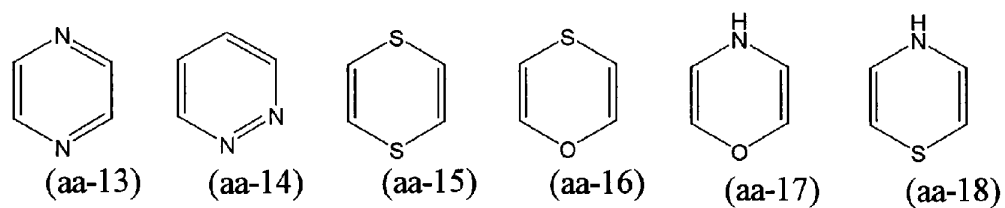
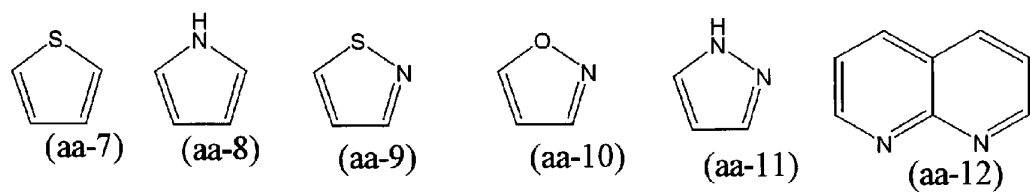
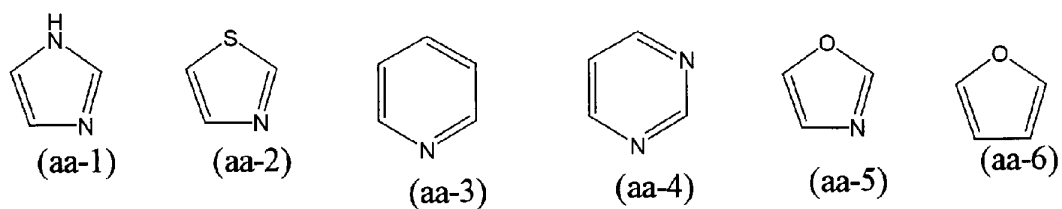
孤立電子対とは、非共有電子対またはローンペアとも呼ばれ、1つの軌道に電子が2つ入り、共有結合に関与しない電子対を意味する。この要件を満たすいかなる孤立電子対を含んでも良いが、孤立電子対として好ましくは、複素環内のヘテロ原子のものが好ましく、さらに好ましくは π 電子系の一部として取り込まれていないものである。別の言い方をすると、孤立電子対が複素環内平面内にある(SP^2 軌道に収容されている)ことがさらに好ましい。

【0029】

孤立電子対を1個以上持つ複素環の代表的例を以下に示す。

【0030】

【化 1】



【 0 0 3 1 】

ベンゼン環が縮環した複素環として、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

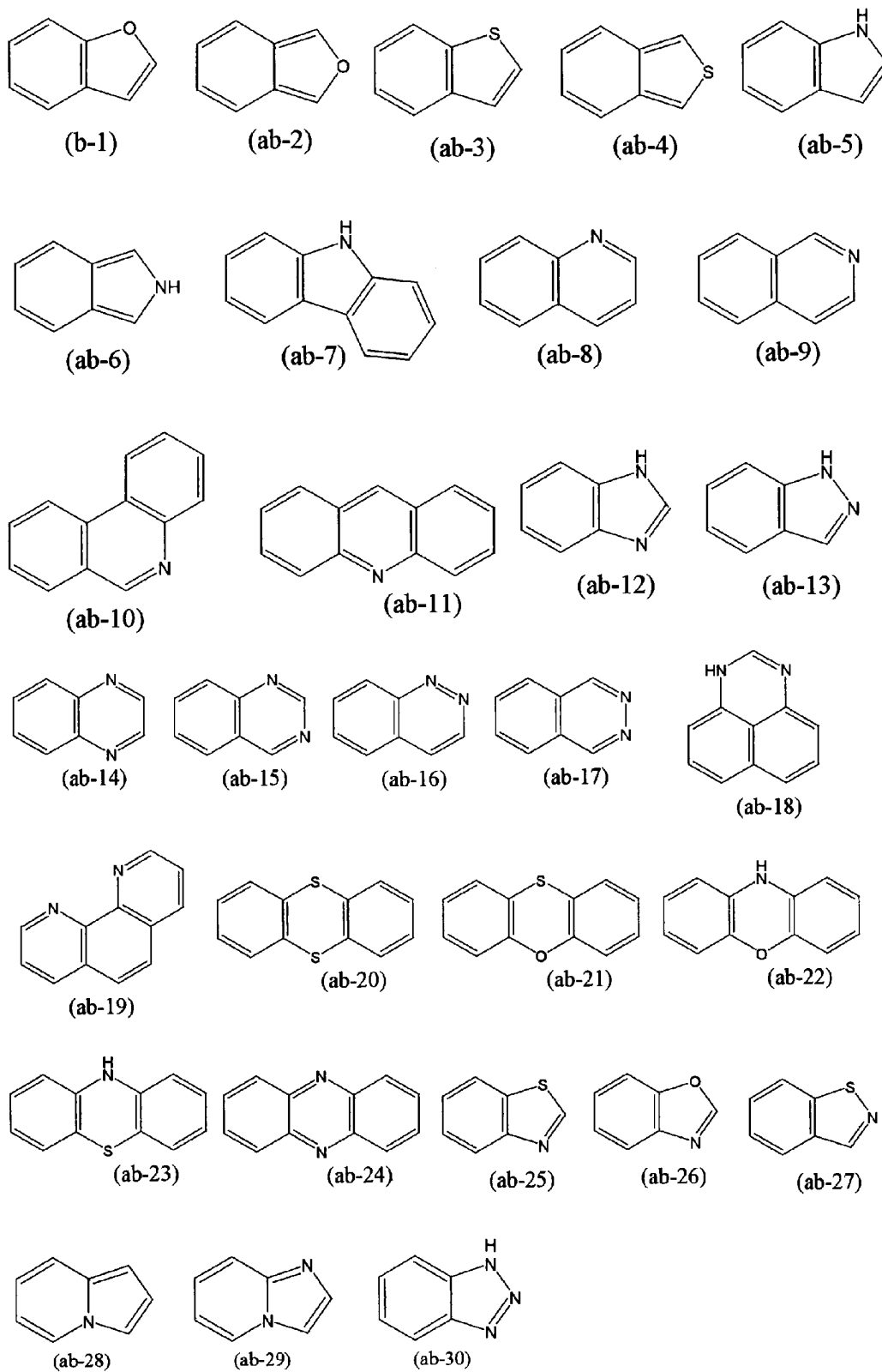
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

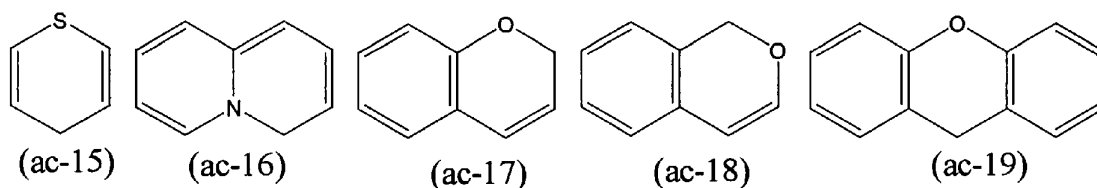
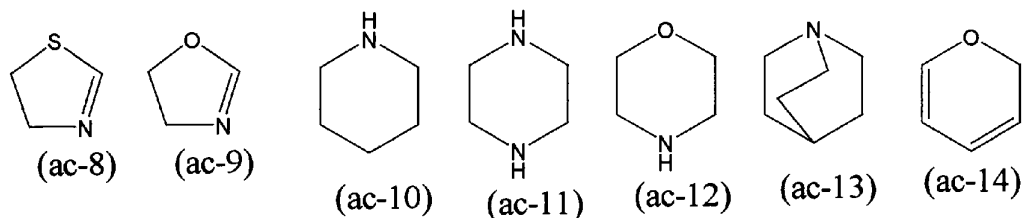
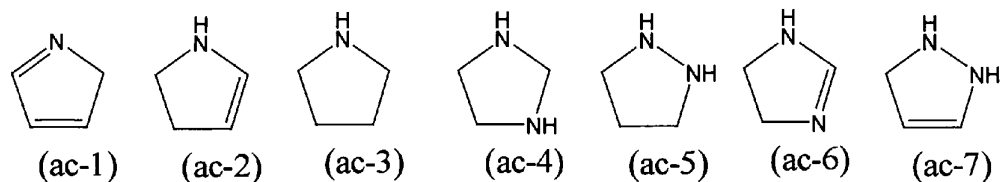
40

【0033】

一部又は全部飽和した複素環として、例えば以下のものが挙げられる。

【0034】

【化 3】

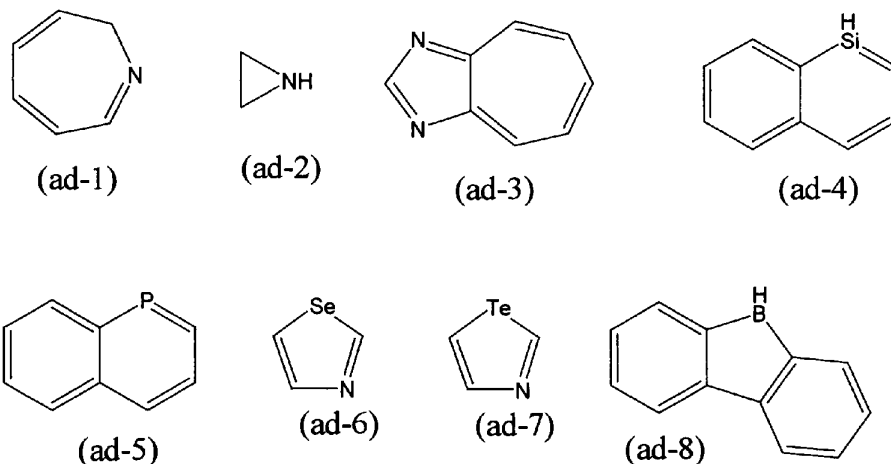


【0035】

その他に、以下の複素環も可能である。

【0036】

【化 4】



【0037】

これらの孤立電子対を1個以上持つ複素環には、いかなる置換基が置換していても縮環していても良く、置換基としては前述のWが挙げられる。また、複素環に含まれる3級窒素原子が置換されて4級窒素となっても良い。なお、複素環の別の互変異性構造を書くことができるどのような場合も、化学的に等価である。

【0038】

半導体へ吸着させるために、以上で述べた本発明の化合物の置換基を選定することが可能である。それらは、例えば、疎水性基（バラスト基）、可溶化基、及び半導体表面への吸着を促進する酸基等が挙げられる。これらの酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基、スルファト基、ホスホノ基、ホスフォト基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基、カルボニルカルバモイル基、スルフォニルスルファモイル基が挙げられ、好ましくは、カルボキシル基、ホスホノ基

10

20

30

40

50

、ホスフォト基であり、特に好ましくはホスホノ基、ホスフォト基である。化合物が吸着した半導体を用いてデバイスを作製し、その半導体が電解液等の液体と接触する場合、化合物のその液体への溶解度は低い方が好ましい。この場合、化合物を半導体へ吸着させる工程において、化合物の溶解度が高い液体を用いれば良い。

【0039】

また、半導体へ吸着させる手段は如何なるものでも構わない。

すなわち、吸着させる手段として、共有結合、配位結合、水素結合のような化学結合を用いても良いし、静電的な相互作用を用いても良い。ここで、孤立電子対による配位結合を用いても良い。また、化合物が疎水的なバラスト基を有し、半導体表面の疎水的部分と相互作用あせても良い。

