

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月1日(01.02.2018)



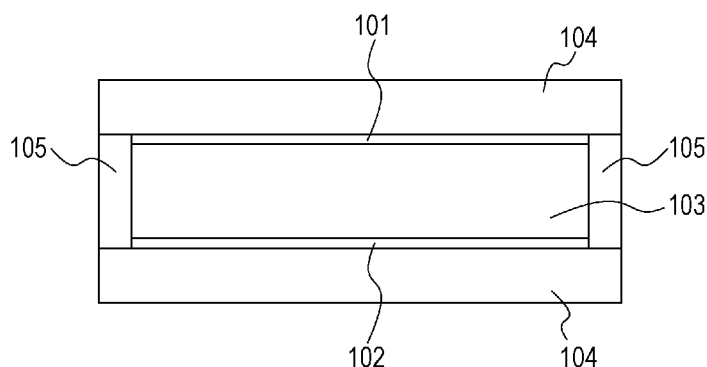
(10) 国際公開番号

WO 2018/021168 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/15 (2006.01) *G02F 1/163* (2006.01)
G02F 1/155 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026393
- (22) 国際出願日: 2017年7月21日(21.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-144986 2016年7月23日(23.07.2016) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久保 亘 (KUBO Wataru); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 山田 憲司 (YAMADA Kenji); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 井川 悟史 (IGAWA Satoshi); 〒1468501 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 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 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

(54) **Title:** ELECTROCHROMIC DEVICE, OPTICAL FILTER, LENS UNIT, IMAGING DEVICE, WINDOW MATERIAL, AND DRIVING METHOD

(54) 発明の名称: エレクトロクロミック装置、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材、及び駆動方法



(57) **Abstract:** An electrochromic device of the present disclosure has an electrochromic element 100 comprising a first electrode 101, a second electrode 102, and an electrochromic layer 103 arranged between the first electrode and the second electrode. The electrochromic layer comprises an anodic electrochromic compound and an oxidizable substance, the oxidizable substance exhibits substantially no change in color due to oxidation, and the oxidized form of the oxidizable substance is not reduced. The oxidation reaction of the oxidizable substance is less likely to occur than the oxidation reaction of the anodic electrochromic compound, and the control unit controls the oxidation of the oxidizable substance on the basis of the electric charge balance of the electrochromic element.

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示のエレクトロクロミック装置は、第一の電極101と、第二の電極102と、第一の電極と第二の電極との間に配置されているエレクトロクロミック層103と、を有するエレクトロクロミック素子100を有し、前記エレクトロクロミック層は、アノード性エレクトロクロミック化合物、及び、被酸化物質と、を有し、前記被酸化物質は、酸化による色変化を実質的に生じない、かつ前記被酸化物質の酸化体は還元されない、物質であり、前記被酸化物質の酸化反応は、前記アノード性エレクトロクロミック化合物の酸化反応よりも起こりにくく、前記制御部は、エレクトロクロミック素子の電荷のバランスに基づいて前記被酸化物質を酸化する制御を行う。

明 細 書

発明の名称：

エレクトロクロミック装置、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材、及び駆動方法

技術分野

[0001] 本開示は、エレクトロクロミック装置、それを用いた光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材及びその駆動方法に関する。

背景技術

[0002] 電気化学的な酸化還元反応により、物質の光学特性（吸収波長、吸光度）が変化するエレクトロクロミック特性（以降、「エレクトロクロミック」を「EC」と記載する場合がある）を有する化合物をEC化合物という。このEC化合物を利用したエレクトロクロミック装置（EC装置）は、表示装置、可変反射率ミラー、可変透過窓等に応用されている。

[0003] EC化合物の中でも、有機EC化合物は、消色状態での透明性と着色状態での大きな吸光度とを両立させることができ、また、吸収波長を分子設計によって変化させることが可能である。

[0004] 有機EC化合物を用いたEC装置において、時間の経過に伴う光学特性の変化を抑制することが課題となる。具体的には、着色状態のEC装置を消色状態にしても、有機EC化合物の一部が消色せず着色したまま残存することにより、消色状態におけるEC装置の透過性が低下することが課題である。この原因として、EC層に含まれる有機EC化合物等の劣化等により電子の授受のバランスが崩れる「電荷インバランス」が挙げられる。

[0005] 特許文献1には、EC化合物が電解質に溶解した相補型のEC装置において、アノード性EC化合物よりも酸化されやすい材料又はカソード性EC化合物よりも還元されやすい材料を有するEC装置が記載されている。なお、以降の説明では、これらの材料を「レドックスバッファー」と呼ぶ。

[0006] 特許文献1の構成においては、着色体であるアノード性EC化合物の酸化

体及びカソード性EC化合物の還元体よりも、レドックスバッファの酸化体又は還元体が安定である。そのため、消色動作時に、電荷インバランスが発生した場合においても、EC化合物の着色体が残存するより、レドックスバッファの酸化体又は還元体が残存する。

[0007] 相補型のEC装置で電荷インバランスが発生すると、着色状態におけるアノード性EC化合物の着色体とカソード性EC化合物の着色体との比が変化するため、着色状態において、設計時に期待していた吸収スペクトルを再現することができない恐れがある。しかし、特許文献1のレドックスバッファを用いる方法では、色残りを低減することはできるが、電極間における電荷インバランスが解消されるわけではない。そのため、着色状態におけるアノード性EC化合物の着色体とカソード性EC化合物の着色体との比を修正することはできない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-83788号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の課題に鑑み、本開示は、消色状態における色残りと着色状態における吸収スペクトルの変化とを低減できるエレクトロクロミック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

[0010] 本開示のエレクトロクロミック装置は、第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置されているエレクトロクロミック層と、を有するエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子の制御部と、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、前記エレクトロクロミック層は、アノード性エレクトロクロミック化合物、及び、被酸化物質と、を有し、前記被酸化物質は、酸

化による色変化を実質的に生じない、かつ前記被酸化物質の酸化体は還元されない、物質であり、前記被酸化物質の酸化反応は、前記アノード性エレクトロクロミック化合物の酸化反応よりも起こりにくく、前記制御部は、エレクトロクロミック素子の電荷のバランスに基づいて前記被酸化物質を酸化する制御を行うことを特徴とするエレクトロクロミック装置である。

[0011] また、本開示の別のエレクトロクロミック装置は、第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置されているエレクトロクロミック層と、を有するエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子の制御部と、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、前記エレクトロクロミック層は、カソード性エレクトロクロミック化合物、及び、被還元物質と、を有し、前記被還元物質は、還元による色変化を実質的に生じない、かつ前記被還元物質の還元体は酸化されない、物質であり、前記被還元物質の還元反応は、前記カソード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な還元反応よりも起こりにくく、前記制御部は、エレクトロクロミック素子の電荷のバランスに基づいて前記被還元物質を還元する制御を行うことを特徴とするエレクトロクロミック装置である。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、消色状態における色残り及び着色状態における吸収スペクトルの変化が低減されたエレクトロクロミック装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]第一の実施形態のエレクトロクロミック素子の構成を説明する模式図である。

[図1B]第一の実施形態のエレクトロクロミック素子の構成を説明する模式図である。

[図2A]電荷バランスを説明する図である。

[図2B]電荷バランスを説明する図である。

[図2C]電荷バランスを説明する図である。

[図3A]第一の実施形態のエレクトロクロミック装置の吸収スペクトルを示す図である。

[図3B]第一の実施形態のエレクトロクロミック装置の吸収スペクトルを示す図である。

[図4]着色状態におけるEC層の着色濃度とEC化合物の電荷リバランスの実施回数との関係を示す図である。

[図5]第一の実施形態のエレクトロクロミック装置の構成を説明する模式図である。

[図6]実施例4の着色状態におけるエレクトロクロミック化合物と被酸化物質のそれぞれの吸収スペクトルを示す図である。

[図7A]第二の実施形態のエレクトロクロミック素子の構成を説明する模式図である。

[図7B]第二の実施形態のエレクトロクロミック素子の構成を説明する模式図である。

[図8]実施例6の着色状態におけるエレクトロクロミック化合物と被酸化物質のそれぞれの吸収スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本開示においてエレクトロクロミック装置は、一対の電極と、一対の電極間に配置されているエレクトロクロミック層（以下、「EC層」と呼ぶ）と、を含むエレクトロクロミック素子（以下、「EC素子」と呼ぶ）を有する。EC層は、EC化合物と所定の条件を満たす被酸化物質及び被還元物質の少なくとも一方を含む。

[0015] 本明細書の「エレクトロクロミック化合物（以下、「EC化合物」と呼ぶ）」は、酸化還元物質の一種で、酸化還元物質のうち、酸化還元反応によって物質の吸収波長や吸光度等の光学特性が変化する化合物である。EC化合物のうち、EC素子の対象とする光波長領域において、電子を失う酸化反応によって光透過状態から光吸収状態に変化する材料を「アノード性エレクトロクロミック化合物」という。また、EC化合物のうち、EC素子の対象と

する光波長領域において、電子を受け取る還元反応によって光透過状態から光吸収状態に変化する材料を「カソード性エレクトロクロミック化合物」という。

[0016] ここで、本明細書の「酸化還元物質」とは、所定の電位範囲において電気化学的な酸化還元反応が、可逆的に起こる化合物である。なお、酸化還元物質としては、無機化合物と有機化合物とのどちらを用いてもよいが、EC素子の使用環境との適合性から有機化合物の酸化還元物質を用いることが好ましい。

[0017] 以降の各実施形態のEC素子のEC層は、EC化合物を少なくとも1つ含む酸化還元物質に加え、被酸化物質及び被還元物質の少なくとも一方を含む。被酸化物質は、所定の電位範囲において、酸化反応が不可逆的に起こる化合物である。被還元物質は、所定の電位範囲において、還元反応が不可逆的に起こる化合物である。被酸化物質及び被還元物質としては、無機化合物と有機化合物とのどちらを用いてもよいが、EC素子の使用環境との適合性から有機化合物を用いることが好ましい。

[0018] ここで、「不可逆的」とは、例えば被酸化物質であれば、被酸化物質が酸化反応した後の酸化体が還元されて元の被酸化物質に戻ることが、EC層に含まれるEC化合物と比較して容易でないことを意味する。被還元物質であれば、被還元物質が還元反応した後の還元体が酸化されて元の被還元物質に戻ることが、EC層に含まれるEC化合物と比較して容易でないことを意味する。

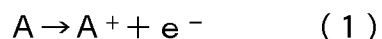
[0019] 「容易でない」は、被酸化物質及び被還元物質それぞれの酸化還元反応の繰り返し可能数が、EC層に含まれるEC化合物の酸化還元反応の繰り返し可能数の $1/2$ 以下、より好ましくは $1/10$ 以下、さらに好ましくは $1/100$ 以下であることを意味する。通常のEC素子の初期状態においては、被酸化物質は還元状態にあり、不可逆的な酸化反応を受けうる状態でEC層に含まれている。同様に、被還元物質は酸化状態にあり、不可逆的な還元反応を受けうる状態でEC層に含まれている。

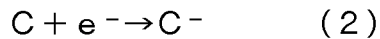
[0020] 以降の実施形態のEC素子は、EC層が被酸化物質及び被還元物質の少なくとも一方を含むことにより電荷インバランスに起因する消色状態における色残り、及び着色状態における吸収スペクトルの変化を低減できる。被酸化物質及び被還元物質の具体例や機能についての詳細は、後述する。

[0021] ここで、図2A、2B、2Cを参照して電荷インバランスについて説明する。図2A、2B、2Cは、電荷のインバランスを説明するための概念図である。図2A、2B、2Cでは、アノード性の酸化還元物質とカソード性の酸化還元物質とを使用し、これら酸化還元物質のうちの少なくとも一つがEC化合物である相補型と呼ばれるEC素子の場合を例にとっている。なお、ここでは相補型のEC素子の場合について述べるが、アノード性EC化合物とカソード性EC化合物とのどちらか一方を有するEC素子であっても、電荷インバランスは発生することがある。

[0022] 図2A、2B、2CのEC素子は、第一の電極201と第二の電極202とを有する。第一の電極201と第二の電極202との間には、アノード性EC化合物(A)とカソード性EC化合物(C)とを含むEC層が配置されている。以降の説明では、消色状態のアノード性EC化合物(A)をアノード性EC化合物の還元体、酸化された着色状態のアノード性EC化合物(A^+)をアノード性EC化合物の酸化体と呼ぶ。また、消色状態のカソード性EC化合物(C)をカソード性EC化合物の酸化体、還元された着色状態のカソード性EC化合物(C^-)をカソード性EC化合物の還元体と呼ぶ。

[0023] 図2Aは、EC素子を着色状態にした場合の着色過程を示す図である。アノード電極である第一の電極201とカソード電極である第二の電極202との間に着色電圧を印加する(着色駆動する)と、第一の電極201では(1)式に示されるアノード性EC化合物(A)の酸化反応が進行する。また、第二の電極202では(2)式に示されるカソード性EC化合物(C)の還元反応が進行する。(1)式及び(2)式の反応が進行することにより、EC素子は、着色状態となる。





[0024] 図2Bは、着色過程とは反対の過程である消色過程を示す図である。EC素子を消色状態にする場合は、第一の電極201及び第二の電極202に消色電圧を印加する（消色駆動する）。消色駆動の方法としては、例えば第一の電極201と第二の電極202とを短絡する。消色駆動すると、図2Bに示すように、(1)式及び(2)式のそれぞれの反応の逆反応が進行する。すなわち、第一の電極201ではアノード性EC化合物の酸化体(A⁺)の還元反応が進行して還元体Aとなり、第二の電極202ではカソード性EC化合物の還元体(C⁻)の酸化反応が進行して酸化体Cとなる。これらの反応により、着色状態のEC化合物を消色状態に戻すことができる。

[0025] 図2A、2Bに示される反応が正常に繰り返されている場合は、EC素子の電荷のインバランスが発生することなくEC素子は正常に着消色を繰り返す。

[0026] しかし、EC素子を駆動していくと、着消色過程以外の工程が一部で行われ、電荷のバランスが崩れることがある。一例として、アノード性EC化合物の酸化体(A⁺)の劣化が発生した場合について、図2Cを参照して述べる。

[0027] (1)式の反応を経て着色したアノード性EC化合物の酸化体(A⁺)が劣化すると、劣化した酸化体は第一の電極201で還元されなくなる。そのため、消色過程において、カソード性EC化合物の還元体(C⁻)は、酸化反応の際に放出するはずの電子の受け手を失うことになる。その結果、カソード性EC化合物の還元体(C⁻)が酸化されず、着色状態のまま残存し、消色駆動しても残存した還元体(C⁻)による色残りが発生する。このように、第一の電極201と第二の電極202との間で電子の授受が正常に行われず電荷のバランスが崩れることを「電荷インバランス」と呼ぶ。

