【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】令和2年2月6日(2020.2.6)

【公開番号】特開2017-146590(P2017-146590A)
【公開日】平成29年8月24日(2017.8.24)
【年通号数】公開・登録公報2017-032
【出願番号】特願2017-6481(P2017-6481)
【国際特許分類】
Ｇ０２Ｆ　1/155　(2006.01)
Ｇ０２Ｆ　1/163　(2006.01)
Ｇ０２Ｆ　1/15　(2019.01)
Ｃ０９Ｋ　9/02　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０２Ｆ　1/155
Ｇ０２Ｆ　1/163
Ｇ０２Ｆ　1/15　５０２
Ｃ０９Ｋ　9/02　Ａ

【手続補正書】
【提出日】令和1年12月17日(2019.12.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質を有し、
前記被酸化性物質が、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の酸化体によっては酸化されず、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応における還元体よりも酸化されやすいことを特徴とする、エレクトロクロミック素子。
【請求項２】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、アノード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に還元される被還元性物質を有し、
前記被還元性物質が、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の還元体によっては還元されず、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応における酸化体よりも還元されやすいことを特徴とする、エレクトロクロミッ

ク素子。
【請求項３】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質と、不可逆的に還元される被還元性物質と、を有し、
前記被酸化性物質が、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の酸化体によっては酸化されず、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応における還元体よりも酸化されやすく、
前記被還元性物質が、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の還元体によっては還元されず、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応における酸化体よりも還元されやすいことを特徴とする、エレクトロクロミック素子。
【請求項４】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質を有し、
前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の酸化反応の酸化電位Ａと、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な酸化反応の酸化電位Ｂとの間に、前記被酸化性物質の酸化電位Ｃがあることを特徴とする、エレクトロクロミック素子。
【請求項５】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、アノード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に還元される被還元性物質を有し、
前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の還元反応の還元電位Ｄと、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な還元反応の還元電位Ｅとの間に、前記被還元性物質の還元電位Ｆがあることを特徴とする、エレクトロクロミック素子。
【請求項６】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、を有するエレクトロクロミック素子であって、
前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、
前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質と、不可逆的に還元される被還元性物質と、を有し、

前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の酸化反応の酸化電位Ａと、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な酸化反応の酸化電位Ｂとの間に、前記被酸化性物質の酸化電位Ｃがあり、
前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の還元反応の還元電位Ｄと、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な還元反応の還元電位Ｅとの間に、前記被還元性物質の還元電位Ｆがあることを特徴とする、エレクトロクロミック素子。
【請求項７】
前記第三の電極が、前記第一の電極又は前記第二の電極のいずれかを透過する光の光路外に配置されてい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素子。
【請求項８】
前記第一の電極と前記第二の電極との間に含まれる有機エレクトロクロミック化合物のうち少なくとも一つが、前記第一の電極又は前記第二の電極に固定化されていることを特徴とする、請求項１乃至７のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。
【請求項９】
前記第三の電極が、前記第一の電極又は前記第二の電極の周囲の少なくとも一部に配置されていることを特徴とする、請求項１乃至８のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。
【請求項１０】
前記第三の電極を二つ以上有す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素子。
【請求項１１】
前記第一の電極又は前記第二の電極と、前記第三の電極と、の間の電位差を制御する手段をさらに有することを特徴とする、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素子。
【請求項１２】
エレクトロクロミック素子の電荷バランス状態を検知する手段をさらに備えることを特徴とする、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素子。
【請求項１３】
前記電荷バランス状態を検知する手段が、前記有機エレクトロクロミック化合物の光吸収を利用して電荷バランス状態を検知する手段であることを特徴とする、請求項１２に記載のエレクトロクロミック素子。
【請求項１４】
前記第三の電極は、前記電解質を介して、前記第一の電極または前記第二の電極と電気的に接続可能であることを特徴とする、請求項１乃至１３のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。
【請求項１５】
請求項１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と、
前記エレクトロクロミック素子に接続される能動素子と、を有することを特徴とする、光学フィルタ。
【請求項１６】
複数のレンズを有する撮像光学系と、
請求項１５に記載の光学フィルタと、を有することを特徴とする、レンズユニット。
【請求項１７】
複数のレンズを有する撮像光学系と、
請求項１５に記載の光学フィルタと、
前記光学フィルタを透過した光を受光する撮像素子と、を有することを特徴とする、撮像装置。
【請求項１８】