10

本発明の半導体へ吸着させる手段として、好ましくは、(1) 孤立電子対とは別に吸着基を有する化合物を半導体に吸着させる方法、(2) 孤立電子対によって半導体に吸着させる方法であり、さらに好ましくは(1)の方法・化合物を用いる方法である。これは、吸着力の点で、(2)より(1)の方が好ましいためである。また、(1)の方法・化合物を用いる場合において、吸着する部分（基）と孤立電子対が同じ側にあることが特に好ましい。これは、吸着基による半導体への吸着によって孤立電子対が半導体表面へ向くことができるためである。

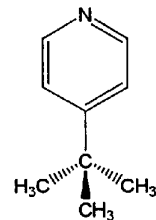
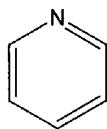
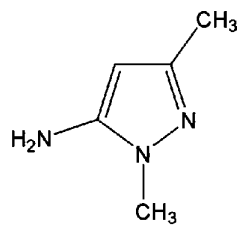
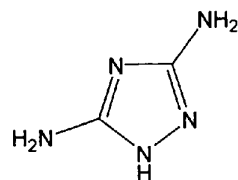
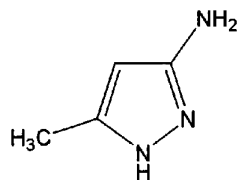
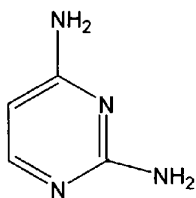
【0040】

次に、孤立電子対を1個以上持つ複素環化合物のうち、特に好ましい具体例を示す。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。

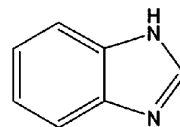
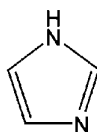
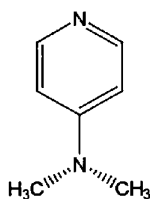
20

【0041】

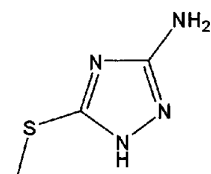
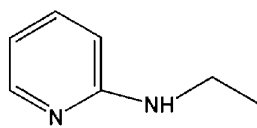
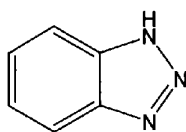
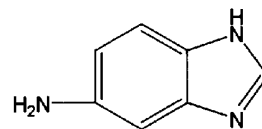
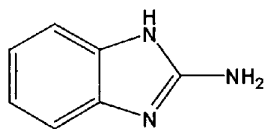
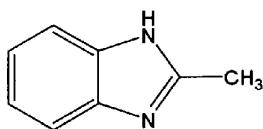
【化 5】



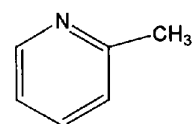
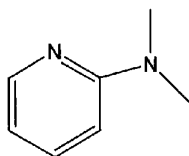
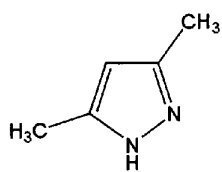
10



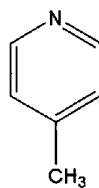
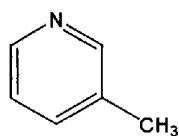
20



30



40



【0042】

孤立電子対を1個以上持つ複素環化合物として、エドワード・シー・テーラー (Edward C. Taylor), アーノルド・ワイスバーガー (Arnold Weiss

50

berger) 編、「ザ・ケミストリー・オブ・ヘテロサイクリック・コンパウンズ (The Chemistry of Heterocyclic Compounds) – ア・シリーズ・オブ・モノグラフズ (A Series of Monographs)」第1～59巻、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社刊、ロバート・シー・エルダーフィールド (Robert C. Elderfield) 編、「ヘテロサイクリック・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds)」第1～6巻、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社刊、などに記載の化合物のうち孤立電子対を1個以上持つ複素環化合物を用いることができる。また、孤立電子対を1個以上持つ複素環化合物は、これらに記載の方法に基づいて合成することができる。

10

【0043】

本発明において、前記の孤立電子対を1個以上持つ化合物は、孤立電子対を有する原子上の電荷が -0.40 (単位 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$) 以下であることが好ましい。 -0.40 以下とは、 -0.40 またはこれよりもより大きな負の電荷を有していることを意味する。より好ましくは、 -0.5 以下である。また、前記孤立電子対を有する原子のエネルギーレベルが -11eV 以上であることが好ましく、 -9.5eV 以上であることがより好ましい。本発明の電荷およびエネルギーレベルは、非経験的分子軌道法を用いることにより孤立電子対を有する原子上の電荷及び分子軌道のエネルギー準位を求めた。

非経験的分子軌道計算においては、Hartree-Fock (HF) 近似の下で、6-31G基底関数を用いた。電荷はMerz-Kollman-Singhによる方法 [J. Comput. Chem., vol. 11 (1990) 431] を用いた。計算プログラムはGaussian03[*]を用いた。

20

なお、分子に対称性が存在する場合は、最も高い対称性の構造に対して計算を行った。

孤立電子対を有する原子を2つ以上有する場合、原子上電荷としては、最も小さい (負に大きい) 値を採用した。

分子軌道のエネルギー準位としては、原子上にローブを持つ占有 π 軌道のエネルギー準位のうち、最もエネルギー準位の高い値を採用した。

[*]Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

30

40

【0044】

本発明において、フラットバンド電位とは、MS (モットショットキー) 法によって測定したフラットバンド電位を指す。なお、MS法については、例えば、(1)藤嶋昭、相沢益男、井上徹著「電気化学測定法」(技報堂出版)、(2)坪村 宏著「光電気化学とエネルギー変換」東京化学同人出版、(3)S. Roy Morrison著「Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes」PLENUM PRESS出版、を参照されたい。

【0045】

50

本発明において、「卑に変化させる」とはエネルギー電位がマイナス方向へ変化させることを意味する。なお、エネルギー電位がプラス方向へ変化させる場合、「貴に変化させる」という。

【0046】

本発明において、「化合物が存在することで存在しない場合よりもフラットバンド電位を卑に変化させる」とは、0.2 MのLiClO₄が溶解したγ-ブチロラクトン溶液中に化合物を0.02 M溶解して、上記MS法でフラットバンド電位測定を行った場合、ブランク（化合物が溶解していないもの、つまり0.2 MのLiClO₄が溶解したγ-ブチロラクトン溶液）に対して、少なくとも0.10 V卑となることを意味する。なお、MS測定は25℃で行い、使用溶液は溶存酸素をアルゴン置換することとする。測定には、ITOまたはFTO導電ガラス上に塗布したナノ多孔質SnO₂基板を用い、測定周波数は200～2000 Hzとする。また、化合物が、0.2 MのLiClO₄が溶解したγ-ブチロラクトン溶液中に、0.02 M溶解しない場合、該化合物が溶解可能な飽和溶液を用いることとする。

10

【0047】

以下、本発明を機能性素子特にエレクトロクロミック素子に適用した場合についてさらに詳述する。

本発明において、「機能性素子」とは、何かしら有用な機能を発現する素子である。機能性素子として、例えば、電池、キャパシター、センサー、光電変換素子、光電気化学電池、記録素子、エレクトロクロミック素子等が挙げられる。

20

【0048】

本発明において、「光学濃度」とは、エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）に対する入射光強度を I_0 、透過光強度を I_T としたときに、下記数式（1）で算出される値Aである。

数式（1）： $A = -\log(I_T/I_0)$

【0049】

本発明において、「ナノ多孔質材料」とは、表面により多くの物質が吸着できるようにナノメートルオーダーの凹凸を形成し表面積を増やした材料を意味する。多孔質化の程度は「粗さ係数」によって表される。また、本発明において、「ナノ多孔質半導体材料の粗さ係数」とは、該当する半導体材料層表面の、投影した平面に対する実際に有効な表面積の割合である。具体的には、BET法を用いて測定することができる。好ましい粗さ係数は10以上であり、さらに好ましくは30以上であり、特に好ましくは100以上である。

30

【0050】

本発明において「消色状態」とは、エレクトロクロミック素子の両極を短絡する、あるいは両極間に逆電圧を印加する、すなわち発色させる際にかかる電圧と正負逆の方向に電圧を印加する、などしてエレクトロクロミック素子の光学濃度を可能な限り低い状態に置いた時を指す。

【0051】

本発明において「半導体材料」とは一般的な定義に従う。

40

本発明において「不純物元素をドーピングした半導体材料」とは一般的な定義に従う。例えば、物理学辞典（培風館刊）によれば、「不純物半導体」とは、ドナーやアクセプターなどの不純物を含み、これらから供給される電子や正孔によって電気伝導が支配される半導体であって、広義では不純物半導体は欠陥や深い不純物をもっているものと定義される。本発明では、上記の広義の不純物半導体も含む。

本発明において「ドーピング」とは、「ドーピング」をさしており、一般的な定義に従う。例えば、物理学辞典（培風館刊）によれば、「ドーピング」とは結晶中に少量の不純物を添加することを意味し、その手法は合金法、拡散法、またはイオン注入法などがある。

【0052】

本発明において「エレクトロクロミック材料のナノ多孔質半導体材料への吸着」とは化

50

学結合（共有結合、配位結合、水素結合）あるいは物理結合によってナノ多孔質半導体材料表面にエレクトロクロミック材料が結合する現象を指し、吸着の定義は一般的な定義に従う。エレクトロクロミック材料のナノ多孔質半導体材料表面への吸着量は例えば以下に示すような方法で検出が可能である。

【0053】

エレクトロクロミック材料が吸着したと思われるナノ多孔質半導体材料を0.1M NaOH溶液に浸漬させ、40℃で3時間振とうする。この際に用いる溶液の量はナノ多孔質半導体材料の塗布量に応じて決められ、塗布量1g/m²あたり0.5mlが適当である。振とう後の溶液の吸収スペクトルを分光光度計で測定する。なお、この際に用いる浸漬液（この場合はNaOH）の種類、濃度や振とうの温度、時間は用いたナノ多孔質半導体材料やエレクトロクロミック材料の種類に応じて決定されるもので、上記に限定されるものではない。

【0054】

本発明において「電磁波」とは、一般的な定義に従う。例えば、物理学辞典（培風館刊）によれば、電場と磁場には、時間的に一定な静的場と時間的に変動し空間の遠方まで伝播する波動場があり、この波動場が電磁波と定義されている。具体的には、γ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、電波に分類される。本発明が対象とする電磁波はこれら全てを含むものであるが、本発明の光学デバイスをカメラユニットの調光システムとして適用する場合に特に対象となるのは、好ましくは紫外線、可視光線、赤外線であり、より好ましくは可視光線である。

【0055】

調光フィルターとして利用するに適した、撮影フィルムの分光感度に近い分光感度を得られるエレクトロクロミック素子は、該素子の発色状態において、波長450～470nmの光学濃度の平均値、波長540～560nmの光学濃度の平均値、および波長630～650nmの光学濃度の平均値のばらつき（3つの平均値の最大値と最小値の差）が光学濃度0.5以下（好ましくは0.3以下）であるエレクトロクロミック素子であり、更に好ましくは、発色状態のエレクトロクロミック素子の波長450～470nmの光学濃度の平均値、波長540～560nmの光学濃度の平均値、波長630～650nmの光学濃度の平均値がいずれも0.5以上（好ましくは0.8以上、より好ましくは0.95以上）である前記エレクトロクロミック素子である。本発明のエレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）の代表的な一構成例の概略断面図を図1に示す。