[0028] 電荷インバランスが発生する原因としては、EC層に含まれる各化合物の酸化還元反応に関与する基質の不可逆的な電子移動反応（電極反応など）が挙げられる。具体的には、EC層に含まれるEC化合物又は環境不純物（酸

素、水等）、シール剤等に由来する不純物との化学反応、もしくはラジカル種の化学反応等が挙げられる。

[0029] 上述のような電荷インバランスが発生した場合に、第一の電極 201 と第二の電極 202 との間の電荷のバランスを調整することにより、電荷インバランスを低減又はなくすことを「電荷リバランス」と呼ぶ。

[0030] 以降、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で変更可能である。

[0031] (第一の実施形態)

[EC装置の構成]

本実施形態のエレクトロクロミック（以降、「エレクトロクロミック」を「EC」と記載する場合がある）装置 500 の構成について説明する。図 5 は、EC 装置 500 の構成を説明する模式図である。本実施形態の EC 装置 500 は、EC 素子 100 と駆動手段 510 とを有する。

[0032] なお、EC 装置の構成は、本実施形態の構成に限らず、少なくとも第一の電極と、第二の電極と、第一の電極と第二の電極との間に配置されている EC 層と、を有する EC 素子を有していればよい。

[0033] [EC素子の構成]

EC 素子 100 の構成について、図 1A、1B を参照して説明する。図 1A、1B は、EC 素子 100 の構成を説明する模式図である。

[0034] EC 素子 100 は、一对の基板 104 と、一对の基板 104 の間に配置されている第一の電極 101 及び第二の電極 102 と、第一の電極 101 と第二の電極 102 との間に配置されている EC 層 103 と、シール材 105 と、を有する。EC 層 103 は、シール材 105 によって外部と隔離されて保持されていることが好ましい。なお、EC 素子 100 は本実施形態の構成に限定されない。例えば、EC 素子 100 は、一对の基板 104 及びシール材 105 を有していなくてもよく、少なくとも、第一の電極 101 と、第二の電極 102 と、第一の電極 101 と第二の電極 102 との間に配置されている EC 層 103 と、を有していればよい。

[0035] ここで、EC素子100を光が通過する方式について、一例を説明する。

第一の電極101と第二の電極102とが対向している透過型のEC素子の場合、入射光は第一の電極101又は第二の電極102を透過することでEC素子100に導入される。ここで、EC素子100に含まれるEC化合物が着色状態であれば、入射した光の少なくとも一部がEC化合物に吸収され、他方の電極を透過して出射される。

[0036] EC素子100が第一の電極101と第二の電極102とが対向している反射型のEC素子の場合、入射光は、第一の電極101又は第二の電極102を透過してEC素子100に入射する。ここで、EC素子100に含まれるEC化合物が着色状態であれば、その光の少なくとも一部がEC化合物に吸収され、反射体、散乱体等で折り返されて入射時に透過した電極を透過して出射される。このときの反射体、散乱体等は、第一の電極と第二の電極との間に配置されることが多いが、光が入射する際に透過する電極と反対の電極の外側に配置されている構成も選択され得る。EC素子100を光が通過する方式は、上述の構成に限定されず、その用途に応じて適宜変更することができる。

[0037] EC素子100の各構成部材について説明する。

[0038] (1) 基板

一对の基板104は、第一の電極101又は第二の電極102として用いられる導電膜が配置されている。一对の基板104は、透明な基板を用いることが好ましく、例えば、無色ガラスあるいは有色ガラス、強化ガラス等のガラス、又は透明な高分子化合物、無色あるいは有色の透明性樹脂等が用いられる。なお、ここで言う「透明」とは、EC素子100が取り込む光の透過率が50%以上100%以下、より好ましくは70%以上100%以下、更に好ましくは90%以上100%以下であることを示す。

[0039] なお、EC素子100が取り込む光とは、EC素子100の使用対象となる波長領域における光のことである。例えば、EC素子100を可視光領域の撮像装置の光学フィルタとして使用するのであれば可視光領域の光のこと

をいい、赤外線領域の撮像装置の光学フィルタとして使用するのであれば赤外線領域の光をいう。

[0040] 基板 104 として用いられる透明性樹脂として、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリノルボルネン、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、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、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

[0041] (2) 第一の電極及び第二の電極

第一の電極 101 及び第二の電極 102 は、少なくとも一方が透明電極であることが好ましい。ここで言う「透明」とは、EC 素子 100 が取り込む光の透過率が 50% 以上 100% 以下であることを示す。第一の電極 101 及び第二の電極 102 は、少なくとも一方が透明電極であることにより、EC 素子 100 の外部より効率的に光を取り込み、EC 化合物の分子と相互作用させて EC 化合物の光学特性を出射光に反映させることができる。

[0042] 第一の電極 101 及び第二の電極 102 としては、基板 104 上に透明導電性酸化物を成膜してなる層、又は分散されたカーボンナノチューブ等の導電層、透明な基板 104 上に部分的に金属線が配置された透明電極等を用いることができる。

[0043] 透明導電性酸化物は、例えば、スズドープ酸化インジウム (ITO)、酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO)、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、ニオブドープ酸化チタン (TNO) 等が挙げられる。これらの中でも、FTO 又は ITO が好ましい。

[0044] 第一の電極 101、第二の電極 102 のそれぞれの膜厚は、10 nm 以上 10000 nm 以下であることが好ましい。特に、膜厚 10 nm 以上 10000 nm 以下の範囲で形成した FTO 又は ITO を第一の電極 101 及び第二の電極 102 として用いれば、高透過性と化学的安定性とを両立することが可能となる。

[0045] なお、第一の電極 101、第二の電極 102 のそれぞれが透明導電性酸化物を含む場合、各電極 101、102 は、一層の透明導電性酸化物から構成される電極層でもよいし、透明導電性酸化物のサブレイヤーが積み重なってなる積層電極層であってもよい。第一の電極 101 及び第二の電極 102 のそれぞれを積層電極層とすれば、導電性及び透明性を向上することができる。

[0046] 基板 104 上に部分的に金属線が配置された透明電極を第一の電極 101 又は第二の電極 102 として用いる場合、金属線の材料は特に限定されないが、Ag、Au、Pt、Ti 等の電気化学的に安定な金属材料を用いることが好ましい。また、金属線の配置パターンとしては、グリッド状であることが好ましい。金属線を有する透明電極は、平面電極であってもよいし、必要に応じて湾曲したものを使用してもよい。

[0047] 第一の電極 101、第二の電極 102 のそれぞれは、EC 素子 100 の用途に応じて好ましいものが選択される。例えば、EC 素子 100 を透過型の EC 素子として利用する場合は、第一の電極 101 及び第二の電極 102 が透明電極である事が好ましい。また、第一の電極 101 及び第二の電極 102 は、透明導電性酸化物を用いて構成されることがより好ましい。一方、EC 素子 100 を反射型の EC 素子として利用する場合は、第一の電極 101 及び第二の電極 102 の一方を透明電極とし、他方を EC 素子 100 が取り込む光を反射する光反射性の電極とすることが好ましい。

[0048] また、第一の電極 101 と第二の電極 102 との間に、反射層又は散乱層を形成することにより、その後方の電極として不透明な電極や光を吸収する電極も用いることができるようになり、電極の光学特性の自由度を向上させることができる。

[0049] いずれの形態であっても、第一の電極 101、第二の電極 102 のそれぞれは、EC 素子 100 の動作環境において安定に存在し、且つ外部からの電圧の印加に応じて速やかに酸化還元反応を進行させることができる材料を用いて構成することが好ましい。

[0050] 第一の電極 101 と第二の電極 102 との距離（電極間距離）は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。電極間距離が大きければ、EC 層 103 は、EC 素子 100 に求める機能を発揮させるために必要な量の EC 化合物を十分に含むことができる。一方、電極間距離が短いと、応答速度を速くすることができる。

[0051] なお、本実施形態の EC 素子 100 は、必要に応じて第一の電極 101 及び第二の電極 102 以外の電極をさらに有していてもよい。

[0052] （3）シール材

シール材 105 は、化学的に安定で、気体及び液体を透過しにくく、EC 化合物の酸化還元反応を阻害しない材料であることが好ましい。例えば、ガラスフリット等の無機材料、又はエポキシ系、アクリル系樹脂等の有機材料、金属等が挙げられる。なお、シール材 105 は、第一の電極 101 と第二の電極 102 との電極間距離を規定及び保持するスペーサーとしての機能を有していてもよい。

[0053] シール材 105 がスペーサーとしての機能を有さない場合は、別途スペーサーを配置して電極間距離を保持させてもよい。係る場合に用いられるスペーサーの素材としては、シリカビーズ、ガラスファイバー等の無機材料、又は、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジビニルベンゼン、フッ素ゴム、エポキシ樹脂等の有機材料を用いることができる。

[0054] （4）EC 層

EC 層 103 は、電解質と、1 種類又は複数種類の EC 化合物と、被酸化物質及び被還元物質の少なくとも一方と、を含む。この EC 層 103 は、EC 化合物からなる層と、電解質からなる層と、を有していてもよい。また、EC 化合物と電解質とを有する溶液として EC 層 103 を設けてもよい。本実施形態に係る EC 素子 100 は、EC 層 103 が溶液であってよい。

[0055] EC 素子 100 は、EC 層 103 に少なくとも 1 種類以上のアノード性の酸化還元物質と少なくとも 1 種類以上のカソード性の酸化還元物質とを含む、相補型の EC 素子である。

[0056] EC層103は、例えば、以下に説明する方法で形成される。まず、第一の電極101又は第二の電極102を有する一对の基板104と、シール材105と、を第一の電極101と第二の電極102とが一定の距離を持って対向するように接合することにより、セルを作製する。セルには、図1Bに示すように、セル内部にEC層103の構成材料を注入するための開口部110を形成しておく。次に、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等の方法で、開口部110からEC層103の構成材料を注入した後、開口部110を封止材120で封止することによりEC層103を構成できる。

[0057] (4-1) 電解質

EC層103に含まれる電解質は、電解質そのもの、又は、電解質を溶媒に溶解させた電解液である。電解質としては、例えば、塩化合物を溶媒に溶解させて得た溶液、又はイオン性液体、ゲル電解質、ポリマー電解質等を使用することができる。

[0058] 溶媒は、EC化合物、被酸化物質、被還元物質をはじめとする溶質の溶解性、蒸気圧、粘性、電位窓等を考慮して、用途に応じて選択されるが、極性を有する溶媒であることが好ましい。具体的には、水、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、γ-バレロラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、及びジオキソラン等の有機極性溶媒が挙げられる。

[0059] さらに、上述の溶媒にポリマーやゲル化剤を含有させて、粘稠性が高いものやゲル状としたものをEC層103として用いてもよい。このようなポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエステル、及びナフィオン（

登録商標)等を挙げることができる。

[0060] 塩化合物としては、イオン解離性の塩であり、且つ溶媒に対して良好な溶解性、固体電解質においては高い相溶性を示し、EC素子の動作電位において安定な物質であれば特に限定されず、各種陽イオン、陰イオンから好適なものを組み合わせて使用できる。

[0061] 陽イオンの例としては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の金属イオン、及び4級アンモニウムイオン等の有機イオン等が挙げられる。具体的には、Li、Na、K、Ca、Ba、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、及びテトラブチルアンモニウム等が挙げられる。陰イオンの例としては、各種フッ素化合物の陰イオン、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。具体的には、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3^-$ 、 PF_6^- 、 I^- 、 Br^- 、及び Cl^- 等が挙げられる。

[0062] また、塩化合物でもあるEC化合物を使用することにより、EC化合物の溶液と電解質溶液とを兼ねることも可能である。塩化合物でもあるEC化合物の例としては、ピオロゲン誘導体等を挙げることができる。

[0063] (4-2) EC化合物

本実施形態で用いられるEC化合物は、低分子有機化合物及び高分子有機化合物を含む有機化合物である。

[0064] EC材料として用いることができる高分子有機化合物としては、ピリジニウム塩を含む高分子化合物が挙げられ、その具体例としては、ピオロゲン系の高分子化合物が挙げられる。

[0065] 本実施形態のEC化合物には、分子量が2000以下の低分子有機化合物で、且つ、電極における酸化反応又は還元反応により消色体から着色体に変化する化合物を用いることが好ましい。

[0066] 本実施形態では、EC化合物としてアノード性EC化合物とカソード性EC化合物とを含むが、それに限らず少なくとも一方を有していればよい。また、EC層103に含まれるアノード性EC化合物又はカソード性EC化合物

物は、１種類でもよいし複数種類でもよい。

[0067] アノード性EC化合物としては、例えば、芳香環を有するアミン類（例えば、フェナジン誘導体、トリアリルアミン誘導体）、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、チアジン誘導体、トリアリルメタン誘導体、ビスフェニルメタン誘導体、キサンテン誘導体、フルオラン誘導体、及びスピロピラン誘導体等が挙げられる。これらの中でも、低分子チオフェン誘導体（例えば、モノチオフェン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、チエノアセン誘導体）、又は、低分子の芳香環を有するアミン類（例えばフェナジン誘導体、トリアリルアミン誘導体）を、用いることが好ましい。

[0068] 上述のアノード性EC化合物は、中性状態では紫外領域に吸収ピークを有し、可視光領域には吸収を有さず、可視光領域の透過率が高い消色状態を取る。また、上述のアノード性EC化合物は、酸化反応によりラジカルカチオンとなり、可視光領域に吸収がシフトすることで着色体となる。これらの分子は、その π 共役長を拡大縮小させること、また置換基を変更して π 共役系に変化を加えることで、その吸収波長を設計することができる。

[0069] カソード性EC化合物としては、ピオロゲン等のピリジン系化合物、及びキノン化合物等が挙げられる。

[0070] 本実施形態のEC化合物は、電解質に溶解されている。しかし、EC素子100は、電荷リバランスを行う際に電極間で電荷の授受が可能であればよい。そのため、EC化合物が電解質を介して拡散する構成でなくともよく、例えば、EC化合物を第一の電極101及び第二の電極102のそれぞれに固定化してもよい。

[0071] EC化合物を固定化させる具体的な方法としては、EC化合物に含まれる官能基を介して電極材料に結合させる方法、又は、EC化合物を静電相互作用等の力を利用して、膜状態等で保持させる方法、EC化合物を物理的に電極に吸着させる方法等がある。なかでも、EC素子100の速い応答を実現する観点から、EC化合物をその分子の官能基を通して多孔質電極に化学結合させる方法、又はEC化合物を電極上に形成させる方法が好ましい。EC

化合物をその分子の官能基を通して多孔質電極に化学結合させる方法としては、リン酸基、カルボン酸基等の官能基を通して、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等の酸化物微粒子電極上に、EC化合物である低分子有機化合物を固定化させる方法がある。EC化合物を電極上に形成させる方法としては、ビオロゲンポリマーを透明電極上に重合形成させる方法が挙げられる。