前記撮像光学系が着脱可能であることを特徴とする、請求項１７に記載の撮像装置。
【請求項１９】
一対の透明基板と、
前記一対の透明基板の間に配置される、請求項１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と、
前記エレクトロクロミック素子に接続される能動素子と、を有することを特徴とする、窓材。
【請求項２０】
第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、エレクトロクロミック化合物とを有する、エレクトロクロミック素子の駆動方法であって、
検知されたエレクトロクロミック素子の電荷バランス状態に基づき、前記第一の電極と前記第二の電極の少なくとも一方と、前記第三の電極との間の電圧を制御するステップを有する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２１】
前記電圧を制御するステップに基づいた電圧の制御後、さらに検知されたエレクトロクロミック素子の電荷バランス状態に基づき、追加の電圧制御の実施を判断することを特徴とする請求項２０に記載のエレクトロクロミック素子の駆動方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００１】
本発明は、エレクトロクロミック素子、およびその駆動方法、並びにこのエレクトロクロミック素子を有する光学フィルタ、レンズユニット及び撮像装置に関する。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
本発明のエレクトロクロミック素子の第一の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質を有し、前記被酸化性物質が、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の酸化体によっては酸化されず、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応における還元体よりも酸化されやすいことを特徴とする。
本発明のエレクトロクロミック素子の第二の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、アノード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に還元される被還元性物質を有し、前記被還元性物質が、前記カソード性の有機エレクト

ロクロミック化合物の第一の還元体によっては還元されず、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応における酸化体よりも還元されやすいことを特徴とする。

本発明のエレクトロクロミック素子の第三の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質と、不可逆的に還元される被還元性物質と、を有し、前記被酸化性物質が、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の酸化体によっては酸化されず、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応における還元体よりも酸化されやすく、前記被還元性物質が、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の第一の還元体によっては還元されず、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応における酸化体よりも還元されやすいことを特徴とする。

本発明のエレクトロクロミック素子の第四の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質を有し、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の酸化反応の酸化電位Ａと、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な酸化反応の酸化電位Ｂとの間に、前記被酸化性物質の酸化電位Ｃがあることを特徴とする。

本発明のエレクトロクロミック素子の第五の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、アノード性の酸化還元物質と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に還元される被還元性物質を有し、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の還元反応の還元電位Ｄと、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な還元反応の還元電位Ｅとの間に、前記被還元性物質の還元電位Ｆがあることを特徴とする。