【0056】

本発明において、エレクトロクロミック素子の発色状態の（a）波長450～470nmの光学濃度の平均値、（b）波長540～560nmの光学濃度の平均値、（c）波長630～650nmの光学濃度の平均値、のばらつきが光学濃度0.5以下であるとは、（a）、（b）、（c）での3つの光学濃度の最大値と最小値との差が0.5以下であるということである。また、ばらつきは、光学濃度0.5以下が好ましく、光学濃度0.3以下が更に好ましく、光学濃度0.1以下が最も好ましい。

また、エレクトロクロミック素子の発色状態の色相と撮影ユニットに含まれる撮影記録媒体（感光材料、CCD、CMOS等）との色相とは分光感度の重なりが大きい程好ましい。

【0057】

本発明のエレクトロクロミック素子を撮影（好ましくはカメラ）ユニットなどの調光デバイスとして応用する場合、入射光を均一に吸収するニュートラルグレーに近い吸収特性を有することが好ましく、エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）は可視光、好ましくは複数の異なる波長の可視光、より好ましくは青色光、緑色光および赤色光を吸収することが好ましく、前記解決手段（10）に記載のような光学濃度の平均値であることが好ましい。

本発明で言う「ニュートラルグレー」とは、エレクトロクロミック素子の発色状態の分光吸収スペクトルが波長400～700nm全域に渡って均一（均一とは、波長400～

10

20

30

40

50

700nmでの光学濃度の平均値と各波長での光学濃度の差が小さいことを意味し、例えば、光学濃度の差が0.1の場合を指す)である場合だけでなく、該素子の発色状態の色相が撮影ユニットの記録媒体の色相と重なりが大きく、撮影ユニットにとって実質「ニュートラルグレー」となっている場合をも含む。

【0058】

本発明の光学デバイスは、少なくとも電磁波により起電力を発生させる起電力発生要素と、その起電力により光学濃度を変化させる光学濃度変化要素（エレクトロクロミック素子）とを有する。電磁波に応じて起電力発生要素から起電力が発生し、該起電力に応じてエレクトロクロミック素子の光学濃度が変化する。したがって、本発明の光学デバイスは電磁波の強度に応じて、その透過光量を変化させる調光デバイスとして利用することができる。

10

起電力発生要素から発生した起電力に対するエレクトロクロミック素子の光学濃度の変化率は用途により使い分けることができる。例えば、レンズ付きフィルムに入射する光量を調節する場合、光量の変化率と光学濃度の変化率ができるだけ等しくなるように起電力を発生させることが好ましい。

【0059】

以下、本発明の光学デバイスの各要素について説明する。

【0060】

本発明において「起電力を発生させる要素（起電力発生要素）」とは、電磁波エネルギーを電気エネルギーに変換する要素をいう。具体的な代表例として、太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池が挙げられる。太陽電池を構成する材料は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物が挙げられる。これらの化合物を用いた太陽電池としては公知のものを本発明の光学デバイスの用途に応じて選択して使用することができる。

20

【0061】

また、色素によって増感された酸化物半導体を用いた光電変換素子（以後、色素増感光電変換素子と略す）およびこれを用いた光電気化学電池について、Nature、第353巻、第737～740頁（1991年）、米国特許第4927721号明細書、特開2002-75443号公報等に記載された技術も、本発明の起電力発生要素として利用することができる。このような色素増感光電変換素子もまた、本発明の起電力発生要素として好ましい。

30

【0062】

また、電磁波センサーと電圧源を組み合わせて起電力発生要素としてもよい。この場合の電磁波センサーは特に限定されないがフォトトランジスタ、CdSセンサー、フォトダイオード、CCD、CMOS、NMOS、太陽電池等が挙げられる。電磁波センサーの材料は応答させたい電磁波の波長に応じて適切なものを選ぶことができる。電磁波センサーの電磁波に対する指向性は高いことが好ましい。

電磁波センサーは撮像素子と同じものであっても良い。例えば、デジタルスチルカメラの場合、撮像素子として用いるCCD、CMOS、NMOSを同時に電磁波センサーとして用いることができる。電圧源は特に限定されないが乾電池等が挙げられる。ここでいう乾電池としてはアルカリ乾電池、マンガン乾電池などの一次電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などの二次電池のいずれであってもよい。

40

【0063】

本発明の好ましい起電力発生要素は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンを材料とする太陽電池、色素増感光電変換素子、およびフォトトランジスタと乾電池の組み合わせである。本発明の光学デバイスを撮影（好ましくはカメラ）ユニットに適用する場合、起電力発生要素は、照射される電磁波（特に太陽光）の強度に応じた大きさの起電力を発生するのが好ましい。

【0064】

本発明において「光学濃度を変化させる要素（光学濃度変化要素＝エレクトロクロミッ

50

ク素子)」とは、起電力発生要素により発生した起電力、すなわち電気エネルギーにより光学濃度を变化させ、電磁波の透過率を变化させる要素をいう。

【0065】

エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）は、電気エネルギーに応じて光学濃度を变化させる材料（エレクトロクロミック材料）を吸着させた多孔質材料を有し、さらに導電性コーティングを担持した支持体、エレクトロクロミック素子内での導電性を担う電荷輸送材料などで構成される。図1に、エレクトロクロミック素子の代表的な一構成例を示す。図1において、エレクトロクロミック材料は多孔質材料に吸着している（33a、33b）。エレクトロクロミック材料は、上下の導電性コーティング32、多孔質材料33を通して供給される電気エネルギーに応じてそれぞれ光学濃度が変化する。このエレクトロクロミック材料の光学濃度の変化に応じて、入射する電磁波 $h\nu$ はエレクトロクロミック材料に吸収され、透過光量が変化する。エレクトロクロミック素子の形態は、図1の形態に限定されることなく用途に応じて多様な形態をとることができ、例えば、光学フィルター、レンズ、絞り、ミラー、窓、メガネ、表示パネル等が挙げられる。撮影（好ましくはカメラ）ユニットでは、好ましくは光学フィルター、レンズ、絞りである。

【0066】

エレクトロクロミック素子を構成する支持体は、特に限定されるものではないが、ガラス、プラスチック、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリカーボネート（PC）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン（PES）、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、ポリアリレート（PAR）、ポリアミド、ポリイミド（PIM）、ポリスチレン、ノルボルネン樹脂（ARTON）、アクリル樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）等が挙げられ、その用途、形態に応じて適宜選択することができる。本発明の光学デバイスが対象とする電磁波に対する吸収が小さいものを選択するのが好ましく、 $\lambda = 400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光に対してはガラス、PET、PEN、TACまたはアクリル樹脂が特に好ましい。また、支持体表面の反射による透過光の損失を避けるために、支持体の表面に反射防止層（例えば、酸化珪素の薄層など）を設ける事も好ましい。その他にも、素子への衝撃を防ぐ衝撃吸収層、摩擦による素子の損傷を防ぐ対擦過層、対象外の電磁波（例えば、可視光用の光学デバイスにおける紫外光）をカットする電磁波吸収層などの各種機能層が表面に設けられていても良い。紫外線吸収剤及びそれを透明支持体上に形成したフィルター層としては、例えば、特開2001-147319号公報の化合物（I-1）～（VIII-3）が紫外線吸収剤として知られている。

【0067】

エレクトロクロミック素子を構成する電気伝導層は、特に限定されないが、金属薄膜（金、銀、銅、クロム、パラジウム、タングステンおよびその合金等）、酸化物半導体膜（酸化錫、酸化銀、酸化亜鉛、酸化バナジウム、ITO（酸化錫をドーブした酸化インジウム）、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、FTO（フッ素をドーブした酸化錫）、AZO（アルミニウムをドーブした酸化亜鉛）、導電性窒化薄膜（窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム）、導電性ホウ化物薄膜（ LaB_6 ）、スピネル型化合物（ MgInO_4 、 CaGaO_4 ）、導電性高分子膜（ポリピロール/ FeCl_3 ）、イオン伝導性膜（ポリエチレンオキシサイド/ LiClO_4 ）、無機・有機複合膜（酸化インジウム微粉末／飽和ポリエステル樹脂）等が挙げられる。本発明の光学デバイスが対象とする電磁波に対する吸収の小さいものを選択するのが好ましく、 $\lambda = 400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光に対しては酸化錫、FTOおよびITOが特に好ましい。また、対象とする電磁波の吸収をより小さくするため、電気伝導層は所望の導電性が確保できる中で可能な限り薄い事が好ましい。具体的には、電気伝導層の厚みは1000 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましく、100 nm以下が特に好ましい。

【0068】

エレクトロクロミック素子を構成する多孔質材料としては、次に挙げる例に特に限定されるものではないが、例えば以下に示すような金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物の半

導体材料、金属等が挙げられる。

【0069】

金属酸化物としては、次に挙げる例に特に限定されるものではないが、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、酸化鉛、酸化タングステン、酸化錫、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化カドミウム、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、酸化ガリウム (III)、酸化第一鉄等およびその複合化合物、さらにはそれらにフッ素、塩素、アンチモン、燐、砒素、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ガリウム、珪素、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、錫等をドーブした物、が挙げられる。あるいは酸化チタンの表面にITO、アンチモンドープ酸化錫、FTO等をコートしたものでよい。

【0070】

金属硫化物としては、次に挙げる例に特に限定されるものではないが、硫化亜鉛、硫化カドミウムおよびその複合化合物、さらにはそれらにアルミニウム、ガリウム、インジウム等をドーブした物等が挙げられる。あるいは他の素材の表面に金属硫化物をコートしたものでよい。

【0071】

金属窒化物層としては、次に挙げる例に特に限定されるものではないが、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウムおよびその複合化合物、さらにはそれらに少量の異種原子 (錫、ゲルマニウム等) をドーブした物が挙げられる。あるいは他の素材の表面に金属窒化物をコートしたものでよい。本発明のフィルター部分に用いる材料は、光学デバイスが対象とする電磁波に対する吸収の小さいものを選択するのが好ましく、 $\lambda = 400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の光に対しては酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、硫化亜鉛または窒化ガリウムが好ましく、酸化錫または酸化亜鉛が特に好ましい。

【0072】

本発明では、こうした多孔質材料にエレクトロクロミック材料を吸着させることでエレクトロクロミック素子への円滑な電子流出入を実現し、エレクトロクロミック素子 (光学濃度変化要素) が短時間で光学濃度を変化させることを可能とする。この際、多孔質材料に対するエレクトロクロミック材料の吸着量が多ければ多いほど、より濃い濃度の発色が可能となる。多孔質材料はより多くのエレクトロクロミック材料の吸着を可能とするためにナノ多孔質化して表面積を増し、10以上の粗さ係数を持つことが好ましく、30以上がさらに好ましく、100以上の粗さ係数を持つことが特に好ましい。

【0073】

このような多孔質を形成するに手段として、例えば、ナノメートルオーダーの超微粒子を結着させる方法が挙げられる。この場合、用いる粒子のサイズやサイズの分散性を最適化することで、電磁波が半導体材料で吸収あるいは散乱されて生じる透過光の損失を最低限に抑えることが可能となる。用いる粒子のサイズは好ましくは100 nm以下、より好ましくは1 nm以上60 nm以下、さらに好ましくは2 nm以上40 nm以下である。また、粒子サイズは用途に応じて、単分散であったり、多分散であったりしても良く、異なるサイズの単分散粒子を混合して用いることが好ましい。

【0074】

本発明では、エレクトロクロミック材料が吸着したこのような多孔質材料が二層以上存在しても良い。用いる多孔質材料の各層は同じ組成の物でもよいし、異なる組成の物でもよい。エレクトロクロミック材料が吸着した多孔質材料とエレクトロクロミック材料の吸着していない多孔質材料とを組み合わせ用いてもよい。