[0072] 上述したように、アノード性EC化合物は、可逆的な第一の酸化反応で着色体となり、その第一の酸化反応の逆反応である還元反応で消色体となる。第一の酸化反応によって着色体となったEC化合物は、さらに不可逆的な第二の酸化反応が発生し劣化することがある。カソード性EC化合物も同様に、可逆的な第一の還元反応で着色体となり、その第一の還元反応の逆反応である酸化反応で消色体となる。第一の還元反応によって着色体となったアノード性EC化合物は、さらに不可逆的な第二の還元反応が発生して劣化することがある。

[0073] (4-3) 被酸化物質／被還元物質

被酸化物質は、不可逆的な酸化反応が電気化学的に進行する物質である。被還元物質は、不可逆的な還元反応が電気化学的に進行する物質である。EC素子100は、被酸化物質の不可逆的な酸化反応、又は被還元物質の不可逆的な還元反応を利用して電荷リバランスを行うことにより、消色状態における色残り及び着色状態における吸収スペクトルの変化を低減する。

[0074] EC層103は、電気化学的な酸化反応が不可逆的に進行する被酸化物質、及び、電気化学的な還元反応が不可逆的に進行する被還元物質の少なくとも一方を含む。被酸化物質は、EC層103が透明である状態（初期状態）からEC層103に所定の電圧を印加すると不可逆的に酸化される物質である。不可逆に酸化された物質、すなわち、被酸化物質の酸化体は、容易には還元されない。

[0075] 被還元物質は、初期状態からEC層103に所定の電圧を印加すると不可逆的に還元される物質である。被酸化物質と同様、被還元物質の還元体は、容易には酸化されない。

[0076] EC層103が被酸化物質を含む場合、被酸化物質は、その不可逆的な酸化反応が、EC化合物が着色状態となる可逆的な第一の酸化反応よりも電位的に起こりにくい。また、本実施形態の被酸化物質は、その不可逆的な酸化反応が、EC化合物の劣化につながる不可逆的な第二の酸化反応よりも電位的に起こりやすい。また、本実施形態の被酸化物質は、不可逆的に酸化された場合に、着色しないことが好ましい。

[0077] EC層103が被還元物質を含む場合、本実施形態の被還元物質は、その不可逆的な還元反応が、EC化合物が着色状態となる可逆的な第一の還元反応よりも電位的に起こりにくい。また、本実施形態の被還元物質は、その不可逆的な還元反応が、EC化合物の劣化につながる不可逆的な第二の還元反応よりも電位的に起こりやすい。また、本実施形態の被還元物質は、不可逆的に還元された場合に、着色しないことが好ましい。

[0078] 具体的には、本実施形態のEC層103は、以下の条件(A)～(D)を満たす被酸化物質、及び、条件(E)～(H)を満たす被還元物質の少なくとも一方を含む。

[0079] (A) 不可逆的に酸化される。

(B) 不可逆的な酸化反応が、EC層103に含まれるアノード性EC化合物が着色状態となる可逆的な酸化反応よりも起こりにくい。

(C) 不可逆的な酸化反応が、EC層103に含まれるアノード性EC化合物の不可逆的な酸化反応よりも起こりやすい。

(D) 不可逆的に酸化された場合に、着色しない。

(E) 不可逆的に還元される。

(F) 不可逆的な還元反応が、EC層103に含まれるカソード性EC化合物が着色状態となる可逆的な還元反応よりも起こりにくい。

(G) 不可逆的な還元反応が、EC層103に含まれるカソード性EC化合物の不可逆的な還元反応よりも起こりやすい。

(H) 不可逆的に還元された場合に、着色しない。

[0080] ここで、被酸化物質が「着色しない」とは、不可逆的に酸化された場合の

最大吸光度が、EC素子100の最大着色状態における最大吸光度の $1/10$ 以下、より好ましくは $1/100$ 以下、さらに好ましくは $1/1000$ 以下であると定義する。同様に、被還元物質が「着色しない」とは、不可逆的に還元された場合の最大吸光度が、EC素子100の最大着色状態における最大吸光度の $1/10$ 以下、より好ましくは $1/100$ 以下、さらに好ましくは $1/1000$ 以下であると定義する。なお、「最大吸光度」は、EC素子100が対象とする波長領域において最も大きい吸光度のことである。

[0081] 着色しないとは、実質的に色変化を生じないということもできる。

[0082] 条件(B)及び(C)を酸化還元電位に置き換えて述べると、被酸化物質は以下の条件(i)を満たす。また、条件(F)及び(G)を酸化還元電位に置き換えて述べると、被還元物質は以下の条件(ii)を満たす。

[0083] (i) 不可逆的に酸化される電位 V_{O1} は、EC層103に含まれるアノード性EC化合物が可逆的に酸化される電位 V_{A1} と、該アノード性EC化合物が不可逆的に酸化される電位 V_{A2} と、の間である。

[0084] (ii) 不可逆的に還元される電位 V_{R1} が、EC層103に含まれるカソード性EC化合物が可逆的に還元される電位 V_{C1} と、該カソード性EC化合物が不可逆的に還元される電位 V_{C2} と、の間である。

[0085] 条件(A)～(D)を満たす被酸化物質又は(E)～(H)を満たす被還元物質としては、例えば、一級アミン化合物、二級アミン化合物、三級アミン化合物、芳香族アミン化合物、窒素原子を含む複素環化合物等の含窒素化合物が挙げられる。窒素原子を含む複素環化合物としては、ピリジン塩誘導体等が挙げられる。

[0086] アノード性EC化合物では、可逆的な第一の酸化反応が起こる電位と、不可逆的な第二の酸化反応が起こる電位との間の電位で第一の酸化反応と異なる可逆的な酸化反応（以下、「第三の酸化反応」と呼ぶ）が起こることがある。第三の酸化反応は可逆的な反応であるため、電位 V_{O1} は、EC化合物の第一の酸化反応が進行し且つEC化合物の第三の酸化反応が進行しない電位であっても、第一及び第三の酸化反応が進行し且つ不可逆的な第二の酸化

反応が進行しない電位であってもよい。

[0087] 同様に、カソード性EC化合物では、可逆的な第一の還元反応が起こる電位と、不可逆的な第二の還元反応が起こる電位との間の電位で、第一の還元反応と異なる可逆的な還元反応（第三の可逆反応）が起こることがある。第三の還元反応は可逆的な反応であるため、電位VR1は、EC化合物の第一の還元反応が進行し且つEC化合物の第三還元反応が進行しない電位であっても、第一及び第三の還元反応が進行し且つ不可逆的な第二の還元反応が進行しない電位であってもよい。

[0088] EC層103は、電荷インバランスによって着色残存体となるEC化合物がアノード性EC化合物であれば被酸化物質を含み、電荷インバランスによって着色残存体となるEC化合物がカソード性EC化合物であれば被還元物質を含むことが好ましい。アノード性EC化合物及びカソード性EC化合物のどちらも着色残存体となり得る場合は、EC層103が被酸化物質及び被還元物質を含むことが好ましい。

[0089] 被酸化物質、被還元物質は、電解質中に溶解又は分散される等の状態、又は、固定化担体に固定化された状態でEC層103に含まれる。被酸化物質又は被還元物質を用いて電荷リバランスを行うことができる量的な範囲は、系中に存在している被酸化物質又は被還元物質の量に比例する。そのため、被酸化物質、被還元物質が溶解又は分散などによってEC層103に含まれることが好ましい。被酸化物質、被還元物質を固定化担体に固定化する場合は、被酸化物質、被還元物質への固定化担体に結合可能な官能基等の導入が必要になり、被酸化物質、被還元物質として利用可能な化合物の分子構造が制限されるためである。また、被酸化物質、被還元物質が溶解又は分散などによって電解質中に含まれる場合は、被酸化物質、被還元物質の固定化のためのプロセスが不要となり、EC素子100の製造プロセスが簡便になる。

[0090] 被酸化物質、被還元物質は、電解質中に溶解され、EC層103において電解質中を自由に移動可能で、第一の電極101又は第二の電極102に到達できる状態であることがより好ましい。

[0091] 被酸化物質、被還元物質が電解質中を自由に移動可能な状態にすることにより、被酸化物質、被還元物質を固定化するための固定化担体を必要としないため、EC素子100の小型化に貢献できる。また、被酸化物質、被還元物質を固定化する場合、固定化担体の表面積等により、固定化できる被酸化物質、被還元物質の量が制限されることがある。電解質中に被酸化物質、被還元物質を溶解する場合は、溶解度等の限界はあるが、EC層103に含まれる被酸化物質、被還元物質の量の制限は固定化する場合と比べて小さい。そのため、電解質中に被酸化物質、被還元物質を溶解する方法により、より多くの被酸化物質、被還元物質を系中に存在させることができる。

[0092] [駆動手段の構成]

駆動手段510の構成について、図5を参照して説明する。図5は、駆動手段510の構成の一例を説明する模式図である。駆動手段510は、EC素子100の透過率をパルス幅変調により制御する手段で、駆動電源501、抵抗切替部502、制御部503及び取得部504を有する。駆動手段510は、パルス電圧波形の波高値を変化させずにEC素子100の透過率を維持し、パルス電圧波形の一周期に占める印加電圧の印加期間の割合（Duty比）を変えることでEC素子100の透過率を制御する。駆動手段510がEC素子100に印加する電圧が変わると、電位が変更する。これにより、EC層103における各化合物の酸化還元反応の状態を変更することができる。

[0093] (1) 駆動電源

駆動電源501は、EC素子100に、EC層103における電気化学反応を生じるのに必要な電圧を印加する。EC素子100のEC層103が複数種のEC化合物を含有する場合、EC化合物の酸化還元電位差やモル吸光係数の差に起因して吸収スペクトルが変化する場合がある。駆動電源501の電圧印加開始あるいは印加状態の保持は、制御部503の信号で行われる。本実施形態では、EC素子100の光透過率を制御する期間においては、一定電圧の印加状態が保持される。

[0094] (2) 抵抗切替部

抵抗切替部502は、駆動電源501とEC素子100とを含む閉回路中に、抵抗R1及び抵抗R1よりも大きな抵抗R2を切り替えて直列に接続するものである。抵抗R1の抵抗値としては、少なくとも素子閉回路の最も大きなインピーダンスよりも小さいことが好ましく、好ましくは10Ω以下である。抵抗R2の抵抗値としては、素子閉回路の最も大きなインピーダンスよりも大きいことが好ましく、好ましくは1MΩ以上である。なお、抵抗R2は空気であってもよい。この場合、厳密には閉回路は開回路となるが、空気を抵抗R2と見なすことで閉回路と考えることができる。

[0095] (3) 制御部

制御部503は、抵抗切替部502に切替信号を送り、抵抗R1及び抵抗R2のスイッチングを制御する。抵抗R1のときにEC素子で着色反応が生じ、抵抗R2のときにEC素子で着色反応が生じない。抵抗R2の期間において、EC材料は自己消色を生じる。この自己消色現象は着色反応で生じたEC材料のラジカル種の不安定さや、異なる電位を持つ対向電極への拡散、アノード材料のラジカル種とカソード材料のラジカル種の溶液中での衝突などに起因する。

[0096] この着色量と自己消色量が釣り合うところで、吸光度が保持される。駆動電源501の一定電圧下で、Duty比を固定して有機EC素子を駆動させると、吸光度の変化は過渡状態を経て飽和し、かつ、その飽和した吸光度が保持される。吸光度を小さくするには、直前のDuty比よりも小さなDuty比に固定すれば良く、また、吸光度を大きくするには、直前のDuty比よりも大きなDuty比に固定すればよい。この際、制御信号の1周期が遅い場合は、吸光度変化の増減が視認される場合があるため、1周期は100ミリ秒以下であることが好ましく、より好ましくは10ミリ秒以下である。

[0097] EC素子100の駆動手段としては、Duty比によって透過率を調整する方法に限らず、電圧の波高値を変化する方法、又は抵抗R2の期間に消去

電圧を印加する方法、抵抗 R 1 の期間に短絡する方法、等が適宜使用可能である。

[0098] (4) 取得部

取得部 5 0 4 は、E C 素子 1 0 0 における電荷のバランスの情報を取得する。この取得部 5 0 4 で取得した情報に基づいて、制御部 5 0 3 は、駆動電源 5 0 1 が E C 素子 1 0 0 に印加する電圧を制御する。取得部 5 0 4 における電荷バランスの情報の取得方法としては、E C 層 1 0 3 の電荷バランスを検知する検知手段、又は、使用者が情報を入力する入力手段等がある。取得部 5 0 4 における電荷バランスの検知方法についての詳細は、後述する。

[0099] なお、駆動手段 5 1 0 の各構成部材を配置する位置は特に限定されない。例えば、E C 素子 1 0 0 を窓材に使用する場合は、駆動手段 5 1 0 の構成の一部又は全部を窓枠等に配置してもよい。また、駆動手段 5 1 0 の各構成部材は E C 素子を利用する装置の構成部材を共通に利用してもよい。例えば、E C 素子 1 0 0 を撮像装置に利用する場合、撮像装置の制御手段が制御部 5 0 3 の機能を有していてもよい。このような構成にすることにより、装置の小型化に寄与することができる。E C 装置 5 0 0 の各構成を一体に構成すれば、E C 素子の交換等を行った場合でも、各 E C 素子に特有の特性を反映させた動作を実現できる。

[0100] [E C 層における反応]

以下に、E C 層 1 0 3 における酸化還元反応について説明する。ここでは、アノード性 E C 化合物と、被酸化物質の反応について説明する。ただし、以下の説明は、極性が逆であればカソード性 E C 化合物及び被還元物質にも共通する事項なので、以下の説明においては、括弧内に「又は」の記載とともにカソード性の場合についても併記することがある。

[0101] (1) 着消色に関する反応

第一の電極 1 0 1 と第二の電極 1 0 2 との間にアノード性（又はカソード性）E C 化合物が可逆的に酸化（又は還元）される第一の酸化（又は還元）反応が起こる電圧を印加すると、E C 化合物が酸化（又は還元）されて着色

体となる。このとき、電荷のインバランスが生じていない状態でEC層103に含まれる被酸化（又は被還元）物質が酸化（又は還元）されると、電荷バランスを変更する反応が生じるおそれがある。その結果、電荷インバランスを引き起こしたり、電荷リバランスに使用可能な被酸化（又は被還元）物質が減少したりすることがある。電荷リバランスをする意図のない時に被酸化（被還元）物質が不可逆的に酸化（又は還元）されることを防ぐために、被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応は、第一の酸化（又は還元）反応よりも起こりにくいことが好ましい。