本発明のエレクトロクロミック素子の第六の態様は、第一の電極と、第二の電極と、第三の電極と、を有し、前記第一の電極と前記第二の電極との少なくともいずれかが透明電極であり、前記第一の電極と前記第二の電極との間に、電解質と、アノード性の有機エレクトロクロミック化合物と、カソード性の有機エレクトロクロミック化合物と、を有するエレクトロクロミック素子であって、前記第一の電極と前記第三の電極との間と、前記第二の電極と前記第三の電極との間の少なくとも一方には、前記電解質が配され、前記第三の電極が、不可逆的に酸化される被酸化性物質と、不可逆的に還元される被還元性物質と、を有し、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の酸化反応の酸化電位Ａと、前記アノード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な酸化反応の酸化電位Ｂとの間に、前記被酸化性物質の酸化電位Ｃがあり、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における可逆的な第一の還元反応の還元電位Ｄと、前記カソード性の有機エレクトロクロミック化合物における不可逆的な還元反応の還元電位Ｅとの間に、前記被還元性物質の還元電位Ｆがあることを特徴とする。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７２】
ＥＣ素子は、一般に広く普及している吸光デバイスの液晶素子と比較して、最大透過率が高いことが大きな特長の一つである。この高い透過率を活かすためには、ＥＣ素子を構成するＥＣセルに入射された光がセル外部へ出射するまでの光路に、着色時のＥＣ材料の吸収以外の波長領域における透過率を低減させる要素はできるだけないことが望ましい。本発明のＥＣ素子を構成する第三の電極３を上記光路内に配置させると、この第三の電極３もＥＣ素子の透過率を低減させる要素となる可能性がある。具体的には以下に説明する通りである。第三の電極３は、第一の電極１及び第二の電極２よりも実効面積が大きいものであり、この大きな実効面積を、小さな投影面積で実現するのであれば、第三の電極３の少なくとも一部を多孔質構造とすることが好ましい。しかし、多孔質構造を有する電極の構成材料が金属や炭素等のバルクとしての（可視光の）透過率が低い材料であると、この第三の電極３によってＥＣ素子の透過率が著しく低減される可能性がある。またバルクとしての透過率が高い材料を用いた場合でも電解質との間の屈折率差がある場合には、散乱等によりＥＣ素子の透過率を低減させる原因になる。これらのことから、本発明においては、第三の電極３は、第一の電極１又は第二の電極２の少なくとも一方を透過する光の光路外に配置されているのがより好ましい。ここでいう「光路外」とは、上記の観点より、光吸収素子としてＥＣ素子を用いる場合において必要とされる光の光路から外れるという意味である。例えば、ＥＣ素子を撮像装置に含まれる透過型フィルタとして用いる場合、ＥＣ素子を透過する全ての光のうち、受光素子（例えば、ＣＣＤセンサー、ＣＭＯＳセンサー）の全領域の中で、必要な撮像に用いられる領域に到達する光についての光路が該当する。反対に、同じケースで、ＥＣ素子を透過する光であっても、受光素子の必要な撮像に用いられる領域以外に到達する光についての光路は、光路外となる。本発明においては、第三の電極３を光路外に該当する位置に配置させることにより、上述のように第三の電極３の構成材料を高い自由度で選択することができる。つまり、第三の電極３が有する被酸化性物質（又は被還元性物質）がＥＣ性を有する場合でも問題なく使用できる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７３】
次に、ＥＣ素子を構成する第三の電極３の配置位置について説明する。図３は、本発明のＥＣ素子の上面模式図である。消色不良を抑制するために、残存するＥＣ材料の着色体を第一の電極１及び／又は第二の電極２上で減少させるには、上記着色体の消色反応は、該当する電極上で均一に行えることが望ましい。この観点から、第三の電極３は、例えば、図３に示されるように、第一の電極１及び／又は第二の電極２に周囲の少なくとも一部に配置されるのが好ましい。尚、図３（ａ）乃至（ｃ）のそれぞれにおいて、第一の電極１及び第二の電極２は重なって見えている。ここで、第三の電極３は、図３（ａ）に示されるように、第一の電極１又は第二の電極２の四方を囲むように配置してもよいし、図３（ｂ）に示されるように第一の電極１又は第二の電極２の三方を囲むように配置してもよい。また図３（ｃ）に示されるように、第一の電極１又は第二の電極２の二方を囲むように配置してもよい。さらに、第三の電極３は、図３（ｃ）に示されるように、二つ以上有していてもよい。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５５

【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５５】
（４）基板の接着
実施例１（４）と同様の方法により、基板３６と基板３７とを接着させた。具体的には、１００μｍのスペーサービーズを混合したＵＶ硬化性の接着剤（ＴＢ３０３５Ｂ、スリーボンド社製）を、注入口３９以外の外周に塗布し、第一の電極３１と第二の電極３２とが対向するように基板３６と基板３７とを接着させた。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５６】
（５）電解質溶液の注入
まず、０．１Ｍリチウムヘキサフルオロフォスフェートの炭酸プロピレン（ＰＣ）溶液にアノード性のＥＣ材料であるＤＭＤＨＰを溶解させることで電解質溶液を調製した。このとき電解質溶液に含まれるＥＣ材料の濃度を２０ｍＭとした。次に、この電解質溶液を注入口３９から注入した後、実施例１（４）にて使用したＵＶ硬化性接着剤で封止４０をすることで、ＥＣ素子３０ｂを得た。また得られたＥＣ素子３０ｂには、実施例１と同様に、電荷バランス状態の検知手段を設置した。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１５８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１５８】
（消色不良の低減）
上記耐久駆動を行ったＥＣ素子について、第一の電極３１と第三の電極３３との間に電圧を印加した。尚、印加時間は１０ｍｓであり、下記（ｉ）乃至（ｉｉｉ）のシーケンスに従ってＥＣ素子を動作させた。
（ｉ）第三の電極３３を正極、第一の電極３１を負極として電圧１．７Ｖを印加する。ここで、電圧印加前の吸光度と印加後５秒後の吸光度とを比較する。
（ｉｉ）波長４６０ｎｍの吸光度において、初期消色状態からの変化量が０．００５以下でなければ再度電圧を印加し、０．００５以下であれば電圧の印加を終了する。
（ｉｉｉ）波長５９５ｎｍの吸光度において、初期消色状態からの変化量が０．００５以上となった時点で電圧の印加を終了させる。