【0075】

エレクトロクロミック素子を構成するエレクトロクロミック材料は、ビオローゲン系色素、フェノチアジン系色素、スチリル系色素、フェロセン系色素、アントラキノン系色素、ピラゾリン系色素、フルオラン系色素、フタロシアニン系色素、等の有機色素、ポリスチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリベンジン、ポリイソチアナフテン、等の導電性高分子化合物類、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化インジウム、酸化

10

20

30

40

50

クロム、酸化マンガン、プルシアンブルー、窒化インジウム、窒化錫、窒化塩化ジルコニウム等の無機化合物、などが挙げられる。

【0076】

本発明において、有機化合物の特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。

【0077】

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

【0078】

また、2つのWが共同して環（芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサントレン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。）を形成することもできる。

【0079】

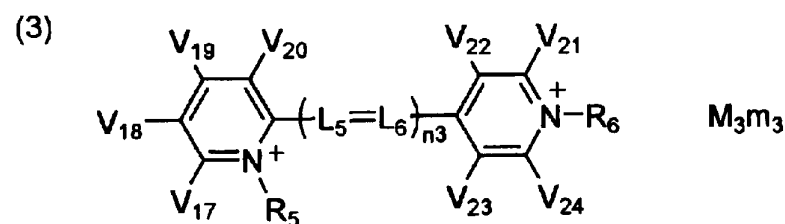
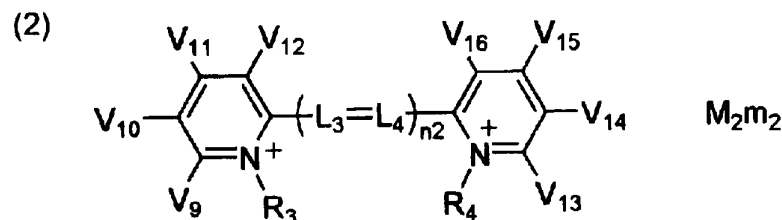
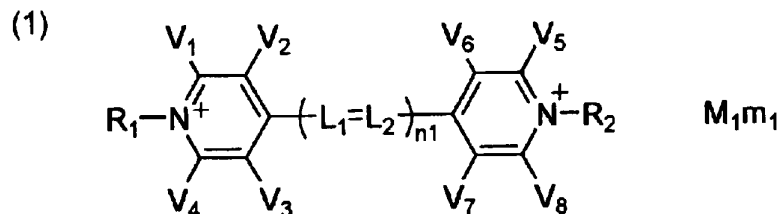
上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-CONHSO_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-CONHCO-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-SO_2NHSO_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル）、アリールスルホニルアミノカルボニル基（例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル）が挙げられる。

【0080】

ビオローゲン系色素とは、例えば一般式（1）、（2）、（3）

【0081】

【化 6】



【 0 0 8 2 】

に示す構造に代表される化合物である。

一般式 (1)、(2)、(3) 中、 V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 、 V_6 、 V_7 、 V_8 、 V_9 、 V_{10} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 、 V_{14} 、 V_{15} 、 V_{16} 、 V_{17} 、 V_{18} 、 V_{19} 、 V_{20} 、 V_{21} 、 V_{22} 、 V_{23} 、及び V_{24} はそれぞれ独立に水素原子、又は一価の置換基を表す。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、及び L_6 はそれぞれ独立にメチン基、又は窒素原子を表す。

n_1 、 n_2 、及び n_3 はそれぞれ独立に 0、1、又は 2 を表す。

M_1 、 M_2 、及び M_3 はそれぞれ独立に電荷均衡対イオンを表し、 m_1 、 m_2 、及び m_3 はそれぞれ独立に分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。

【 0 0 8 3 】

V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 、 V_5 、 V_6 、 V_7 、 V_8 、 V_9 、 V_{10} 、 V_{11} 、 V_{12} 、 V_{13} 、 V_{14} 、 V_{15} 、 V_{16} 、 V_{17} 、 V_{18} 、 V_{19} 、 V_{20} 、 V_{21} 、 V_{22} 、 V_{23} 、及び V_{24} はそれぞれ独立に水素原子、又は一価の置換基を表し、 V 同士が互いに結合していても、環を形成していても良い。また、他の $R_1 \sim R_6$ 、及び $L_1 \sim L_6$ と結合していても良い。一価の置換基としては、前述の W が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基であり、好ましくはアルキル基、アリール基、及び複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、及びアリール基であり、特に好ましくはアルキル基である。

$R_1 \sim R_6$ として表されるアルキル基、アリール基、及び複素環基として、具体的には、例えば、好ましくは炭素原子 1 から 18、さらに好ましくは 1 から 7、特に好ましくは 1 から 4 の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、好ましくは炭素原子 1 から 18、さらに好ましくは 1 から 7、特に好ましくは 1 から 4 の置換アルキル基 {例えば置換基として前述の W が置換したアルキル基が挙げられる。特に、酸基を持つアルキル基が好ましい。ここで、酸基について説明する。酸基とは、解離性プロトンをもつ基で

ある。具体的には、例えばスルホ基、カルボキシ基、スルファト基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、スルホンアミド基、スルファモイル基、ホスファト基（ $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ）、ホスホノ基（ $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ）、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらの pK_a と周りの pH によっては、プロトンが解離する基が挙げられる。例えば pH 5～11 の間で 90% 以上解離することが可能なプロトン解離性酸性基が好ましい。さらに好ましくはスルホ基、カルボキシ基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基、ホスファト基、ホスホノ基であり、さらに好ましくはカルボキシ基、ホスファト基、ホスホノ基であり、さらに好ましくはホスファト基、ホスホノ基であり、最も好ましくはホスホノ基である。

10

具体的には、好ましくはアラルキル基（例えば、ベンジル、2-フェニルエチル、2-（4-ビフェニル）エチル、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェネチル、4-ホスホベンジル、4-カルボキシベンジル）、不飽和炭化水素基（例えば、アリル基、ビニル基、すなわち、ここでは置換アルキル基にアルケニル基、アルキニル基も含まれることとする。）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル）、ホスファトアルキル基（例えば、ホスファトメチル、2-ホスファトエチル、3-ホスファトプロピル、4-ホスファトブチル）、ホスホノアルキル基（例えば、ホスホノメチル、2-ホスホノエチル、3-ホスホノプロピル、4-ホスホノブチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば、2-フェノキシエチル、2-（4-ビフェニロキシ）エチル、2-（1-ナフトキシ）エチル、2-（4-スルホフェノキシ）エチル、2-（2-ホスホフェノキシ）エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えば、エトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば、3-フェノキシカルボニルプロピル、3-スルホフェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば、2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば、2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば、2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えば、N, N-ジメチルスルファモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル、3-フェニル-3-スルホプロピル、4-フェニル-4-スルホブチル、3-（2-ピリジル）-3-スルホプロピル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば、2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、2-（2-ピリジル）エチル、テトラヒドロフルフリル、3-ピリジニオプロピル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えば、メタンスルホニルカルバモイルメチル基）、アシルカルバモイルアルキル基（例えば、アセチルカルバモイルメチル基）、アシルスルファモイルアルキル基（例えば、アセチルスルファモイルメチル基）、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基（例えば、メタンスルフォニルスルファモイルメチル基）、アンモニオアルキル基（例えば、3-（トリメチルアンモニオ）プロピル、3-アンモニオプロピル）、アミノアルキル基（例えば、3-アミノプロピル、3-（ジメチルアミノ）プロピル、4-（メチルアミノ）ブチル 9、グアニジノアルキル基（例えば、4-グアニジノブチル）}、

20

30

40

【0085】

好ましくは炭素数 6 から 20、さらに好ましくは炭素数 6 から 10、特に好ましくは炭素数 6 から 8 の、置換または無置換アリール基（置換アリール基としては例えば、置換基の例として挙げた前述の W が置換したアリール基が挙げられる。特に、酸基を持つアリール基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシ基、ホスファト基、ホスホノ基が置換し

50

たアリール基であり、特に好ましくはホスファト基、ホスホノ基が置換したアリール基であり、最も好ましくはホスホノ基が置換したアリール基である。具体的にはフェニル、1-ナフチル、p-メトキシフェニル、p-メチルフェニル、p-クロロフェニル、ビフェニル、4-スルホフェニル、4-スルホナフチル、4-カルボキシフェニル、4-ホスファトシフェニル、4-ホスホノフェニルなどが挙げられる。）、好ましくは炭素数1から20、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数4から8の、置換または無置換複素環基（置換複素環基としては置換基の例として挙げた前述のWが置換した複素環基が挙げられる。特に、酸基を持つ複素環基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基、ホスファト基、ホスホノ基が置換した複素環基であり、特に好ましくはホスファト基、ホスホノ基が置換した複素環基であり、最も好ましくはホスホノ基が置換した複素環基である。具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-（1, 3, 5-トリアゾリル）、3-（1, 2, 4-トリアゾリル）、5-テトラゾリル、5-メチル-2-チエニル、4-メトキシ-2-ピリジル、4-スルホ-2-ピリジル、4-カルボキシ-2-ピリジル、4-ホスファト-2-ピリジル、4-ホスホノ-2-ピリジルなどが挙げられる。）が挙げられる。

10

また、他のR、 $V_1 \sim V_{24}$ 、及び $L_1 \sim L_6$ と結合していても良い。

【0086】

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、及び L_6 は、それぞれ独立にメチン基、又は窒素原子を表すが、好ましくはメチン基である。 $L_1 \sim L_6$ で表されるメチン基は置換基を有していても良く、置換基としては前述のWが挙げられる。例えば置換又は無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、特に好ましくは炭素数1から5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル、2-ホスファトエチル、2-ホスホノエチル）、置換または無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、更に好ましくは炭素数6から10のアリール基（例えば、フェニル、o-カルボキシフェニル、o-ホスファトフェニル、o-ホスホノフェニル）、置換または無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、更に好ましくは炭素数6から10の複素環基（例えば、N、N-ジメチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、沃素、フッ素）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、更に好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えば、メチルアミノ、N、N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、p-メチルフェニルチオ）などが挙げられる。また他のメチン基と結合して、環を形成していても良く、もしくは $V_1 \sim V_{24}$ 、及び $R_1 \sim R_6$ と結合していても良い。

20

30

【0087】

n_1 、 n_2 、及び n_3 はそれぞれ独立に0、1、又は2を表し、好ましくは0、1であり、さらに好ましくは0である。 $n_1 \sim n_3$ が2以上の時、メチン基、又は窒素原子が繰り返されるが同一である必要はない。

40

【0088】

M_1 、 M_2 、及び M_3 は化合物のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H^+)、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アリカリ土類金属イオン（例えば、カルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムイオン）などの有

50

機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであっても良く、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば、1, 3-ベンゼンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- 、 $\text{P}(=\text{O})(-\text{O}^-)_2$ は、対イオンとして水素イオンを持つときは CO_2H 、 SO_3H 、 $\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ と表記することも可能である。

10

m_1 、 m_2 、及び m_3 は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、好ましくは0～4の数であり、さらに好ましくは0～2の数であり、分子内で塩を形成する場合には0である。