[0102] EC素子100を消色状態にすると、アノード性（又はカソード性）のEC化合物が還元（又は酸化）されて消色する。

[0103] （2）電荷リバランスに関する反応

電荷インバランスが発生すると、EC素子100を消色駆動してもアノード性（又はカソード性）のEC化合物の一部が酸化（又は還元）された状態、すなわち着色体のまま残存するため、色残りが発生する。本実施形態のEC素子100は、このような電荷インバランスが発生した場合に、被酸化（又は被還元）物質の不可逆的な酸化（又は還元）反応を用いて電荷リバランスを行う。なお、以下の説明では、単体のEC材料としてみたときに、第一の可逆反応で発生した通常の着色体と同種の着色体のまま残存するEC化合物を「残存着色体」と呼ぶ。

[0104] 具体的には、第一の電極101と第二の電極102とに印加する電圧を変更して、被酸化（又は被還元）物質を不可逆的に酸化（又は還元）する。このとき、正常なアノード性（又はカソード性）のEC化合物が不可逆的に酸化（又は還元）される第二の酸化（又は還元）反応が起こる。その結果、EC素子100の着色に使用可能なEC化合物が減少するため、着色不良、不可逆的に酸化（又は還元）したEC化合物が着色体となることによる消色不良が生じる恐れがある。そのため、EC化合物が不可逆的に酸化（又は還元）することを防ぐために、被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応は、第二の酸化（又は還元）反応よりも起こりやすいことが好ましい。

- [0105] 被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応が、第一の酸化（又は還元）反応より起こりにくく、第二の酸化（還元）反応より起こりやすくなるためには、被酸化（又は被還元）物質が上述の条件（i）（又は条件（ii））を満たせばよい。
- [0106] 第一の電極101又は第二の電極102の一方で被酸化（又は被還元）物質が不可逆的に酸化（又は還元）されると、以下のいずれかの反応が起こり、残存着色体であるアノード性（又はカソード性）のEC化合物の消色体が再生される。その結果、消色状態におけるEC素子100の色残りを低減できる。当該反応とは、他方の電極において着色状態で残存しているアノード性（又はカソード性）のEC化合物が還元（又は酸化）される反応、EC層103内において還元（又は酸化）されたカソード性（又はアノード性）のEC化合物が残存着色体と反応して残存着色体を還元（又は酸化）する反応等が挙げられる。
- [0107] 被酸化（又は被還元）物質が酸化（又は還元）されて着色体になると、EC素子100の着色状態における吸収スペクトルの形状及び消色状態における透明性に影響を与えてしまう。そのため、被酸化（又は被還元）物質は、その酸化体（又は還元体）が着色しないものを選択することが好ましい。すなわち、被酸化（又は被還元）物質は、上述の条件（D）（又は条件（H））を満たす。
- [0108] このように、EC素子100は、アノード性EC化合物が残存着色体となる「アノード性の電荷インバランス」が生じた場合、条件（A）～（D）を満たす被酸化物質を不可逆的に酸化することにより、電子を供給して電荷リバランスを行う。また、EC素子100は、カソード性EC化合物が残存着色体となる「カソード性の電荷インバランス」が生じた場合、条件（E）～（H）を満たす被還元物質が電子を受け取って不可逆的に還元することにより電荷リバランスを行う。
- [0109] 電気化学的な酸化還元反応においては、EC化合物等の酸化還元物質、被酸化物質、及び被還元物質のそれぞれが酸化還元される電位は点に限らず、

幅を持つことがある。そのため、条件 (i) (又は (i i)) を満たす被酸化 (被還元) 物質を用いても、EC 化合物が可逆的に酸化 (又は還元) される際に被酸化 (又は被還元) 物質も酸化 (又は還元) されることがある。また、被酸化 (又は被還元) 物質が酸化 (又は還元) される際に EC 化合物が不可逆的に酸化 (又は還元) されたりすることもある。

[0110] このような現象を防ぐために、EC 化合物の酸化還元電位と、被酸化物質又は被還元物質の酸化還元電位との差を設計することが望ましい。例えば、被酸化 (又は被還元) 物質が酸化 (又は還元) される電位 V_{O1} (又は V_{R1}) と、アノード性 (又はカソード性) EC 化合物の第一の酸化 (又は還元) 反応が起こる電位 V_{A1} (又は V_{C1}) との電位差は、100 mV 以上である。電位 V_{O1} (又は V_{R1}) と電位 V_{A1} (又は V_{C1}) との電位差は、より好ましくは 200 mV 以上である。また、電位 V_{O1} (又は V_{R1}) と、アノード性 (又はカソード性) の EC 化合物の第二の酸化 (又は還元) 反応が起こる電位 V_{A2} (又は V_{C2}) との電位差は、好ましくは 100 mV 以上、より好ましくは 200 mV 以上である。

[0111] [EC 素子の駆動方法]

EC 装置 500 の駆動方法について述べる。上述したように EC 素子 100 を着色状態にする場合には、第一の電極 101 及び第二の電極 102 の間に、第一の電圧 V_{11} を印加する。第一の電圧 V_{11} を印加した場合の第一の電位 V_{21} は、EC 化合物が着色体となる第一の酸化還元反応が進行し、且つ、被酸化物質の不可逆的な酸化反応又は被還元物質の不可逆的な還元反応が進行しない電位である。

[0112] 取得部 504 は、EC 素子 100 における電荷バランスの情報を適宜取得する。制御部 503 は、取得部 504 の情報に基づいて、駆動電源 501 からの駆動電圧を第一の電位 V_{21} となる第一の電圧 V_{11} から第二の電位 V_{22} となる第二の電圧 V_{12} に変更する。具体的には、制御部 503 は、取得部 504 としての検知手段の検知結果から電荷インバランスが発生していると判断された場合に、駆動電源 501 を制御して電位を変更する。

- [0113] 電荷インバランスの発生は、消色時の透過率を参照しても、着色時の透過率を参照してもよい。消色時の透過率は、素子が最大の透過率で駆動しようとしている状態の透過率を参照するのが好ましい。着色時の透過率は、素子が最小の透過率で駆動しようとしている状態の透過率を参照するのが好ましい。
- [0114] 駆動電源501は、被酸化物質、被還元物質の不可逆的な酸化又は還元反応が進行するように第二の電圧V12をEC素子100に印加する。これにより、上述の電荷リバランスのための酸化還元反応が進行する。第二の電位V22は、被酸化物質、被還元物質の不可逆的な酸化又は還元反応が起こり、且つ、EC化合物の不可逆的な第二の酸化還元反応が起こらない電位である。電荷リバランスが行われたら、制御部503は、第1の電圧V11に変更する。
- [0115] 本実施形態において、電荷リバランスを行うタイミングは特に限定されないが、消色状態のEC素子100から電荷バランスの情報を取得し、その情報に基づいて適宜電荷リバランスを行うことが好ましい。EC素子100を消色駆動して十分な時間を経過した後も残存する着色状態のEC化合物は、基本的に電荷インバランスによって生じるものと考えられるためである。
- [0116] このため、消色駆動時に、被酸化還元性元物質が反応する電位を所定の時間だけ印加することにより、EC化合物の残存着色体を電荷リバランスによって消色する方法が例として挙げられる。
- [0117] このときに印加する電位と消色駆動時の電位との電位差は、EC層103に含まれるEC化合物及び電解質の劣化反応が起こる等、EC素子100の構成要素に使用上悪影響の出ない範囲で設定することになる。具体的には、被酸化物質の酸化反応又は被還元物質の還元反応が進行しつつ、EC素子100に含まれるEC化合物の不可逆的な反応が進行しない電位差である。なお、電荷リバランスを行う際の印加電圧の絶対値を大きくすると、電荷リバランスに必要な電極反応を促進する点で有利である。
- [0118] 一方、電荷リバランスを行う際の印加電圧の絶対値を小さくすると、EC

化合物への悪影響及び消費電力の増大を抑制できる点で有利である。電荷リバランスを行う際に印加する電圧の範囲は、素子の特性、使用環境等に合わせて適宜設定することが好ましい。

[0119] また、本明細書においては、電荷リバランスを行う際の駆動方法については、印加する電圧を制御する電圧制御の観点で記載を行っている。しかし本発明の駆動方法は、電圧制御に限定されず、EC素子100の第一の電位V21、第二の電位V22が所定の電位範囲となる限りにおいて、電流制御（電荷量制御）の制御方法を用いることもできる。

[0120] 電流制御を選択する場合は、例えば、以下の方法によって電荷リバランスを行うことができる。EC素子100を通常のフル着色状態とし、その時の、第一の電極101と第二の電極102との間流れる電流値を測定する。その後、その電流値を超える電流を流すよう、第一の電極101と第二の電極102との間の電流値を制御する。その結果、第一の電極101と第二の電極102との間にかかる電位差は、アノード性（又はカソード性）のEC化合物が可逆的に酸化（又は還元）される第一の酸化（又は還元）反応が起こる電圧を越えて、被酸化（又は被還元）物質が酸化（又は還元）される電位差となり、電荷のリバランスが進行する。このときのフル着色状態を超える電流値の程度は、EC素子中に加えられたEC化合物と被酸化（又は被還元）物質の濃度比等により異なる。例としては、フル着色状態の電流値の101%～200%の範囲を挙げることができる。

[0121] すなわち、電荷リバランスのための電圧または電流の印加ステップで印加される電圧または電流は、エレクトロクロミック素子を着色させる場合に印加される電圧または電流よりも大きい。エレクトロクロミック素子は、電荷リバランスにおいて、通常駆動よりも大きなエネルギーを与えられるということができる。

[0122] 電荷リバランスのための電圧の印加時間は、印加電圧の値によって異なる。基本的には、電荷リバランスのための電圧の印加時間は、電極表面で電気二重層が形成されてファラデー電流が流れ始める時間より長く、且つ、電荷

バランスが正常点を超えて反対極性の電荷インバランスが発生するまでの期間より短いことが好ましい。なお、電圧の印加時間は、印加する電圧の値によって異なる。また、電圧の印加時間は、EC素子100の応答速度等にも依存するが、例として、1ms以上10s以下とすることができる。短い時間電圧を印加した後のEC素子100の電荷バランスに基づいて、次の印加時間、印加電圧を選択することも好ましい。

[0123] 電荷リバランスのために印加する電圧の印加パターンは、連続印加、又はパルス状等のあるパターンを持って印加することが好ましく、中でもパルス状に電圧を印加することが好ましい。

[0124] またEC素子100の電荷バランスの情報を取得し、その情報に基づいて印加する電圧の極性、大きさ等を決定してもよい。この電荷バランスの情報を取得する手段については、以下に説明する。

[0125] [電荷バランスの情報を取得する手段]

取得部504が電荷バランスの情報を取得する手段について説明する。取得部504がEC素子100の電荷のバランスの情報を取得する手段としては、例えば、EC化合物の光吸収を利用してEC層103の電荷バランスを検知する手段、又は、電極電位測定を利用EC層103の電荷バランスを検知する手段等がある。

[0126] (1) 光吸収を利用する検知手段

EC化合物の光吸収を利用して電荷バランスを検知する手段としては、EC層103に含まれているアノード性EC化合物及びカソード性EC化合物のそれぞれの特徴的な吸収波長における光の吸収量を測定する測定手段がある。図1Bには、光の吸収量を測定する測定手段を有するEC素子100の構成の一例を示した。

[0127] 図1Bに示すように、EC素子100は、2つの光源150と、2つの光源150のそれぞれから射出されてEC素子100を通過した光を検出する2つの検出部151と、を有する。電荷インバランスが発生すると、消色状態における光の吸収量が大きくなったり、着色状態における光の吸収量の比

が変化したりするため、光の吸収量から電荷のバランスを検知することができる。

[0128] 具体的には、初期状態における消色状態での光吸収量からの光吸収量の変化量を求め、光吸収量の変化量が閾値を超えていたら電荷インバランスが発生していると判断する。光吸収量の変化量としては、初期状態における消色状態での光吸収量と適宜測定した光吸収量との差又は比等を用いることができる。

[0129] 使用する光源 150 は、電荷のバランスを検知するために必要な強度の光を射出でき、EC素子 100 の用途としての特性に影響を及ぼさないものが望ましい。具体的には、高原 150 は、アノード性 EC 化合物及びカソード性 EC 化合物のそれぞれの特徴的な吸収波長の光を射出する。光源 150 としては、例えば LED 等を用いることができる。検出部 151 は、電荷のバランスを検知するために必要な感度があり、EC素子 100 の用途としての特性に悪影響を及ぼさないものであればよく、具体的には、フォトダイオード等の受光素子が挙げられる。

[0130] (2) 電極電位を利用する検知手段

電極電位測定を利用して電荷バランスを検知する方法としては、参照電極等を用いて、第一の電極 101 又は／及び第二の電極 102 の電極電位を測定する方法が一例として挙げられる。以下に、アノード性 EC 化合物が残存着色体となる場合を例にとって、より具体的に説明する。なお、以下の説明は、極性が逆であればカソード性 EC 化合物の着色が残る場合も当てはまるため、括弧内に「又は」と記載してカソード性 EC 化合物が残存着色体となる場合についても併記することがある。

[0131] アノード性（又はカソード性）EC 化合物が残存着色体となっている場合、EC層 103 中のカソード性（又はアノード性）EC 化合物はほぼ還元（又は酸化）されて消色状態となる。そのため、消色状態における第一の電極 101 又は／及び第二の電極 102 の電位は、アノード性（又はカソード性）の EC 化合物の酸化体と還元体との比によって規定されると考えられる。

[0132] EC化合物として用いられる材料は、高い可逆性を持つ酸化還元特性を示すことが好ましい。高い可逆性を示さない材料を用いると、EC素子の応答性及び耐久性が低下したり、消費電力が増大したりするためである。したがって、残存着色体が存在すると、第一の電極101又は／及び第二の電極102の電位は、ネルンストの式に従い、その酸化体と還元体との活量比の自然対数に比例して、アノード性（又はカソード性）のEC化合物の標準電極電位からずれた値を示す。酸化体と還元体との活量比は、近似的に酸化体と還元体との濃度比に置き換えることができる。これを利用すれば、電荷バランスを検知することができる。

[0133] 例として、アノード性EC材料及びカソード性EC化合物が電解質中に溶解し、かつ自由に動ける場合について述べる。その場合は、第一の電極101及び／又は第二の電極102の電位は、アノード性EC化合物又はカソード性EC化合物のいずれの酸化還元電位に近いかによって判断できる。例えば、電極電位が、カソード性EC化合物の酸化還元電位に近ければ、電荷のバランスは、カソード性EC化合物が色残りする方向に傾くと判断できる。すなわち、アノード性（又はカソード性）の電荷インバランスが発生していると判断できる。

[0134] また、アノード性EC化合物とカソード性EC化合物とが、第一の電極101と第二の電極102とのそれぞれに固定化されている場合について述べる。第一の電極101又は第二の電極102の電位が、該電極に固定化されているEC化合物の酸化還元電位からどの方向にどの程度シフトしているかを測定することにより、電荷バランスを判断することができる。

[0135] 例えば、アノード性EC化合物の酸化体が残存着色体となる場合、カソード性EC化合物を固定化した電極の電位は、酸化還元電位に比して十分に正な電位となり、カソード性EC化合物のほとんどが酸化体（消色体）であると考えられる。アノード性EC化合物を固定化した電極の電位は、アノード性EC化合物の酸化還元電位に近く、アノード性EC化合物の酸化体と還元体とが共存していると考えられる。

[0136] (3) その他の方法

また、取得部504として、使用者がEC素子100の着色の様子等から目視で電荷インバランスの有無を判断した情報を入力する入力手段を用いてもよい。例えば、使用者が電荷インバランスの発生ありと判断した場合に、入力手段に電荷インバランスが生じているという情報を入力すれば、その情報に基づいて制御部503が駆動電源501の電圧を変更する。その場合は、入力手段としては、使用者が操作可能な位置に配置された専用のボタン等を用いればよい。

[0137] [吸収スペクトル]

着色状態又は消色状態のEC素子100の吸収スペクトルを図3Bに示す。図3Bは、EC素子100の着色状態又は消色状態の吸収スペクトルを示す図である。また、比較のために、EC層に被酸化物質、被還元物質を含まないEC素子の吸収スペクトルを図3Aに示す。図3A、3Bのそれぞれは、相補型のEC素子の吸収スペクトルを計算により求めた結果である。計算では、アノード性EC化合物を455nm及び500nmに吸収ピークを有する化合物とし、カソード性EC化合物を605nmに吸収ピークを有する化合物とした。

[0138] 電荷バランスが正常な場合、着色状態におけるEC素子100の吸収スペクトルは、着色状態におけるEC層に被酸化物質、被還元物質を含まないEC素子の吸収スペクトル（図3Aのスペクトル301）と同じになる。

[0139] 電荷インバランスが発生し、カソード性EC化合物の着色体が残存した場合の各EC素子の消色状態における吸収スペクトルは、図3Aのスペクトル302及び図3Bのスペクトル311のようになる。電荷インバランスが発生すると、EC素子を消色駆動しても、カソード性EC化合物の着色体由来する605nmの吸収ピークが観測される。

[0140] カソード性EC化合物の着色体が残存した場合の各EC素子の着色状態における吸収スペクトルは、図3Aのスペクトル303及び図3Bのスペクトル312のようになる。スペクトル303、312のように、カソード性の

電荷インバランスが発生すると、正常な状態のスペクトル 301 とを比較して、アノード性 EC 化合物に由来する 455 nm 及び 500 nm の吸収が相対的に低下する。

[0141] 本実施形態の EC 素子 100 において、被酸化物質の不可逆的な酸化反応又は被還元物質の不可逆的な還元反応を用いて電荷リバランスを行うと、EC 素子 100 の着色状態における吸収スペクトルは、スペクトル 313 のようになる。スペクトル 313 は、電荷バランスが正常な場合の吸収スペクトル 301 と略一致しており、被酸化物質又は被還元物質を用いた電荷リバランスを行うことによって、着色状態における吸収スペクトルの形状の変化が低減されていることが分かる。

[0142] [EC 化合物と被酸化物質／被還元物質との酸化還元電位の関係]

被酸化物質が条件 (B)、(C) を満たすか否か、又は被還元物質が条件 (F)、(G) を満たすか否かを判定するために、EC 層 103 に含まれる化合物の酸化還元電位の関係を調べる方法について、以下に説明する。なお、EC 化合物及び被酸化物質、被還元物質の酸化還元電位の関係を調べる方法は、後述の方法に限定されず、種々の方法を適用できる。

[0143] なお、以下の説明では、アノード性 EC 化合物と被酸化物質との酸化還元電位の関係を調べる場合を例に説明する。ただし、以下の説明は、極性が逆であればカソード性 EC 化合物及び被還元物質にも共通する事項なので、以下の説明においては、括弧内に「又は」の記載とともにカソード性の場合についても併記することがある。

[0144] (1) 直接電子移動反応による方法

直接電子移動反応を用いる方法では、アノード性（又はカソード性）の EC 化合物が第一の酸化（又は還元）反応をして得られた第一の酸化体（又は第一の還元体）を、対応する被酸化（又は被還元）物質と直接接触させる。なお、第一の酸化体（又は第一の還元体）は着色体である。

[0145] 直接電子移動反応を用いる方法についてより具体的に説明する。アノード性（又はカソード性）の EC 化合物の第一の酸化体（又は還元体）を溶解さ

せた電解質を含む溶液の中に、対応する被酸化（又は被還元）物質を投入する。その結果、アノード性（又はカソード性）のEC化合物の着色状態が保持されれば、被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応が、アノード性（又はカソード性）のEC化合物の第一の酸化（又は還元）反応よりも起こりにくいことが確認できる。すなわち、被酸化（又は被還元）物質が上述の条件（B）（又は（F））を満たすことが確認できる。

[0146] （2）酸化還元電位を測定する方法

以下に説明する方法は、EC化合物及び被酸化物質、被還元物質の電極反応電位を測定し、その電極反応電位を比較する方法である。ここで酸化還元電位は、電気化学的な測定によって決定することができる。例えば、EC化合物及び被酸化物質、被還元物質のそれぞれのサイクリックボルタモグラム測定（以下、「CV測定」と言う）を行うことで測定できる。

[0147] この測定の結果、アノード性（又はカソード性）のEC化合物の第一の酸化（又は還元）反応の半波電位より、被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応が起こる電位が正（又は負）側であれば、条件（B）（又は（F））を満たすと確認できる。

[0148] また、アノード性（又はカソード性）のEC化合物の第二の酸化（又は還元）反応に起因する電流が立ちあがる電位より、被酸化（又は被還元）物質の酸化（又は還元）反応が起こる電位が負（又は正）側であれば、条件（C）（又は（G））を満たす。

[0149] CV測定を行う際は、少なくとも作用電極及び対抗電極を用意する。作用電極としては、EC素子100の電極と同様の材料からなる電極を用いることが好ましい。例えば、EC素子100の電極101、102がITOであれば、作用電極はITOを有する電極が用いられる。対向電極としては、例えば、十分な面積を有する白金電極を用いることが好ましい。またCV測定を行う際に用いられる溶媒又は支持電解質としては、EC層103に含まれる溶媒又は支持電解質を用いることが好ましい。また、ボルタモグラムの走引速度は、例えば、 20 mV s^{-1} 以上 200 mV s^{-1} 以下の範囲で適宜設定

するのが好ましい。

[0150] 上述の方法で、被酸化物質が条件（i）を満たすか否か、又は被還元物質が条件（i i）を満たすか否かを確認できる。すなわち、被酸化物質が条件（B）、（C）を満たすか否か、又は被還元物質が、条件（F）、（G）を満たすか否かを確認できる。

[0151] 以上説明したように、本実施形態のEC素子100によれば、条件（A）～（D）を満たす被酸化物質及び条件（E）～（H）を満たす被還元物質の少なくとも一方をEC層103に含むことにより、電荷リバランスを行うことができる。その結果、残存着色体を減少させて、EC素子の消色状態における色残り及び着色状態における吸収スペクトルの変化を低減することができる。

[0152] また、本実施形態のEC素子100では、消色状態における色残りが発生していない場合は、EC化合物の第一の酸化還元反応が進行する程度の電圧を印加し、電荷インバランスを補正する際に電位を大きくすればよい。そのため、消費電力の増大を抑制できる。

[0153] 特許文献1のレドックスバッファーを含むEC素子は、消色状態における色残りを低減することができる。しかし、上述したように、特許文献1の方法では電荷リバランスを行うことができない。そのため、着色状態においてアノード性EC化合物の着色体とカソード性EC化合物の着色体との比が変わり、吸収スペクトルが変化するおそれがあった。

[0154] これに対し、本実施形態のEC素子100によれば、電荷リバランスを行うことができるため、着色時の吸収スペクトルの形状の変化を低減することができる。

[0155] また、レドックスバッファーは、EC素子に含まれるEC化合物よりも酸化還元されやすいため、EC素子を着色駆動するための消費電力が大きくなり、また応答速度が低下するおそれがあった。それに対し、本実施形態のEC装置500によれば、電荷リバランスを行う場合にのみ被酸化物質を酸化又は被還元物質を還元させればよいとため、消費電力の増大及び応答速度の低

下を従来よりも低減することができる。

[0156] 相補型のEC素子の電荷リバランスを行う方法として、本実施形態のように被酸化物質又は被還元物質の不可逆的な反応を用いる方法以外に、EC層に過大な電圧を印加し、EC層に含まれるEC化合物を不可逆的に分解するという方法も考えられる。

[0157] しかし、このような方法を用いた場合、EC素子の着色に用いられるEC化合物が不可逆的に分解されるため、EC素子における着色濃度が低下するおそれがある。電荷インバランスによる色残りの程度は、そのため、EC化合物の分解による着色濃度の低下は、初期のうちは軽微な範囲にとどまる可能性がある。しかし、EC化合物の不可逆的に分解を繰り返すと、EC化合物の濃度が低くなり、着色濃度の低下による着色不良は無視できないものとなる恐れがある。

[0158] 図4には、着色状態におけるEC層の着色濃度とEC化合物の電荷リバランスの実施回数との関係を示す。図4では、着色濃度の初期値を1とした場合のEC層の着色濃度(R)を縦軸、電荷リバランスの実施回数(N)を横軸とし、本実施形態の方法で電荷リバランスを行った場合を丸、EC化合物の不可逆的な分解によって電荷リバランスを行った場合を三角で示す。なお、一回の電荷リバランスの量はEC化合物全体の0.1%とする。図4から分かるように、EC化合物の不可逆的な分解を行った場合は、実施回数の増加に伴ってEC層の着色濃度が小さくなるのに対し、本実施形態の方法では着色濃度はほとんど低下しない。

[0159] また、EC化合物を不可逆的に分解して得られた分解物が吸収をもち、着色体となる場合には、電荷インバランスを解消することができても分解物による色残りが生じる恐れがある。

[0160] (第二の実施形態)

本実施形態のEC素子700について、図7を参照して説明する。EC素子700は、第三の電極730を有するEC素子である。図7AはEC素子700の構成を説明する上面図で、図7BはEC素子700の構成を説明す

る断面図である。

[0161] EC素子700は、第一の電極701、第二の電極702、EC層703、基板704、シール材705、及び第三の電極730を有する。一对の基板704の間に第一の電極701と第二の電極702とが対向するように配置されており、第一の電極701と第二の電極702との間にEC層703が配置されている。シール材705は、一对の基板704の間に配置されており、一对の基板704とシール材705とでセルが形成されている。セルには、開口部710が設けられており、開口部710は封止材720で封止されている。第一の電極701、第二の電極702、EC層703、基板704、及びシール材705は、第一の実施形態の対応する構成部材と同様であるため、詳細な説明を省略する。

[0162] 第三の電極730は、電荷リバランスを行うための、被酸化物質の不可逆的な酸化反応、又は、被還元物質の不可逆的な還元反応を行う電極である。被酸化物質、被還元物質が不可逆的に反応することにより、第一の電極及び第二の電極を汚染してしまう恐れがある。そのため、必要に応じて第三の電極730を設けて、この第三の電極730で電荷リバランスのための反応を行う構成としてもよい。このような構成にすることにより、第三の電極730において、被酸化物質が不可逆的に酸化される、又は被還元物質が不可逆的に還元される。そのため、酸化された被酸化物質又は還元された被還元物質が第一の電極及び第二の電極に吸着して、EC化合物の酸化還元反応が阻害されたり、EC層の透明性が低下したりすることを低減できる。

[0163] 第三の電極730として用いる材料は、特に限定されず、第一の実施形態の第一の電極101又は第二の電極102と同様の材料を用いることができる。また、第三の電極730は、必要に応じて実効面積の大きな多孔質構造を有する材料を用いることができる。実効面積を大きくすることにより、第三の電極730の投影面積を小さくすることが可能となり、EC素子700の小型化に貢献できる。

[0164] 第三の電極730として使用できる多孔質構造を有する材料としては、導

電性酸化物であるスズドーパ酸化インジウム（ITO）、酸化亜鉛、ガリウムドーパ酸化亜鉛（GZO）、アルミニウムドーパ酸化亜鉛（AZO）、酸化スズ、アンチモンドーパ酸化スズ（ATO）、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）、ニオブウムドーパ酸化チタン（TNO）、酸化チタン、多孔性炭素材料、及び多孔性金属のいずれか1つ又はこれらを組み合わせた膜等を使用することができる。

[0165] 多孔質構造は、大きな実効面積を実現するために、作製上の観点よりナノメートルスケールの微細構造を有することが好ましい。この多孔質構造の形状及び製法に制限はなく、連通孔を有するナノ粒子膜、ナノロッド、ナノワイヤ、ナノチューブ等のナノ構造体等を用いることができる。その中でも、体積当たりの比表面積が大きく、作製が容易な粒子膜が好適に使用される。この粒子膜の形成に用いられる粒子のサイズは、平均粒径が300nm以下であることが好ましく、より好ましくは50nm以下である。

[0166] また、第三の電極730が、EC素子100に取り入れられる光の光路から外れた位置に配置される場合は、上述の透明導電性酸化物に限らず、光を散乱する導電性電極、不透明の多孔性導電体、炭素材料、又は白金、チタン等の金属等を使用することができる。

[0167] 第一の電極701、第二の電極702及び第三の電極730の配置について、説明する。第一の電極701及び第二の電極702は、EC素子700の電極配置として一般的に知られている配置方式を用いることができる。代表的な例としては、本実施形態のように、基板704上にそれぞれ形成された第一の電極701と第二の電極702とが対向し、1μmから500μm程度の電極間距離を設けた配置方式がある。

[0168] 第三の電極730は、その材料が多孔質構造を有する金属又は炭素等の可視光の透過率の低い材料であると、第三の電極730によってEC層703における光の透過率が著しく低減されるおそれがある。また、第三の電極730の材料として透過率の高い材料を用いた場合でも、第三の電極730と電解質との間に屈折率差があると、散乱等によりEC層703における光の

透過率を低下させるおそれがある。そのため、第三の電極 730 は、第一の電極 701 又は第二の電極 702 の少なくとも一方を透過する光の光路外に配置することが好ましい。