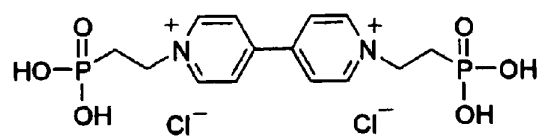
【0089】

以下にビオローゲン系色素の化合物を具体例として示すが、これらに限定されるものではない。

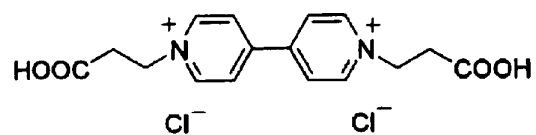
【0090】

【化 7】

V-1

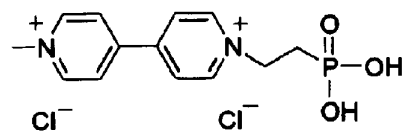


V-2

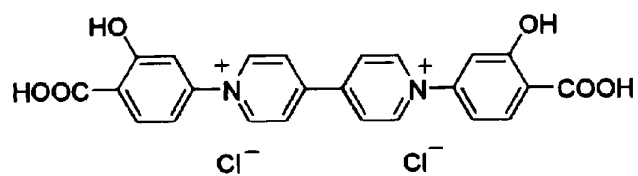


10

V-3

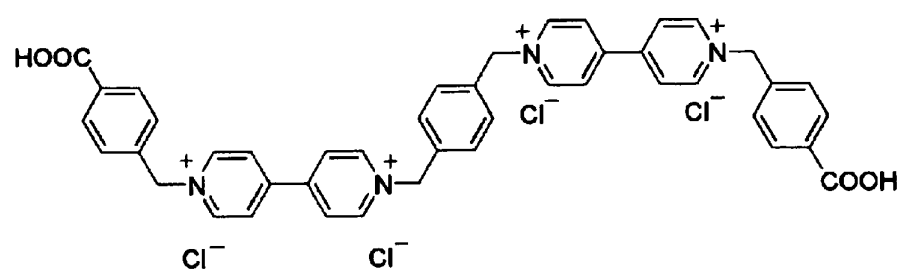


V-4

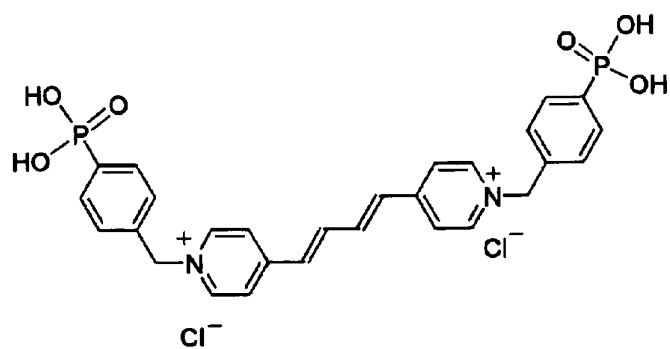


20

V-5



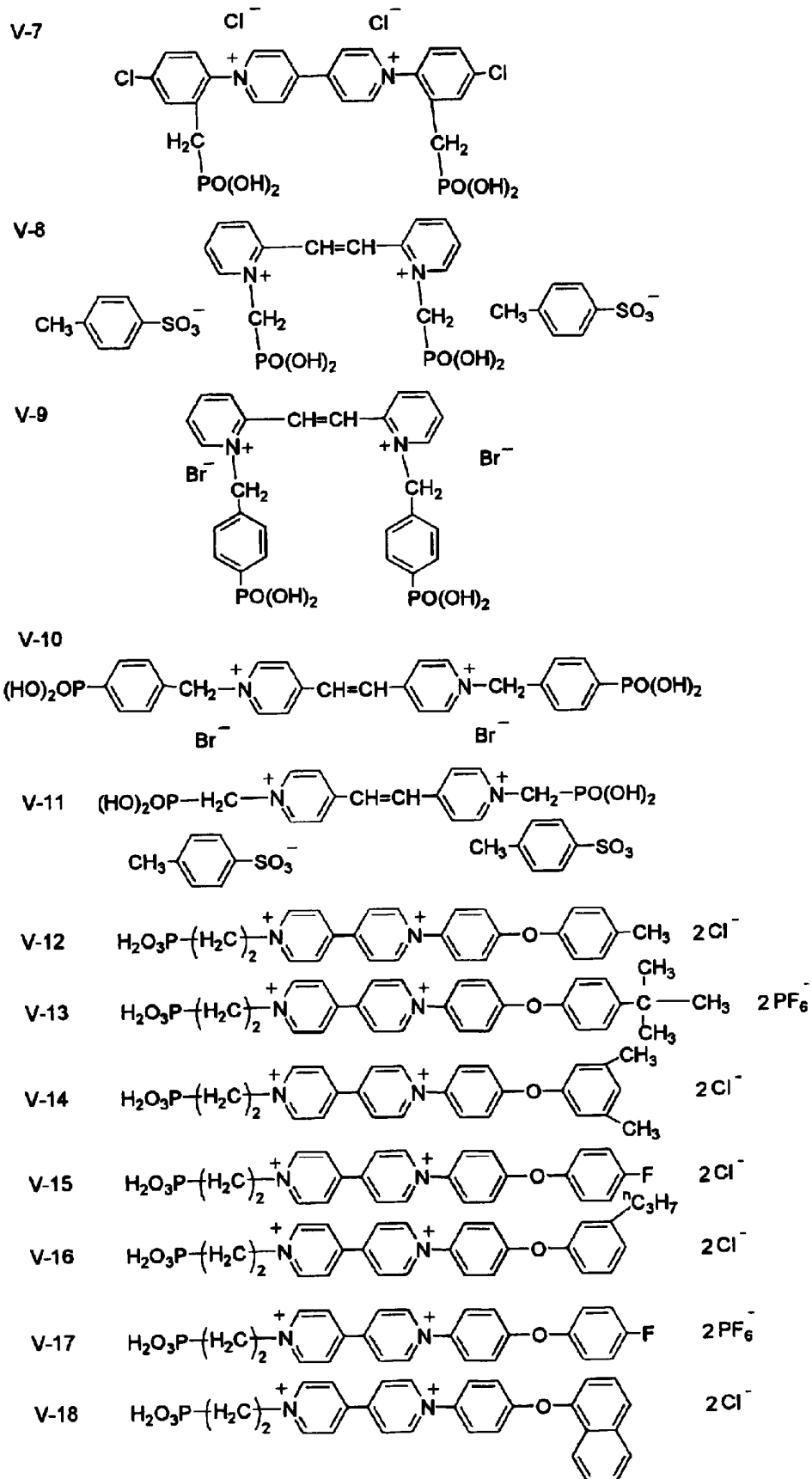
V-6



30

【 0 0 9 1 】

【化 8】



【0092】

また、国際公開第04/067673号パンフレットのクレーム4の化合物(1)～(33)が好ましい色素の化合物の具体例である。前記ビオローゲン系色素がエレクトロクロミック材料として、好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

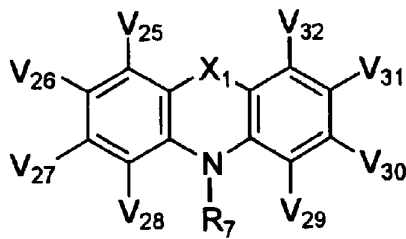
【0093】

フェノチアジン系色素とは、下記一般式(6)

【0094】

【化9】

(6)



10

【0095】

に示す構造に代表される化合物である。

一般式(6)中、 V_{25} 、 V_{26} 、 V_{27} 、 V_{28} 、 V_{29} 、 V_{30} 、 V_{31} 及び V_{32} はそれぞれ独立に水素原子、又は一価の置換基を表し、 V 同士が互いに結合していても、環を形成していても良い。また、他の R_7 と結合していても良い。

一価の置換基としては、前述の W が挙げられる。

【0096】

R_7 は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基であり、好ましくはアルキル基、アリール基、及び複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、及びアリール基であり、特に好ましくはアルキル基である。 R_7 として表されるアルキル基、アリール基、及び複素環基として、具体的には、例えば、好ましくは炭素原子1から18、さらに好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、好ましくは炭素原子1から18、さらに好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基〔例えば置換基として前述の W が置換したアルキル基が挙げられる。特に、酸基を持つアルキル基が好ましい。酸基については、前記の R_1 等の「酸基をもつアルキル基」で説明したと同じ意味で用いており、具体例及び好ましい例も同じである。

20

30

【0097】

具体的には、好ましくはアラルキル基(例えばベンジル、2-フェニルエチル、2-(4-ビフェニル)エチル、2-スルホベンジル、4-スルホベンジル、4-スルホフェニルエチル、4-ホスホベンジル、4-カルボキシベンジル)、不飽和炭化水素基(例えばアリル基、ビニル基、すなわち、ここでは置換アルキル基にアルケニル基、アルキニル基も含まれることとする。)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル)、カルボキシアルキル基(例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル)、ホスファートアルキル基(例えば、ホスファートメチル、2-ホスファートエチル、3-ホスファートプロピル、4-ホスファートブチル)、ホスホノアルキル基(例えば、ホスホノメチル、2-ホスホノエチル、3-ホスホノプロピル、4-ホスホノブチル)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル)、アリーロキシアルキル基(例えば、2-フェノキシエチル、2-(4-ビフェニロキシ)エチル、2-(1-ナフトキシ)エチル、2-(4-スルホフェノキシ)エチル、2-(2-ホスホフェノキシ)エチル)、アルコキシカルボニルアルキル基(例えば、エトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル)、アリーロキシカルボニルアルキル基(例えば、3-フェノキシカルボニルプロピル、3-スルホフェノキシカルボニルプロピル)、アシルオキシアルキル基(例えば、2-アセチルオキシエチル)、アシルアルキル基(例えば、2-アセチルエチル)、カルバモイルアルキル基(例えば、2-モルホリノカルボニルエチル)、スルファモイルアルキル基(例えば、 N 、 N -ジメチルスルファモイルメチル)、スルホ

40

50

アルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル、3-フェニル-3-スルホプロピル、4-フェニル-4-スルホブチル、3-(2-ピリジル)-3-スルホプロピル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば、2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、2-(2-ピリジル)エチル、テトラヒドロフルフリル、3-ピリジニオプロピル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えば、メタンスルホニルカルバモイルメチル基）、アシルカルバモイルアルキル基（例えば、アセチルカルバモイルメチル基）、アシルスルファモイルアルキル基（例えば、アセチルスルファモイルメチル基）、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基（例えば、メタンスルフォニルスルファモイルメチル基）、アンモニオアルキル基（例えば、3-(トリメチルアンモニオ)プロピル、3-アンモニオプロピル）、アミノアルキル基（例えば、3-アミノプロピル、3-(ジメチルアミノ)プロピル、4-(メチルアミノ)ブチル、グアニジノアルキル基（例えば、4-グアニジノブチル））、好ましくは炭素数6から20、さらに好ましくは炭素数6から10、特に好ましくは炭素数6から8の、置換または無置換アリール基（置換アリール基としては例えば、置換基の例として挙げた前述のWが置換したアリール基が挙げられる。特に、酸基を持つアリール基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基、ホスファト基、ホスホノ基が置換したアリール基であり、特に好ましくはホスファト基、ホスホノ基が置換したアリール基であり、最も好ましくはホスホノ基が置換したアリール基である。具体的にはフェニル、1-ナフチル、p-メトキシフェニル、p-メチルフェニル、p-クロロフェニル、ビフェニル、4-スルホフェニル、4-スルホナフチル、4-カルボキシフェニル、4-ホスファトシフェニル、4-ホスホフェニルなどが挙げられる。）、好ましくは炭素数1から20、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数4から8の、置換または無置換複素環基（置換複素環基としては置換基の例として挙げた前述のWが置換した複素環基が挙げられる。特に、酸基を持つ複素環基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基、ホスファト基、ホスホノ基が置換した複素環基であり、特に好ましくはホスファト基、ホスホノ基が置換した複素環基であり、最も好ましくはホスホノ基が置換した複素環基である。具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1, 3, 5-トリアゾリル)、3-(1, 2, 4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル、5-メチル-2-チエニル、4-メトキシ-2-ピリジル、4-スルホ-2-ピリジル、4-カルボキシ-2-ピリジル、4-ホスファト-2-ピリジル、4-ホスホノ-2-ピリジルなどが挙げられる。）、が挙げられる。