[0169] なお、「光路外」とは、EC素子を光吸収素子として用いる場合に、対象とする光の光路から外れていることを意味する。EC素子を撮像装置の透過型フィルタとして用いる場合を例にとって述べる。その場合、EC素子を透過する全ての光のうち、撮像装置の受光素子（例えばCCDセンサー、CMOSセンサー）の全領域の中で、撮像に用いられる領域に到達する光についての光路から外れた位置に第三の電極 730 を配置することが好ましい。第三の電極 730 を光路外に配置することにより、第三の電極 730 の構成材料の選択の自由度を向上することができる。また、電荷リバランスのための反応を第三の電極 730 で行うことにより、不可逆的に酸化された被酸化物質又は不可逆的に還元された被還元物質の、EC素子 700 の透過性への影響を小さくすることができる。

[0170] （第三の実施形態）

本実施形態のEC素子は、第一の実施形態のEC層 103 に、以下の条件（a）～（c）又は（d）～（f）を満たす酸化還元物質を更に含む以外は、第一の実施形態と同様である。

[0171] 上述したように、被酸化物質は条件（A）～（D）を満たし、電気化学的な酸化反応が不可逆的に進行する物質である。被還元物質は条件（E）～（H）を満たし、電気化学的な還元反応が不可逆的に進行する物質である。それに加え、本実施形態では、EC層 103 に、可逆的な酸化還元反応が電気化学的に進行する複数の酸化還元物質を含む。複数の酸化還元物質は、少なくとも1つのEC化合物と、以下の条件（a）～（c）又は（d）～（f）を満たす酸化還元物質と、が含まれる。EC層 103 は、さらに別のEC化合物を1種類又は複数種類含んでいてもよい。また、EC層 103 は、条件（a）～（c）又は（d）～（f）を満たす酸化還元物質を複数含んでいてもよい。

[0172] (a) 可逆的に酸化される。

(b) 可逆的な酸化反応が、EC層に含まれるアノード性EC化合物が着色状態となる可逆的な酸化反応よりも起こりにくい。

(c) 可逆的な酸化反応が、EC層に含まれるアノード性EC化合物の不可逆的な酸化反応よりも起こりやすい。

(d) 可逆的に還元される。

(e) 可逆的な還元反応が、EC層に含まれるカソード性EC化合物が着色状態となる可逆的な還元反応よりも起こりにくい。

(f) 可逆的な還元反応が、EC層に含まれるカソード性EC化合物の不可逆的な還元反応よりも起こりやすい。

なお、条件(b)及び(c)を満たす酸化還元物質は、条件(iii)を満たす。また、条件(e)及び(f)を満たす酸化還元物質は、条件(iv)を満たす。

[0173] (iii) 可逆的に酸化される電位 V_{O2} が、EC層103に含まれるアノード性EC化合物が可逆的に酸化される電位 V_{A1} と、該アノード性EC化合物が不可逆的に酸化される電位 V_{A2} と、の間である。

[0174] (iv) 可逆的に還元される電位 V_{R2} が、EC層103に含まれるカソード性EC化合物が可逆的に還元される電位 V_{C1} と、該カソード性EC化合物が不可逆的に還元される電位 V_{C2} と、の間である。

[0175] 条件(a)～(c)又は(d)～(f)を満たす酸化還元物質は、可逆的に酸化又は還元された場合に、着色しないことが好ましい。さらに、条件(a)～(c)又は(d)～(f)を満たす酸化還元物質は、EC化合物が着色状態となるために酸化還元され始める電位において電気化学的に酸化還元されないことが好ましい。

[0176] EC層103が被酸化物質と、条件(a)～(c)を満たす酸化還元物質とを含む場合、条件(a)～(c)を満たす酸化還元物質の方が被酸化物質より反応性が高く、酸化されやすいことが好ましい。すなわち、条件(a)～(c)を満たす酸化還元物質が初期状態から可逆的に酸化される電位は、

アノード性EC化合物の第一の酸化反応が起こる電位と、被酸化物質が不可逆的に酸化される電位と、の間であることが好ましい。

[0177] また、EC層103が被還元物質と、条件(d)～(f)を満たす酸化還元物質とを含む場合、条件(d)～(f)を満たす酸化還元物質の方が被還元物質より反応性が高く、還元されやすいことが好ましい。すなわち、条件(d)～(f)を満たす酸化還元物質が初期状態から可逆的に還元される電位は、カソード性EC化合物の第一の還元反応が起こる電位と、被還元物質が不可逆的に還元される電位と、の間であることが好ましい。

[0178] 本実施形態の条件(a)～(c)を満たす酸化還元物質は、条件(iii)を満たす。そのため、EC素子に過渡的に大きな電流が流れた場合、EC化合物の劣化につながるEC化合物の不可逆的な酸化反応(第二の酸化反応)よりも、条件(a)～(c)を満たす酸化還元物質の酸化反応が優先される。また、本実施形態の条件(d)～(f)を満たす酸化還元物質は、条件(iv)を満たす。そのため、EC素子に過渡的に大きな電流が流れた場合、EC化合物の劣化につながるEC化合物の不可逆的な還元反応(第二の還元反応)よりも、条件(d)～(f)を満たす酸化還元物質の還元反応が優先される。以上のことから、EC層に条件(a)～(c)又は(d)～(f)を満たす酸化還元物質を有していれば、不可逆的な第二の酸化又は還元反応の進行を抑制し、EC化合物の劣化を低減することができる。その結果、EC素子における電荷インバランスの発生を低減することができる。

[0179] 本実施形態のEC素子によれば、電荷インバランスが発生した場合でも、消色状態における色残りと、着色状態における吸収スペクトルの変化と、を低減することができる。

[0180] (第四の実施形態)

上述の各実施形態に係るEC素子及びEC装置は、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材等に用いることができる。

[0181] 本実施形態の光学フィルタは、上述の各実施形態に係るEC素子と、該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、E C素子を通過する光の光量を調整する能動素子である。能動素子は、例えば、トランジスタやM I M素子等が挙げられる。トランジスタは、活性領域にInGaZnOなどの酸化物半導体を有していてもよい。

[0182] 本実施形態に係るレンズユニットは、複数のレンズと、上述の各実施形態に係るE C素子を有する光学フィルタとを有する。光学フィルタは、複数のレンズの間またはレンズの外側のいずれに設けられていてもよい。光学フィルタは、レンズの光軸上に設けられることが好ましい。

[0183] 本実施形態に係る撮像装置は、本実施形態に係る光学フィルタと、この光学フィルタを通過した光を受光する受光素子と、受光素子に光を導く撮像光学系と、を有する。撮像装置は、カメラ、ビデオカメラ、カメラ付き携帯電話等が挙げられる。撮像装置は、受光素子を有する本体と、レンズを有するレンズユニットが分離できる形態でもよい。

[0184] 上述の各実施形態のE C素子は、窓材に用いることもできる。本実施形態の窓材は、一对の基板と、一对の基板の間に配置されているE C素子と、E C素子に接続されている能動素子と、を有する。一对の基板を透過する光の光量をE C素子により調整することができる。この窓材を、窓枠などと組み合わせれば窓になる。窓材は例えば、自動車の窓、飛行機の窓、建材の窓等に用いることができる。

[0185] E C素子を有する光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置及び窓材についての詳細は、特開2015-129111に記載されている。

[0186] 以下、実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

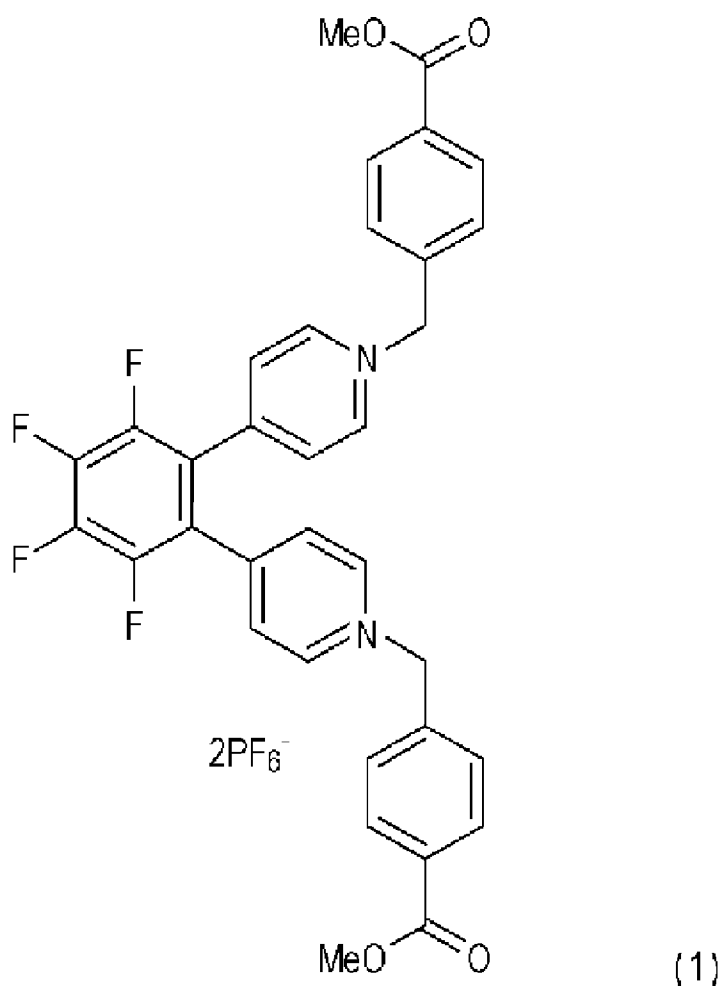
[0187] (実施例1)

[被還元物質1の合成]

被還元性物質1として、以下の構造式(1)で表される化合物を合成した。被還元性物質1は、2007-171781号公報の合成法を参照して合成した。具体的には、同公報の[化8]の合成法の原料である1,4-ジブロモベンゼンを1,2-ジブロモ-3,4,5,6-テトラフルオロベンゼ

ンに、3-ブロモプロピルホスホン酸ジエチルを4-(ブロモメチル)安息香酸メチルに置換した。また塩酸還流によるリン酸エステルの加水分解反応工程を省略した。 $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitrile) δ : 9.65 (4H, d), 8.05 (4H, d), 7.80 (4H, d), 7.45 (4H, d), 5.77 (4H, s), 3.89 (6H, s)。

[0188] [化1]



[0189] (実施例2)

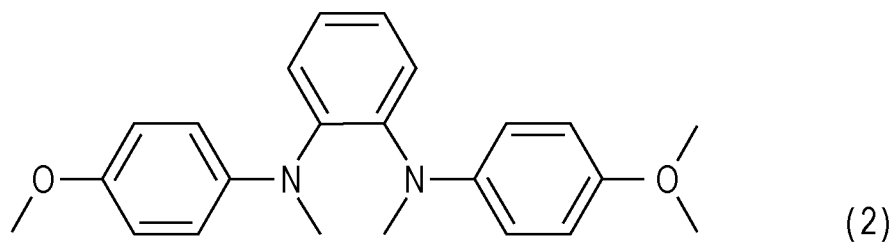
[被酸化物質1の合成]

被酸化物質1として、以下の構造式(2)で表わされる化合物を合成した

。

[0190]

[化2]



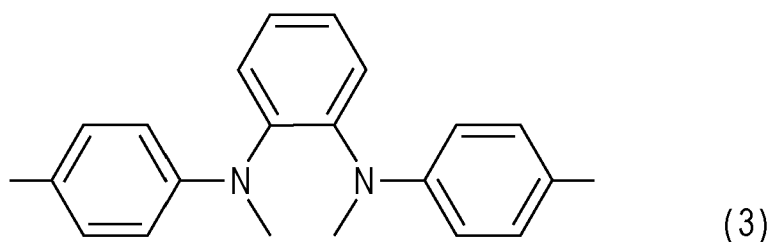
[0191] 被酸化物質 1 は、以下の方法で合成した。まず、反応容器に、酢酸パラジウムを 150mg と、トリ *t e r t* -ブチルリンの 0.2g/mL トルエン液を 1.68mL 加え、30 分撹拌した。その後、1,2-ジブロモベンゼンを 3.91g、N-メチル-*p*-アニシジンを 5.0g、ナトリウム *t e r t*-ブトキシドを 4.79g、トルエンを 5g 加え、窒素雰囲気下 120℃で 24 時間反応させた。さらに、酢酸パラジウムを 150mg、トリ *t e r t*-ブチルリンのトルエン液を 1.68mL 加え、36 時間反応した後、放冷した。得られた懸濁液を水、酢酸エチルに加えて洗浄し不要物を除去した後、水層を酢酸エチルで抽出、有機層をあわせて水、食塩水で洗浄を行い、乾燥、濃縮して粉末を得た。これをカラム精製、分取 GPC で生成を行い、被酸化物質 1 を得た。

[0192] (実施例 3)

[被酸化物質 2 の合成]

被酸化物質 2 として、以下の構造式 (3) で表わされる化合物を合成した。

[0193] [化3]



[0194] 被酸化物質 2 は、実施例 2 における被酸化物質 1 の合成において、N-メチル-p-アニシジンを用いる代わりに、N-メチル-p-トルイジンを 6.42 g 用いることにより、被酸化物質 1 の合成方法と同様の方法で合成した。

[0195] (実施例 4)

[EC 素子の作製]

第一の実施形態の EC 素子 100 を、以下に説明する方法により作製する。

[0196] 第一の電極 101、第二の電極 102 としてのインジウムドープ酸化スズ (ITO) 膜が成膜されている基板 104 を二枚用意した。基板 104 は、透明導電性ガラスを用いる。次に、シール材 105 として、100 μ m 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、二枚の基板 104 それぞれの外周に塗布する。その後、ITO 膜が対向するように二枚の基板 104 を重ね合わせて、UV 光を照射することにより接着剤を硬化させ、二枚の基板 104 を接着してセルを作成する。作成したセルは、開口部 110 を有する。

[0197] アノード性 EC 化合物、カソード性 EC 化合物、及び被酸化物質 1 を溶媒に溶解させ、EC 層 103 に含まれる電解質溶液とする。本実施例では、アノード性 EC 化合物として 5,10-ジメチル-5,10-ジヒドロフェナジン (以下、「DMDHP」と呼ぶ) を用い、カソード性 EC 化合物としてヘプチルピオロゲントリフルオロメタンスルホン酸塩 (以下「HV」と呼ぶ) を用いる。電解質溶液に含まれる DMDHP 及び HV のそれぞれの濃度は 50 mM、被酸化物質 1 の濃度は 5 mM である。得られた電解質溶液を、開口部 110 から注入した後、上述の UV 硬化性の接着剤を用いて封止材 120 で開口部 110 を封止することにより、EC 素子 100 を得る。

[0198] 本実施例では、取得部 504 として、光吸収量を測定する測定手段を有する。本実施例の検知手段は、光源 150 と、EC 層 103 を通過した光源 150 からの光を検出する検出部 151 と、を有する。

[0199] 具体的には、EC素子100の一对の基板104の一方の上面の一部に、基板104と接して2つの光源150を配置する。2つの照射手段は、一方が波長460nmの光を発光するLED、他方が波長595nmの光を発光するLEDである。2つの光源150のそれぞれが発光する光の波長は、EC層103に含まれるアノード性EC化合物及びカソード性EC化合物のそれぞれの着色体の吸収波長に対応する。そして、2つの光源150を配置した基板と対向する基板の下面に、2つの光源150のそれぞれからの光が入射するように検出部151を配置する。検出部151としては、フォトダイオードが用いられる。このように検知部151を設けることにより、EC化合物のそれぞれの着色体の吸収波長における吸光度を測定して、電荷バランスの情報として吸光度比を取得できる。

[0200] [酸化還元電位の測定]

本実施例で使用したEC化合物及び被酸化物質1について、酸化還元電位を測定して化合物の反応性を評価した。以下に、その具体的な方法及び結果を説明する。

[0201] 0.1Mのテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートの炭酸プロピレン（以下、「PC」と呼ぶ）溶液に、EC化合物としてのDMDHP、HV又は被酸化物質1をそれぞれ1mMで溶解させた溶液を調製した。次に、ITOを作用電極、白金を対抗電極、 Ag/Ag^+ (PF6, PC)を参照電極として用いてCV測定を行った。

[0202] その結果、DMDHPの第一の酸化反応の半波電位は-0.62Vであり、不可逆的な酸化反応の電位は1.35Vである。また、HVの第一の還元反応の半波電位は-1.20Vであり、不可逆的な還元反応の電位は-2.60Vである。また、被酸化物質1が不可逆的に酸化される電位は、-0.18Vである。

[0203] このことから、被酸化物質1の酸化反応は、アノード性EC化合物の第一の酸化反応よりも起きにくく、アノード性EC材料の不可逆的な酸化反応よりも起こりやすいことが確認できた。すなわち、被酸化物質1は、条件（B

）及び（C）、すなわち条件（i）を満たすことが確認できる。

[0204] [酸化時の吸収スペクトルの測定]

本実施例で使用したアノード性EC化合物であるDMDHPの第一の酸化体及び被酸化物質1の酸化体について、吸収スペクトルを測定した。

[0205] 吸収スペクトルの測定は、以下の方法で行った。上述の酸化還元電位の測定と同様の溶液を調製し、各溶液に含まれるEC化合物又は被酸化物質1の酸化電位を印加した状態で、作用電極近傍の溶液の吸収スペクトルを測定した。なお、電圧を印加する際の電極は、作用電極として白金メッシュを、対抗電極として白金を、参照電極としてAg/Ag⁺（PF₆⁻，PC）を用いた。

[0206] 図6は、測定した吸収スペクトルを示す図である。図6では、DMDHPの吸収スペクトルを実線で示し、被酸化物質1の吸収スペクトルを点線で示す。なお、本実施例のEC素子が対象とする波長領域は、425nm以上700nm以下の範囲とする。

[0207] 本実施例において、被酸化物質1が不可逆的に酸化された場合の吸光度は、アノード性EC化合物が第一の酸化反応をされた場合の吸光度と比較して小さく、実質的に着色しないものとみなせる。

[0208] [EC素子の耐久駆動]

被酸化物質を用いた電荷リバランスを行わなかった場合のEC素子の耐久性の評価を行った。第一の電極101及び第二の電極102に0.8Vの電圧を印加して着色状態とし、着色状態のまま一週間経過させた後、第一の電極101と第二の電極102を短絡しEC素子100を消色駆動する。消色状態のEC素子100において、460nm及び595nmのそれぞれの吸光度を測定し、初期状態における吸光度からの吸光度の変化量を求めた。吸光度の変化量は、460nmで+0.10、595nmで±0.00であった。このことから、455nmに吸収ピークを持つアノード性EC化合物の着色体が残存して色残り（消色不良）が発生することが確認される。

[0209] [消色不良の低減]

被酸化物質を用いて電荷リバランスを行うことにより色残りの低減を行う場合の、EC素子の駆動方法について説明する。本実施例では、取得部504としての測定手段の測定に基づいて、色残りが発生したら第一の電極101及び第二の電極102に印加する電圧を変更する。具体的には、以下のシーケンスを用いてEC装置500を駆動する。

[0210] まず、測定手段の測定結果から、460nm又は595nmにおける吸光度の初期状態の吸光度からの変化量が、0.005より大きいと判断された場合、制御部503が駆動電源501の印加電圧を1.5Vに変更する。そして、1.5Vの電圧を印加時間10msで印加する。その後、460nmにおける吸光度の変化量が0.005より大きければ、再び1.5Vの電圧を10ms印加し、460nmにおける吸光度を測定する。460nmにおける吸光度の変化量が0.005以下、又は、595nmにおける吸光度の変化量が0.005以上となったら、電圧の印加を終了する。

[0211] その結果、本実施例のEC素子100は、駆動開始より約2分で460nmにおける変化量が0.005以下となり、電圧の印加を終了した。その結果、アノード性EC化合物の着色体が残存することによる色残りが、電荷リバランスを行う前の1/20以下に低減された。また、上述の駆動方法で電荷リバランスを行った直後のEC素子100は、EC層103において色残りが均一に低減され、ほとんど見えなくなることが目視により確認される。

[0212] 一方、EC層に被酸化物質1を含まないEC素子で同様の操作を行っても、消色不良は残存する。

[0213] 本実施例のEC素子によれば、電荷インバランスが発生することにより生じた、消色状態における色残りとは、着色状態における吸収スペクトルの変化と、を低減できる。

[0214] (実施例5)

[EC素子の作製]

第二の実施形態のEC素子700を、以下に説明する方法により作製する。

。

[0215] まず、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）膜が成膜されている基板704を二枚用意する。基板704は、透明導電性ガラス（TEC15、日本板硝子製）を用いる。次に、ダイヤモンド工具を用いて、点線783の位置のFTO膜を除去する。これにより、FTO膜は、第一の電極701又は第二の電極702となる基板704の中央に配置されているFTO膜と、第一の電極701又は第二の電極702とは電氣的に独立している第三の電極730の形成領域に配置されているFTO膜と、に分割される。

[0216] 続いて、アンチモンドープ酸化スズナノ粒子（石原産業社製）12gと、濃硝酸2mLと、水200mLと、を混合し、80℃で8時間攪拌後、真空乾燥1日行うことで、酸化スズナノ粒子のケーキを得た。次に、このケーキ4gに、水20mL、ポリエチレングリコール1.2g及びヒドロキシプロピルセルロース0.4gを加えた後、15日間攪拌を行うことでスラリーを調製した。調整したスラリーを、第三の電極730の形成領域にあるFTO膜に塗布して500℃、30分の条件で焼成することにより、第三の電極730としてのアンチモンドープ酸化スズナノ粒子膜（以下、「ナノ粒子膜」ということがある。）を得た。このとき、形成したナノ粒子膜の比表面積は $450\text{ cm}^2/\text{ cm}^2$ であった。

[0217] 第三の電極730を形成した二枚の基板704に、 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 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）を用いて、シール材705を接着した。その際、第一の電極701と第二の電極702とが対向し且つ第三の電極730同士が対向し、さらに電極取出部位780が露出するように、二枚の基板704を重ね合わせる。シール材705は、その一部に開口部710を有する。接着剤は、UV光を照射することで硬化する。

[0218] EC層703に含まれる電解質溶液を作製する。本実施例の電解質溶液は、カソード性EC化合物、アノード性の酸化還元物質及び被還元物質1を含む。電解質溶液は、カソード性EC化合物としてのHVと、アノード性の酸化還元物質としてのフェロセンと、被還元物質1と、を溶媒に溶解させて調

製する。電解質溶液に含まれるフェロセン及びHVのそれぞれの濃度を50 mM、被還元物質1の濃度を5 mMとした。作製した電解質溶液を、開口部710から注入した後、上述のUV硬化性の接着剤を用いて封止材720で開口部710を封止することにより、EC素子700を得る。

[0219] 本実施例では、取得部504として、光吸収を測定して電荷バランスを検知する測定手段を設ける。測定手段は、波長595 nmの光を照射及び検出する構成とした以外は実施例4と同様である。

[0220] [酸化還元電位の測定]

本実施例で使用したEC化合物及び被還元物質1について、酸化還元電位を測定して各化合物の反応性を評価する。酸化還元電位を測定する方法は、実施例4と同様である。その結果、HVの第一の還元反応の半波電位は-1.20 Vであり、不可逆的な還元反応の電位は-2.60 Vである。また、被還元物質1が不可逆的に還元される電位は、-1.35 Vである。

[0221] この結果から、被還元物質1の不可逆的な還元反応は、カソード性EC化合物の第一の還元反応よりも起きにくく、カソード性EC材料の不可逆的な還元反応よりも起こりやすいことが確認できた。すなわち、被還元物質1は、条件(F)及び(G)、すなわち条件(i i)を満たすことが確認できる。

[0222] [還元時の吸収スペクトルの測定]

カソード性EC化合物であるHVの第一の還元体及び被還元物質1の還元体について、吸収スペクトルを測定する。吸収スペクトルの測定方法は、HV又は被還元物質1が溶解した溶液を用い、それぞれが還元される電位を印加した以外は、実施例4と同様の方法で行う。

[0223] 図8は、測定した吸収スペクトルを示す図である。図8では、HVの吸収スペクトルを実線で示し、被還元物質1の吸収スペクトルを点線で示す。なお、本実施例のEC素子が対象とする波長領域は、425 nm以上700 nm以下の範囲とする。

[0224] 本実施例において、被還元物質1が不可逆的に酸化された場合の吸光度は

、カソード性EC化合物が第一の還元反応をされた場合の吸光度と比較して小さく、実質的に着色しないものとみなせる。

[0225] [EC素子の耐久駆動]

被還元物質を用いた電荷リバランスを行わなかった場合の本実施例のEC素子700の耐久性の評価を行う。耐久性の評価の方法は、EC素子を着色状態とする際に第一の電極701及び第二の電極702に印加する電圧を1.0Vとした以外は、実施例4と同様である。消色状態のEC素子において、595nmの吸光度を測定し、初期状態における吸光度からの吸光度の変化量を求めたところ、吸光度の変化量は±0.10である。このことから、カソード性EC化合物の着色体が残存して色残り（消色不良）が発生していることが確認される。

[0226] [消色不良の低減]

被還元物質を用いて電荷リバランスを行うことにより色残りの低減を行う場合の、EC素子の駆動方法について説明する。本実施例では、検知手段の検知結果から色残りが発生していると判断された場合、色残りを低減するために、第一の電極701と第二の電極702と被還元物質1が還元される電圧を印加する。具体的には、以下のシーケンスを用いて駆動する。

[0227] まず、検知手段の検知結果から、595nmにおける吸光度の変化量が0.005より大きいと判断された場合、制御部503が駆動電源501の印加電圧を1.4Vに変更する。そして、1.4Vの電圧を印加時間10msで印加する。その後、595nmにおける吸光度の変化量が0.005より大きければ、再び1.4Vの電圧を10ms印加して、測定手段により吸光度を測定する。595nmにおける吸光度の変化量が0.005以下になった場合は、電圧の印加を終了する。

[0228] その結果、本実施例のEC素子によれば、駆動開始より約5分で595nmにおける吸光度の変化量が0.005以下となり、電圧の印加が終了した。カソード性EC化合物の着色体が残存することによる着色不良が、電荷リバランスを行う前の1/20以下に低減される。また、上述の駆動方法で電

化リバランスを行った直後のEC素子700は、EC層703で消色不良が均一に低減されてほとんど見えなくなることが、目視により確認できる。

[0229] 一方、EC層に被還元物質1を含まないEC素子は、同様の消色不良低減のための駆動を行っても、消色不良は残存する。

[0230] 本実施例のEC素子によれば、電荷インバランスが発生することにより生じた、消色状態における色残りと、着色状態における吸収スペクトルの変化と、を低減できる。

[0231] (実施例6)

[EC素子の作製]

本実施例のEC素子は、実施例4と同様の構成である。ただし、本実施例のEC層103に含まれる電解質溶液は、アノード性EC化合物、カソード性EC化合物、被酸化物質2、及び被還元物質1を含む。本実施例では、アノード性EC化合物としてDMDHPを用い、カソード性EC化合物としてHVを用いる。電解質溶液に含まれるDMDHP及びHVのそれぞれの濃度は50mM、被酸化物質2及び被還元物質1のそれぞれの濃度は5mMとする。

[0232] [酸化還元電位の測定]

本実施例で使用したEC化合物、被酸化物質及び被還元物質について、実施例4、5と同様の方法で酸化還元電位を測定して反応性を評価する。その結果、被酸化物質2が不可逆的に酸化される電位は-0.35V、被還元物質1が不可逆的に還元される電位は-1.35Vであった。なお、DMDHP及びHVの酸化還元電位は、上述の実施例と同じである。

[0233] このことから、被酸化物質2の酸化反応は、アノード性EC化合物の第一の酸化反応よりも起きにくく（酸化される電位が正であり）、アノード性EC材料の不可逆的な第二の酸化反応よりも起こりやすいことが確認できる。すなわち、被酸化物質2は、条件(B)及び(C)、すなわち条件(i)を満たす。また、被還元物質1の還元反応は、カソード性EC化合物の第一の還元反応よりも起きにくく、カソード性EC材料の不可逆的な第二の還元反

応よりも起こりやすいことが確認できる。すなわち、被還元物質 1 は、条件 (F) 及び (G)、すなわち条件 (i i) を満たす。

[0234] [酸化還元時の吸収スペクトルの測定]

被還元物質 1 の還元体及び被酸化物質 2 の酸化体のそれぞれについて、吸収スペクトルを測定する。吸収スペクトルの測定方法は、被還元物質 1 の還元体又は被酸化物質 2 を溶解した溶液を用いた以外は、実施例 4、5 と同様の方法で行う。

[0235] その結果、本実施例の EC 素子が対象とする波長領域である 425 nm 以上 700 nm 以下の範囲において、被還元物質 1 の還元体の吸光度は、カソード性 EC 化合物が第一の還元反応をされた場合の吸光度と比較して小さい。また、本実施例の EC 素子が対象とする波長領域である 425 nm 以上 700 nm 以下の範囲において、被酸化物質 2 の酸化体の吸光度は、アノード性 EC 化合物が第一の酸化反応をされた場合の吸光度と比較して小さい。以上のことから、被酸化物質 2 及び被還元物質 1 のそれぞれは、不可逆的に酸化又は還元されても、実質的に着色しないものとみなせる。

[0236] [EC 素子の耐久駆動]