また、 $V_{25} \sim V_{32}$ と結合していても良い。

【0098】

X_1 は硫黄原子、酸素原子、窒素原子($N-R_a$)、炭素原子($C V_a V_b$)、又はセレン原子を表わし、好ましくは硫黄原子である。なお、 R_a は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表わし、前述の $R_1 \sim R_7$ と同様なものが挙げられ、同様のものが好ましい。 V_a 及び V_b は、水素原子、又は一価の置換基を表わし、前述の $V_1 \sim V_{32}$ 、 $R_1 \sim R_7$ と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

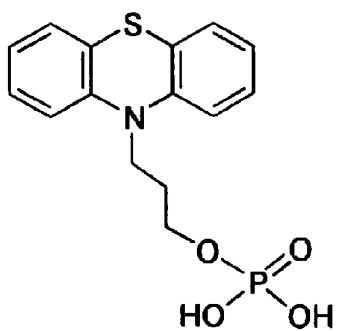
【0099】

以下にフェノチアジン系色素の化合物を具体例として挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

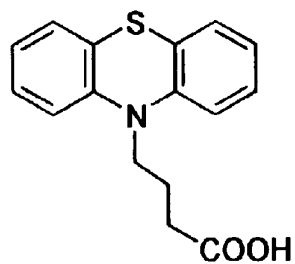
【0100】

【化 1 0】

P-1



P-2



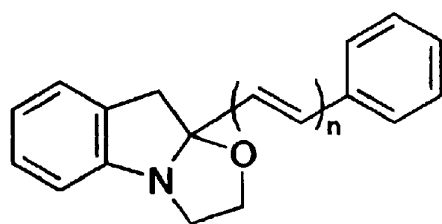
10

【0 1 0 1】

スチリル系色素とは、下記式 (7)

【0 1 0 2】

【化 1 1】



(7)

20

【0 1 0 3】

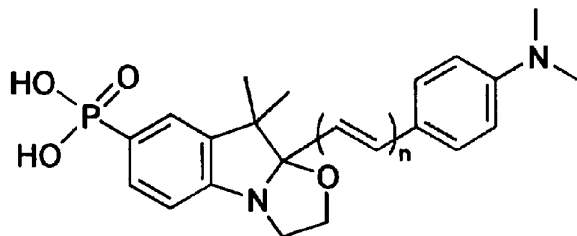
に示す基本骨格を持つ化合物である。式中、nは1～5である。この化合物は式中の任意の場所に任意の置換基を有して良く、特にカルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の吸着性の置換基を有することは好ましい。以下に示す化合物を具体例として挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 0 4】

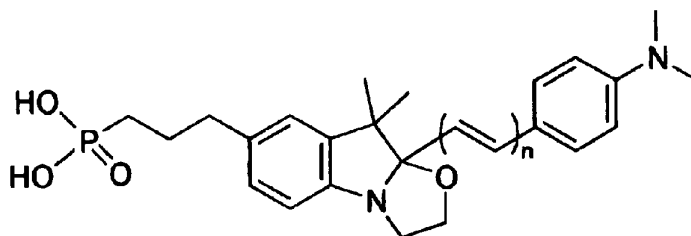
30

【化 1 2】

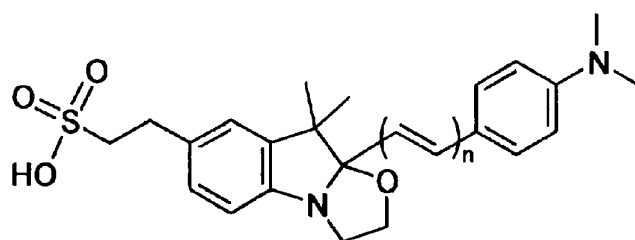
S-1



S-2



S-3



【0105】

こうしたエレクトロクロミック材料のうち、有機化合物は、その置換基を変えることにより、吸収波長をコントロールすることができる。また、光学濃度を変化させるエレクトロクロミック材料を2種以上使い、エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）が異なる波長の光学濃度を変化させることを可能とするのも好ましい。

【0106】

本発明の光学デバイスを撮影（好ましくはカメラ）ユニットなどの調光デバイスとして応用する場合、光学光を均一に吸収するニュートラルグレーに近い吸収特性を有することが好ましく、エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）は可視光、好ましくは複数の異なる波長の可視光、より好ましくは青色光、緑色光および赤色光を吸収することが好ましく、解決手段（10）及び／又は（11）光学濃度の平均値の値を満足することが好ましい。前記解決手段（10）及び／又は（11）は、電子授受可能で電子授受の結果として波長400nm～700nmの範囲の分光スペクトルが変化する単独の材料、または複数の材料の組み合わせにより実現させることができる。単独で用いる材料はビオローゲン系色素が好ましく、2種以上の好ましい組み合わせは、ビオローゲン系色素－フェノチアジン系色素、ビオローゲン系色素－フェロセン系色素、フタロシアニン系色素－ブルシアンプルー、ビオローゲン系色素－酸化ニッケル、ビオローゲン系色素－酸化イリジウム、酸化タングステン－フェノチアジン系色素、ビオローゲン系色素－フェノチアジン系色素－スチリル系色素、ビオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種）－フェノチアジン系色素、ビオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種）－スチリル系色素、ビオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種）－酸化ニッケルなどである。

【0107】

電荷輸送材料とは、イオン伝導性及び／または電子伝導性によって電荷輸送の機能を有する材料である。電荷輸送材料は、例えば以下の4種類を挙げることができる。〔1〕液体電解質（すなわち電解液）（例えば、「化学総説 新型電池の材料化学」日本化学会編No49, P109（2001）の表1参照）、〔2〕ポリマー電解質（例えば、「化学総説 新型電池の材料化学」日本化学会編No49, P118（2001）の図8参照）、〔3〕固体電解質（例えば、「化学総説 新型電池の材料化学」日本化学会編No49

10

20

30

40

50

、P123(2001)参照)、[4]常温熔融塩(例えば、「化学総説 新型電池の材料化学」日本化学会編No49、P129(2001)参照)。エレクトロクロミック素子の応答性は電荷輸送材料のイオン伝導性依存するため、応答性を重視する場合、高いイオン伝導性を有する[1]液体電解質が電荷輸送材料に好ましい。ただし、液漏れ、蒸発による液の損失等を対策することが実用上課題となる。

【0108】

また、これらのエレクトロクロミック材料の電気化学反応を促進するために、補助化合物がエレクトロクロミック素子(光学濃度変化要素)内に存在しても良い。補助化合物は、酸化還元されても良いし、されなくても良い。補助化合物は酸化還元によって $\lambda = 400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光学濃度が変化しないものでも良いし、変化するものでも良い。補助化合物はエレクトロクロミック材料と同じ様に金属酸化物上に存在しても良いし、電解液中に溶解していても、あるいは電気伝導層上に単独で層を形成していても良い。前記補助化合物が、エレクトロクロミック素子のアノード上に、電子授受可能で電子授受の結果として波長 $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ での分光吸収スペクトルが実質的に変化しない材料であることが好ましい。

10

【0109】

エレクトロクロミック素子(光学濃度変化要素)の電荷輸送材料が電解液の場合、該電解液は、溶媒と支持電解質とを含み、補助化合物が存在してもよい。支持電解質は荷電の授受により、それ自身は決して電気化学反応を起さず、導電性を高める役目を担う。溶媒としては極性を有するものが好ましく、具体的には例えば、水、メタノール、エタノールなどのアルコール、酢酸などのカルボン酸、アセトニトリル、プロピオンニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、プロピレンカルボネート、エチレンカルボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ピリジン、ヘキサメチレン酸トリアミド、ポリエチレングリコールの中から選ばれた、単独または2種類以上からなる混合物等が挙げられる。

20

【0110】

支持電解質は溶媒中でイオンとして荷電のキャリアーとして働くもので、イオン化し易いアニオンとカチオンで組み合わされた塩である。カチオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ を代表とする金属イオン及びテトラブチルアンモニウムイオンを代表とする4級アンモニウムイオンが挙げられる。またアニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- を代表とするハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、トシラートイオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン等が挙げられる。その他の電解質として、 LiCl/KCl を代表とする熔融塩系、イオン伝導体、超イオン伝導体を代表とする固体電解質系、イオン交換膜のような膜状のイオン導電性物質を代表とする固体高分子電解質系が挙げられる。

30

【0111】

本発明の光学デバイスとしては、エレクトロクロミック素子(光学濃度変化要素)の材料を適切に組み合わせる、すなわち支持体、電気伝導層、エレクトロクロミック材料の種類を最適化する、また多孔質材料の種類や粒子サイズを最適化することによって、消色状態での $\lambda = 400\text{ nm}$ の光学濃度を0.2以下(好ましくは0.125以下)に抑えることが好ましい。また同様にして、消色状態での $\lambda = 400\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の光学濃度の平均値、消色状態での $\lambda = 500\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ の光学濃度の平均値および消色状態での $\lambda = 600\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光学濃度の平均値をすべて0.1以下にすることが好ましい。一方で電磁波照射に対して応答した発色状態においての $\lambda = 400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光学濃度の平均値が0.5以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましく、0.95以上であることが特に好ましい。

40

【0112】

本発明の光学デバイスにおいて、エレクトロクロミック素子(光学濃度変化要素)と起

50

電力発生要素の接続に当たっては直接接続しても良いし、増幅用、保護用などの機能を持った回路を介しても良い。また、エレクトロクロミック素子（光学濃度変化要素）と並列に接続した抵抗を有し、光遮断時の印加電圧の解消を促進するような回路構成となることが好ましい。

【0113】

本発明の光学デバイスは、車両用窓材料、表示装置、カメラ関連光学デバイスなどいずれにも適応できる。本発明の光学デバイスの有効性を発揮できる一応用例がカメラ関連光学デバイスである。大版・中版のカメラ、一眼レフカメラ、コンパクトカメラ、レンズ付きフィルム、デジタルカメラ、放送用カメラ、映画用フィルムカメラ、映画用デジタルカメラ、携帯電話向け撮影（好ましくはカメラ）ユニット、8mmムービーカメラなどいずれの撮影（好ましくはカメラ）ユニット対しても有効である。特に特徴を発揮できる応用先として、レンズ付きフィルムに代表される複雑な制御機構を必要としない簡易な撮影システムがある。特徴を発揮できる別の例として、CCDあるいはCMOSを撮像素子とするデジタルカメラがあり、撮像素子のダイナミックレンジの狭さを補うことができる。

10

【0114】

本発明の光学デバイスを撮影ユニットに搭載する場合、エレクトロクロミック素子が撮影レンズの光軸上に設置されることが好ましい。

また、エレクトロクロミック素子の発色状態の色相は、撮影ユニットに含まれる撮影記録媒体の色相に近いことが好ましい。ここで言う撮影記録媒体とは、撮影ユニットがレンズ付きフィルムであれば搭載しているカラーネガフィルム、電子スチルカメラであれば該電子スチルカメラのCCDまたはCMOS、カメラ付き携帯電話であれば該カメラのCCDのことを指す。エレクトロクロミック素子の発色状態の色相と撮影ユニットに含まれる撮影記録媒体との色相とは分光感度の重なりが大きい程好ましい。つまり、本発明で言う「ニュートラルグレー」とは、エレクトロクロミック素子の発色状態の分光吸収スペクトルが波長400～700nm全域に渡って均一（均一とは、波長400～700nmでの光学濃度の平均値と各波長での光学濃度の差が小さいことを意味し、例えば、光学濃度の差が0.1の場合を指す）である場合だけでなく、該素子の発色状態の色相が撮影ユニットの記録媒体の色相と重なりが大きく、撮影ユニットにとって実質「ニュートラルグレー」となっている場合をも含む。

20

【0115】

[実施例]

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、勿論、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0116】

平均直径5nmの酸化錫の水分散液にポリエチレングリコール（分子量20,000）を加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、反射防止膜が付与されているITO導電ガラス（厚さ0.7mm）を用いた。この透明導電性ガラスのITO膜上に塗布液を均一に塗布した。塗布後、450℃まで100分かけて昇温し、450℃で30分間焼成して高分子を除去した。酸化錫の合計塗布量が7g/m²となるまで塗布、焼成を繰り返し、均一な膜厚の酸化錫ナノ多孔質電極を得た。上記手法に従って作製した電極はおおよそ400の表面粗さ係数を持っていた。

40

【0117】

下記に示した化合物No1～No4の化合物の0.04mol/L水溶液をそれぞれ調液した。この溶液中に、上記で作製した酸化錫ナノ多孔質を、40℃下で、振とうさせながら、3時間浸漬し、化合物No1～No4がそれぞれ吸着した酸化錫ナノ多孔質基板No1～No4を得た。

【0118】

溶媒がγ-ブチロラクトンで過塩素酸リチウム0.2mol/Lを溶解した電解質溶液を調液した。この溶液に、化合物を担持した導電性ガラス付きナノ多孔質酸化錫ガラスを

50

一部分浸漬し、MS測定を行った。表1に、ブランク（比較例）に対して、各実施例のフラットバンド電位の卑への変化分、電荷、エネルギーレベルを併記する。

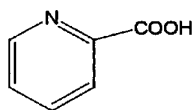
【0119】

【表1】

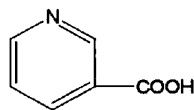
試料No	化合物	フラットバンド 電位の卑への 変化分	電荷	エネルギーレベル
比較例	なし	0		
実施例101	No. 1	0.55	-0.73	-10.83
実施例102	No. 2	0.50	-0.73	-10.85
実施例103	No. 3	0.15	-0.67	-10.74
実施例104	No. 4	0.50	-0.74	-9.36

【0120】

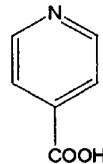
【化13】



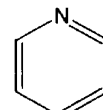
化合物No. 1



化合物No. 2



化合物No. 3



化合物No. 4

【0121】

よって、孤立電子対を有する化合物を半導体表面に吸着させることによって、フラットバンド電位が卑となることが明らかである。

化合物No. 1は、特に効果が大きい。N原子と同じ側に吸着基（カルボン酸）を有するためと考えられる。

化合物No. 3は、効果は十分見られるものの、No. 1に比べて効果が小さい。N原子とは反対側に吸着（カルボン酸）を有するためと考えられる。

化合物No. 4のように、N原子とは別に吸着基を持たない化合物であっても、化合物No. 1に及ばないものの大きな効果を有する。

【実施例2】

【0122】

本発明のエレクトロクロミック素子の試料202（本発明）、及び試料201（比較例）の作製法について説明する。

【0123】

（1）試料201（比較例）の作製

試料201（比較例）は、(i)カソード用酸化錫ナノ粒子の塗布、(ii)アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布、(iii)エレクトロクロミック色素の吸着、(iv)エレクトロクロミック素子の組み立て、の順に作製した。

【0124】

（i）カソード用酸化錫ナノ粒子の塗布

直径約40nmの酸化錫の水分散液にポリエチレングリコール（分子量20,000）を加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、裏面に反射防止膜が付与されているITO導電ガラス（厚さ0.7mm）を用いた。この透明導電性ガラス基板のITO膜上に酸化錫が9g/m²となる様に、塗布液を均一に塗布した。塗布後、450℃で30分間、塗布済みのガラス基板を焼成し酸化錫ナノ多孔質電極を作製した。上記手法に従って作製した電極はおよそ400の表面粗さ係数を持っていた。

【0125】

（ii）アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布

平均直径5nmの酸化錫の水分散液にポリエチレングリコール（分子量20,000）

10

20

30

40

50

を加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、反射防止膜が付与されているITO導電ガラス（厚さ0.7mm）を用いた。この透明導電性ガラスのITO膜上に塗布液を均一に塗布した。塗布後、450℃まで100分かけて昇温し、450℃で30分間焼成して高分子を除去した。酸化錫の合計塗布量が 7 g/m^2 となるまで塗布、焼成を繰り返し、均一な膜厚の酸化錫ナノ多孔質電極を得た。上記手法に従って作製した電極はおよそ400の表面粗さ係数を持っていた。

【0126】

(iii)エレクトロクロミック色素の吸着

エレクトロクロミック色素にはクロミック色素V-1およびP-1を用いた。クロミック色素V-1は還元されて発色し、クロミック色素P-1は酸化されて発色する性質を有する。V-1を水に、P-1をクロロホルムに、それぞれ、濃度が 0.15 mol/l になるように溶解し、V-1溶液には(i)で作製したカソード用酸化錫ナノ多孔質電極を、P-1溶液には(ii)で作製したアノード用酸化錫ナノ多孔質電極を浸漬して各色素をナノ多孔質基板に吸着させた。色素吸着後、ガラスを各々の溶媒で洗浄し、さらに真空乾燥した。このようにして、色素が吸着したナノ多孔質材料を得た。

10

【0127】

(iv)エレクトロクロミック素子の組み立て

(iii)で得られたV-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質基板およびP-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質基板とを用いて、各々のナノ多孔質材料部分が対向するよう組み立てた（図1）。組み立てたエレクトロクロミック素子の隙間に、 0.2 mol/L の過塩素酸リチウムが溶解したγ-ブチロラクトン溶液である電解液を満たし、封止した。なお、電解液は脱水、脱気したものを用いた。このようにして作製したエレクトロクロミック素子試料201（比較例）V-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質材料電極を一極に、P-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質電極を+極に接続することで発色し、両電極を短絡することで消色した。

20

【0128】

(2) 試料202（本発明）の作製

試料202（本発明）は、試料201（比較例）と同様に作製した。なお、(iii)エレクトロクロミック色素の吸着工程が(iii)エレクトロクロミック色素および化合物No. 1の吸着工程となる点で試料201（比較例）と異なり、その他は同様に行った。

30

【0129】

(iii)エレクトロクロミック色素および化合物No. 1の吸着

エレクトロクロミック色素にはクロミック色素V-1およびP-1を用いた。クロミック色素V-1は還元されて発色し、クロミック色素P-1は酸化されて発色する性質を有する。(I)で作製したカソード用酸化錫ナノ多孔質電極を、V-1と化合物No. 1の混合溶液（各濃度 0.15 mol/L ）に浸漬し、ナノ多孔質電極にV-1および化合物No. 1を吸着させた。(II)で作製したアノード用酸化錫ナノ多孔質電極を、P-1のクロロホルム溶液（濃度 0.15 mol/L ）に浸漬し、ナノ多孔質電極にP-1を吸着させた。このようにして、色素および化合物が吸着したナノ多孔質電極を得た。

40

【0130】

(iv)エレクトロクロミック素子の組み立て

(iii)で得られたV-1および化合物No. 1が吸着した酸化錫ナノ多孔質基板およびP-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質基板とを用いて、各々のナノ多孔質材料部分が対向するよう組み立てた（図1）。組み立てたエレクトロクロミック素子の隙間に、 0.2 mol/L の過塩素酸リチウムが溶解したγ-ブチロラクトン溶液である電解液を満たし、封止した。なお、電解液は脱水、脱気したものを用いた。このようにして作製したエレクトロクロミック素子試料202（本発明）V-1および化合物No. 1が吸着した酸化錫ナノ多孔質材料電極を一極に、P-1が吸着した酸化錫ナノ多孔質電極を+極に接続することで発色し、両電極を短絡することで消色した。

【0131】

50

試料 201（比較例）、試料 202（本発明）の消色状態の光学濃度、及び発色した Δ 光学濃度（＝発色状態の光学濃度－消色状態の発色濃度）を表 2 に示す。なお、エレクトロクロミック素子を調光フィルターとして用いる場合、消色状態の光学濃度は低いほど好ましく、発色した Δ 光学濃度は高いほど好ましい。

【0132】

【表 2】

	消色状態の光学濃度	発色した Δ 光学濃度
試料 201（比較例）	0.05	0.5
試料 202（本発明）	0.05	0.92

10

【0133】

表 2 から分かるように、試料 202（本発明）は、試料 201（比較例）よりも、発色した Δ 光学濃度が高く優れた性能を示した。

【実施例 3】

【0134】

本発明のエレクトロクロミック素子試料 202 をレンズ付きフィルムユニットに搭載した実施例を示す。

【0135】

本実施の形態のレンズ付きフィルムユニットは、図 2 および図 3 に示されるように、（
1）調光フィルター 23（エレクトロクロミック素子）、（2）フォトランジスタ 13（電磁波センサー）を搭載したものである。フォトランジスタ 13 をユニット外部に設けることで、外部光の照度に応じた起電力を発生させ、その起電力により発色した調光フィルター 23 にて、カラーネガフィルム 16 に到達する光量を調節することができる。

20

【0136】

（1）エレクトロクロミック素子試料 202

実施例 2 で作製したエレクトロクロミック素子試料 202 を用いた。

【0137】

（2）エレクトロクロミック素子の回路

電磁波センサーとしてフォトランジスタ（シャープ社製 PT380）を用い、起電力発生要素としてレンズ付きフィルムのストロボ用乾電池（単 3：1.5V）を用いた。更に、エレクトロクロミック素子 202 と並列に抵抗（1k Ω ）を接続した（図 4 の回路例の概略図を参照）。

30

【0138】

上記の（1）調光フィルターと（2）フォトランジスタを用い、下記表 5 に示す構成のレンズ付きフィルムユニットを作製した。使用したフィルムの ISO 感度は 1600、絞りは F8、シャッター速度は 1/85" である。この条件で構成される撮影システムを用いた場合、EV = 8.4 の条件で写真を撮影した際に最適の濃度のネガが得られる。

【0139】

【表 3】

40

試料 No	フォトランジスタ	エレクトロクロミック素子
501（比較例）	なし	なし
502（本発明）	あり	試料 202

【0140】

試料 502 の太陽光の強度に対する光学濃度の応答特性を図 5 に示す。ここに示した光学濃度は $\lambda = 400\text{nm} \sim 700\text{nm}$ の平均値である。表 4 にはそれぞれの光学濃度が、一般に撮影システムで用いられる“絞り”にして何絞り分に相当するかを併記した。なお、絞りを +1 するということは透過光量を半分にするを意味し、光学濃度でいうと 0

50

． 3 の上昇に相当する。図 5 に示すように、この光学デバイスの絞りは光遮断時には + 0 . 2 で、そこに $EV = 11.5$ の光を照射することで + 2 . 9 まで、 $EV = 12.0$ 以上の光を照射することで + 3 . 2 まで絞りが増加した。変化の応答時間は 10 秒であった。なお、 EV とは明るさを示す値であり、照度の実用単位 lux を用いて示した明るさ L から、下記数式 (2) により、算出される値である。

数式 (2) : $EV = \log_2 (L / 2.4)$

【0141】

先ほど示した絞りとの関係で述べると、ある光学デバイスの絞りを + 1 することはその光学デバイスを通して受取る光の明るさの EV 値が 1 減少することに相当する。

【0142】

上記 501 (比較例)、502 (本発明) のユニットを使用して、 $EV = 6.4$ (暗い室内に相当) ~ 15.4 (真夏の晴天時に相当) の範囲の明るさの場面で撮影を行い、富士写真フィルム CN-16 現像処理を 3 分 15 秒間行った。その結果得られたネガの露出レベルの比較を表 4 に示す。なお、露出レベルとは処理後のネガの濃度の適正さを評価したもので、最適なネガの濃度を 0 とおいた。前述の様に今回用いた撮影システムの場合、 $EV = 8.4$ の条件で写真を撮った際に最適の濃度のネガが得られる、すなわち露出レベル = 0 となる。露出レベル + 1 とは、適正なグレー濃度から 1 絞り分濃い (= 光学濃度で言うと 0.3 高い) ことを、露出レベル - 1 とは、適正なグレー濃度から 1 絞り分薄い (= 光学濃度で言うと 0.3 低い) ことを意味する。

【0143】

【表 4】

撮影条件 試料 No	EV=6.4	EV=7.4	EV=8.4	EV=9.4	EV=10.4	EV=11.4	EV=12.4	EV=13.4	EV=14.4	EV=15.4
501 (比較例)	-2.0	-1.0	0	+1.0	+2.0	+3.0	+4.0	+5.0	+6.0	+7.0
502 (本発明)	-2.2	-1.2	-0.2	+0.8	+1.8	+0.4	+0.9	+1.9	+2.9	+3.9

【0144】

ここで得られたネガを元にプリントを行う事を想定した場合、ある程度の露出レベルのずれは補正可能となる。具体的には - 1 ~ + 4 までの範囲の露出レベルのネガならば、プリント時に補正可能であり、「撮影に成功した写真」を得ることができる。露出レベルが先程の範囲内にない場合にはプリント時での補正が追いつかず、「失敗写真」となってしまう。上記の条件で撮影したネガからプリントした場合に得られた写真が成功しているか失敗しているかを表 5 に示した。○が成功で×が失敗である。

【0145】

【表 5】

撮影条件 試料 No	EV=6.4	EV=7.4	EV=8.4	EV=9.4	EV=10.4	EV=11.4	EV=12.4	EV=13.4	EV=14.4	EV=15.4
501 (比較例)	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×
502 (本発明)	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○

【0146】

表 5 から、以下のことが分かる。調光システムを持つ本発明 502 は、調光システムを持たない比較例 501 と比して、照度の低い条件 (EV 値が小さい条件) での撮影可能領域がやや狭まっているものの照度の高い条件 (EV 値が大きい条件) での撮影可能領域が大幅に広がった。つまり、総合してより広い撮影領域を持つカメラシステムが実現されている。

【実施例 4】

【0147】

本実施例は実施例 3 において、レンズ付きフィルムの搭載したネガフィルムを ISO 感度 1600 だったものを、ISO 感度 100、400、1600、3200 と変更した実施例である。各 ISO 感度のネガフィルムを用いて撮影したときの結果を表 6 に示す。なお、撮影した写真の成功度に応じて、成功した順に◎、○、△、×と記した。

【0148】

【表 6】

試料 No	ISO 感度	調光フィルター有無	撮影した場所	
			暗い室内	明るい屋外
601 (比較例)	100	無	×	○
602 (比較例)	400	無	△	○
603 (比較例)	1600	無	○	△
604 (比較例)	3200	無	◎	×
605 (本発明)	100	有	×	○
606 (本発明)	400	有	△	○
607 (本発明)	1600	有	○	○
608 (本発明)	3200	有	◎	○

【0149】

表 6 から、以下のことが分かる。調光システムを持つ本発明の試料 605～608 の中でも、試料 608 が特に広い撮影領域を有するカメラシステムを実現している。本発明の調光フィルターは、感度の高いネガフィルムと組み合わせたときに最も有効に機能したことが分かった。

【実施例 5】

【0150】

本実施例は、特開 2003-344914 号公報に記載のレンズ付きフィルムに、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 3 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を発揮した。

【実施例 6】

【0151】

本実施例は、電子スチルカメラに調光フィルターを装備した実施例である。本発明の電子スチルカメラは、図 6 に示したようにレンズと CCD の間に実施例 3 で作製したエレクトロクロミック素子 501 を調光フィルターとして搭載し、更に図 7 に示したように外装部に実施例 3 と同じフォトランジスタを設置し電子スチルカメラに内蔵された電池を電源として調光フィルターを制御するように接続した。実施例 3 のレンズ付きフィルムユニットと同様な比較実験を行ったところ、本発明はダイナミックレンジの狭い電子スチルカメラではレンズ付きフィルムユニットの場合よりも顕著な調光効果を発揮した。

【実施例 7】

【0152】

本実施例は、特開 2004-222160 号公報に記載の電子スチルカメラに、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 6 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を発揮した。

【実施例 8】

【0153】

本実施例は、特開 2004-236006 号公報に記載の電子スチルカメラに、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 6 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を発揮した。

【実施例 9】

【0154】

本実施例は、特開 2004-247842 号公報に記載の電子スチルカメラに、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 6 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を

10

【実施例 10】

【0155】

本実施例は、特開 2004-245915 号公報に記載の電子スチルカメラに、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 6 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を

【実施例 11】

【0156】

本実施例は、携帯電話用の撮像ユニットに調光フィルターを装備した実施例である。携帯電話の撮像ユニットのレンズ上に実施例 4 で作製したエレクトロクロミック素子 401 を調光フィルターとして搭載し、更に撮像ユニットの周囲に実施例 3 と同じフォトトランジスタを設置し携帯電話に内蔵された電池を電源として調光フィルターを制御するように接続した。本実施例の撮像ユニットを搭載した携帯電話は、本発明のような光学デバイスを持たない撮像ユニットと比較してより幅広い露光条件での撮影が可能であった。

20

【実施例 12】

【0157】

本実施例は、特開 2004-271991 号公報に記載の撮影レンズを有するカメラ付き携帯に、本発明のエレクトロクロミック素子を搭載した実施例である。実施例 6 と同様な比較実験を行ったところ、本実施例においても、本発明のエレクトロクロミック素子は優れた調光効果を発揮した。

30

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図 1】本発明のエレクトロクロミック素子の代表的な一構成例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の光学デバイスを有するレンズ付きフィルムユニットの要部の概略断面図である。

【図 3】本発明の光学デバイスを有するレンズ付きフィルムユニットの一例の外観図である。

【図 4】本発明の光学デバイスを有する制御装置の回路例を示す概略図である。

【図 5】実施例 3 で用いた本発明の光学デバイスの起電力応答特性を示すグラフである。

40

【図 6】本発明の光学デバイスを有する電子スチルカメラの要部の概略断面図である。

【図 7】本発明の光学デバイスを有する電子スチルカメラの一例の概略外観図である。

【符号の説明】

【0159】

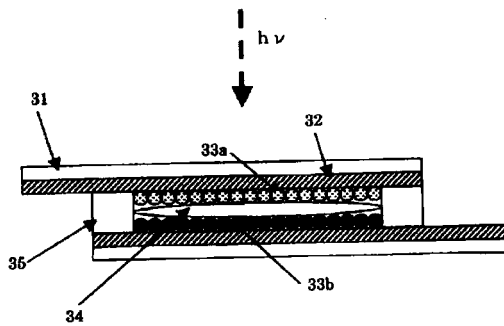
- 1 レンズ付きフィルムユニット
- 4 撮影レンズ
- 5 ファインダー
- 6 ストロボ発光部
- 8 シャッターボタン
- 13 フォトトランジスタ

50

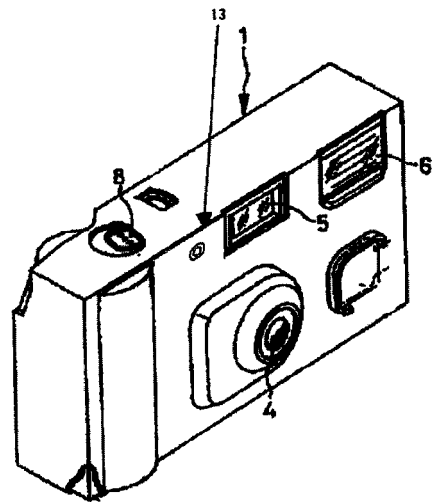
- 16 写真フィルム
- 18 遮光筒
- 20 レンズホルダー
- 21 アパーチャー
- 22 露光開口
- 23 調光フィルター
- 24 絞り
- 29 光軸
- 31 支持体
- 32 導電性コーティング
- 33 a, b エレクトロクロミック材料が吸着した多孔質材料
- 34 電解質
- 35 スペーサー

10

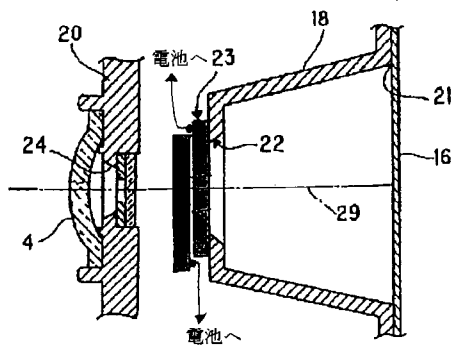
【図 1】



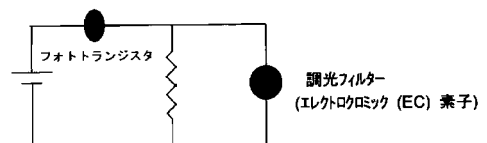
【図 3】



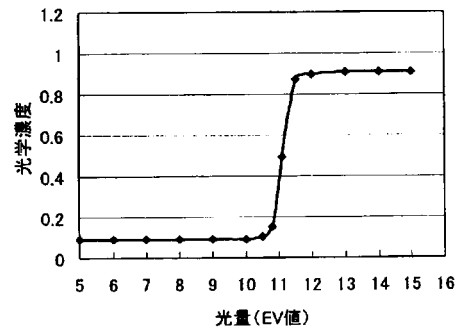
【図 2】



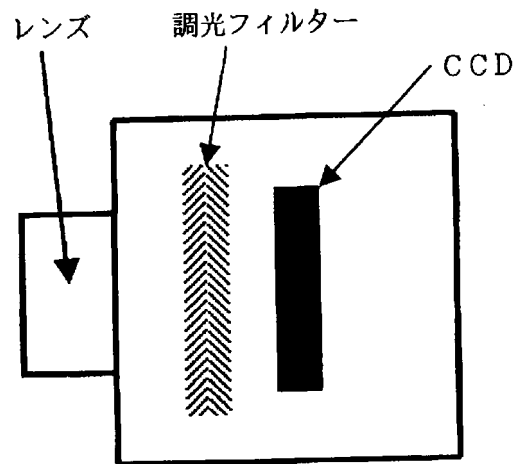
【図 4】



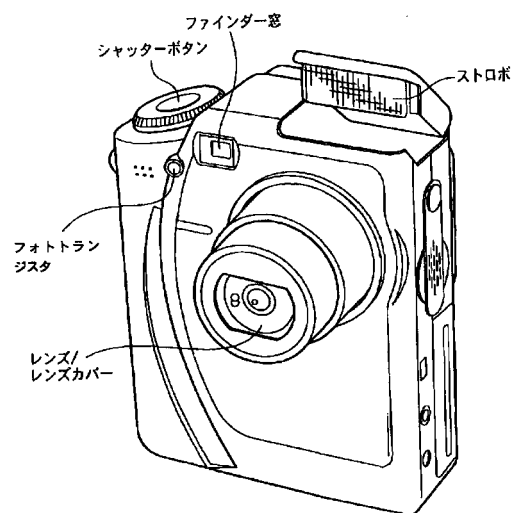
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 井上 拓也
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 日置 孝徳
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 高松 大

- (56)参考文献 特開2004-170613 (JP, A)
特表2000-517462 (JP, A)
特開平04-188114 (JP, A)
特開平02-127423 (JP, A)
特開昭58-219527 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/15