実施例 4、5 と同様の方法で、被酸化物質及び被還元物質を用いた電荷リバランスを行わなかった場合の本実施例の EC 素子の耐久性の評価を行う。その結果、着色状態で一週間経過した後の EC 素子では、460 nm における吸光度の変化量は +0.10、595 nm における吸光度の変化量は ±0.00 であった。このことから、アノード性 EC 化合物の着色体が残存して色残り（消色不良）が発生していることが確認できる。

[0237] [消色不良の低減]

本実施例では、実施例 4 と同様のシーケンスを用いて、被酸化物質及び被還元物質を用いて電荷リバランスを行うことにより消色不良の低減を行う。

[0238] その結果、駆動開始より約 2 分で 460 nm における変化量が 0.005 以下となり、電圧の印加を終了した。電圧の印加を終了した後の EC 素子では、アノード性 EC 化合物の着色体が残存することによる色残りが、電荷リ

バランスを行う前の1/20以下に低減された。また、上述の駆動方法で電荷リバランスを行った直後のEC素子は、EC層において色残りが均一に低減され、ほとんど見えなくなることが目視により確認できる。

[0239] 本実施例のEC素子によれば、電荷インバランスが発生することにより生じた、消色状態における色残りとは、着色状態における吸収スペクトルの変化と、を低減できる。

[0240] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されず、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

[0241] 例えば、上述の実施形態では、取得部504として吸光量や電位を測定する測定手段を用いて電荷バランスの情報と取得しているが、このような構成に限定するものではなく、取得部504を有していなくてもよい。

[0242] (実施例7)

実施例4と同様の方法でEC素子の作製、酸化還元電位の測定、酸化時の吸収スペクトルの測定、EC素子の耐久駆動を行う。

[0243] [消色不良の低減]

被酸化物質を用いて電荷リバランスを行うことにより色残りの低減を行う場合の、EC素子の駆動方法について説明する。本実施例では、取得部504としての測定手段の測定に基づいて、色残りが発生したら第一の電極101及び第二の電極102に流れる電流を制御する。具体的には、以下のシーケンスを用いてEC装置500を駆動する。

[0244] まず、測定手段の測定結果から、460nm又は595nmにおける吸光度の初期状態の吸光度からの変化量が、0.005より大きいと判断された場合、まず、EC素子の駆動を通常のフル着色状態とする。その上で、制御部503が駆動電流を通常のフル着色時の1.1倍に変更して10ms印加する。その後、消色して460nmにおける吸光度の変化量が0.005より大きければ、再び同様の方法で、通常のフル着色時の1.1倍の電流を10ms印加し、再び消色して460nmにおける吸光度を測定する。460

n mにおける吸光度の変化量が0.005以下、又は、595 nmにおける吸光度の変化量が0.005以上となったら、電流制御を終了する。

[0245] その結果、本実施例のEC素子100は、460 nmにおける変化量が0.005以下となり、アノード性EC化合物の着色体が残存することによる色残りが、電荷リバランスを行う前の1/20以下に低減された。また、上述の駆動方法で電荷リバランスを行った直後のEC素子100は、EC層103において色残りが均一に低減され、ほとんど見えなくなることが目視により確認される。

[0246] 一方、EC層に被酸化物質1を含まないEC素子で同様の操作を行っても、消色不良は残存する。

[0247] 本実施例のEC装置によれば、電荷インバランスが発生することにより生じた、消色状態における色残りとは、着色状態における吸収スペクトルの変化と、を低減できる。

[0248] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0249] 本願は、2016年07月23日提出の日本国特許出願特願2016-144986を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

請求の範囲

- [請求項1] 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置されているエレクトロクロミック層と、を有するエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子の制御部と、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、アノード性エレクトロクロミック化合物、及び、被酸化物質と、を有し、
- 前記被酸化物質は、酸化による色変化を実質的に生じない、かつ前記被酸化物質の酸化体は還元されない、物質であり、
- 前記被酸化物質の酸化反応は、前記アノード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な酸化反応よりも起こりにくく、かつ前記アノード性エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応よりも起こりやすく、
- 前記制御部は、エレクトロクロミック素子の電荷のバランスに基づいて前記被酸化物質を酸化する制御を行うエレクトロクロミック装置。
- [請求項2] 前記エレクトロクロミック層は、カソード性エレクトロクロミック化合物、及び、被還元物質をさらに有し、
- 前記被還元物質は、還元による色変化を実質的に生じない、かつ前記被還元物質の還元体は酸化されない、物質であり、
- 前記被還元物質の還元反応は、前記カソード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な還元反応よりも起こりにくく、かつ前記カソード性エレクトロクロミック化合物の不可逆な還元反応よりも起こりやすいクレーム1に記載のエレクトロクロミック装置。
- [請求項3] 前記エレクトロクロミック層は、可逆的に酸化される酸化還元物質を更に有し、
- 前記酸化還元物質の酸化反応は、前記アノード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な酸化反応よりも起こりやすく、前記アノード性

エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応よりも起こりにくいクレーム 1 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項4] 第一の電極と、第二の電極と、前記第一の電極と前記第二の電極との間に配置されているエレクトロクロミック層と、を有するエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子の制御部と、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、カソード性エレクトロクロミック化合物、及び、被還元物質と、を有し、

前記被還元物質は、還元による色変化を実質的に生じない、かつ前記被還元物質の還元体は酸化されない、物質であり、

前記被還元物質の還元反応は、前記カソード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な還元反応よりも起こりにくく、かつ前記カソード性エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応よりも起こりやすく、

前記制御部は、エレクトロクロミック素子の電荷のバランスに基づいて前記被還元物質を還元する制御を行うエレクトロクロミック装置。

[請求項5] 前記エレクトロクロミック層は、可逆的に還元される酸化還元物質を更に有し、

前記酸化還元物質の可逆的な還元反応は、前記カソード性エレクトロクロミック化合物の可逆的な還元反応よりも起こりやすく、前記カソード性エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応よりも起こりにくい請求項 4 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項6] 前記第一の電極及び前記第二の電極のそれぞれと異なる位置に配置されている第三の電極を有する請求項 1 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項7] 前記エレクトロクロミック素子の電荷バランスの情報を取得する取得部を有し、

前記制御部は、前記取得部の前記情報に基づいて前記エレクトロクロミック素子に印加する電圧を変更する請求項 1 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項8] 前記エレクトロクロミック素子の電荷バランスの情報を取得する取得部を有し、

前記制御部は、前記取得部の前記情報に基づいて前記エレクトロクロミック素子に印加する電圧を変更する請求項 4 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項9] 前記取得部は、前記エレクトロクロミック層の光吸収量を測定する測定手段である請求項 7 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項10] 前記取得部は、前記エレクトロクロミック層の光吸収量を測定する測定手段である請求項 8 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項11] 前記制御部は、前記電荷バランスの情報から電荷インバランスが発生していると判断した場合は、前記エレクトロクロミック素子に印加する電圧を変更することにより、第一の電位から第二の電位に変更する請求項 7 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項12] 前記第一の電位は、前記アノード性エレクトロクロミック化合物が可逆的に酸化され且つ前記被酸化物質が不可逆的に酸化されない電位、又は前記カソード性エレクトロクロミック化合物が可逆的に還元され且つ前記被還元物質が不可逆的に還元されない電位である請求項 1 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項13] 前記第二の電位は、前記被酸化物質の不可逆的な酸化反応が起こり、かつ前記アノード性エレクトロクロミック化合物の不可逆的な酸化反応が起こらない電位、又は、前記被還元物質の不可逆的な還元反応が起こり、かつ前記カソード性エレクトロクロミック化合物の不可逆的な還元反応が起こらない電位である請求項 1 に記載のエレクトロクロミック装置。

[請求項14] 請求項 1 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素子に接続されており、前記エレクトロクロミック素子を駆動する能動素子と、を有する光学フィルタ。

[請求項15] 請求項4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素子に接続されており、前記エレクトロクロミック素子を駆動する能動素子と、を有する光学フィルタ。

[請求項16] 請求項14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。

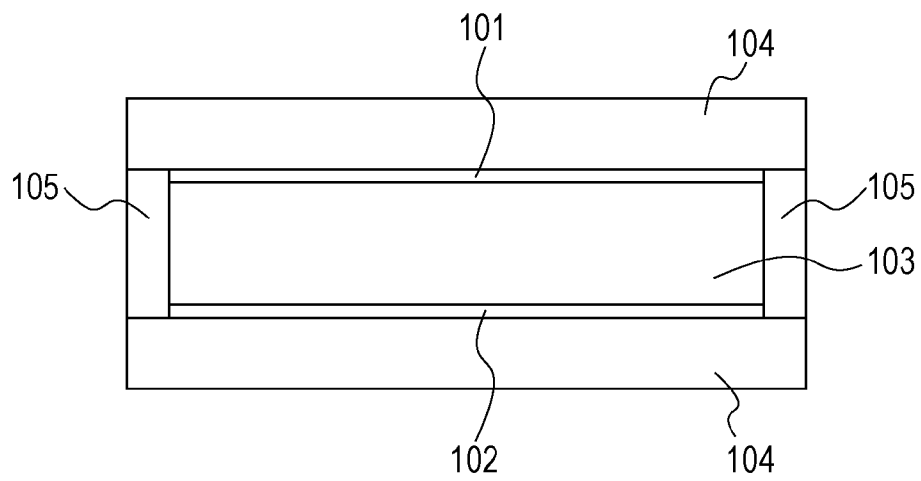
[請求項17] 複数のレンズを有する撮像光学系と、
請求項14に記載の光学フィルタと、
前記光学フィルタを透過した光を受光する受光素子と、を有する撮像装置。

[請求項18] 一对の基板と、
前記一对の基板の間に配置されている請求項1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に接続され、前記エレクトロクロミック装置により前記一对の基板を透過する光の光量を調整する能動素子と、を有する窓材。

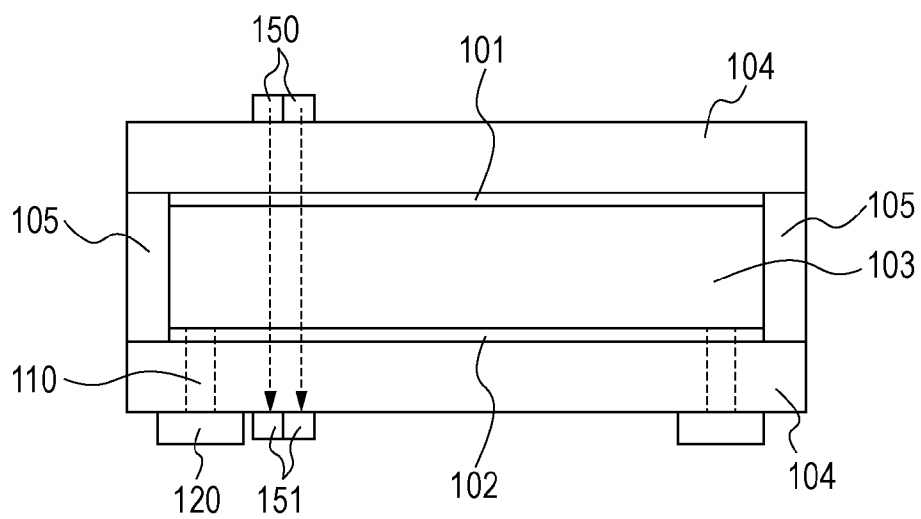
[請求項19] 一对の電極と、前記一对の電極の間に配置されているエレクトロクロミック層とを有するエレクトロクロミック素子の駆動方法であって、
前記一对の電極間の電荷のバランスを検知する検知ステップと、
前記検知ステップにおける検知結果に基づいて前記エレクトロクロミック素子に電圧または電流を印加する印加ステップと、を有することを特徴とする駆動方法。

[請求項20] 前記印加ステップにおける前記電圧または前記電流は、エレクトロクロミック素子を着色させる場合に印加される電圧または電流よりも大きい請求項19に記載の駆動方法。

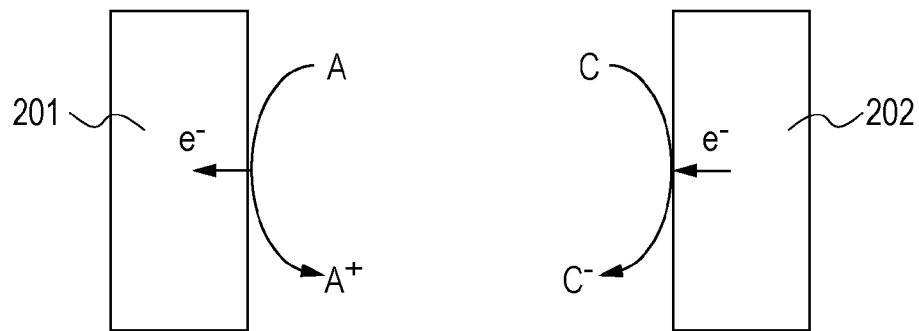
[図1A]



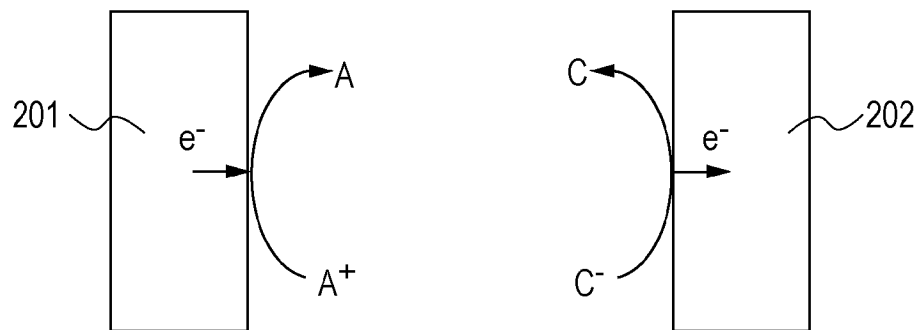
[図1B]



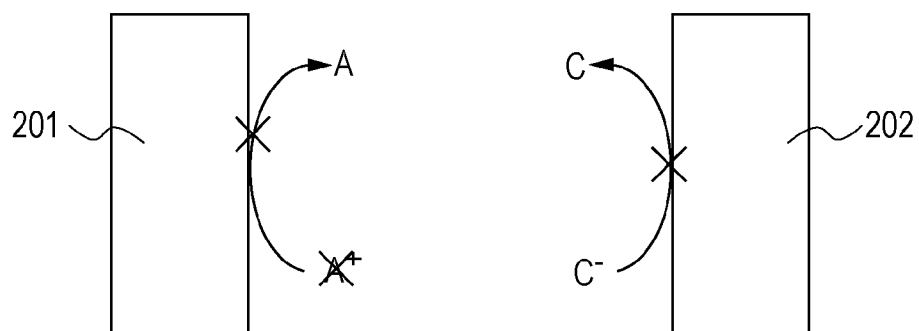
[図2A]



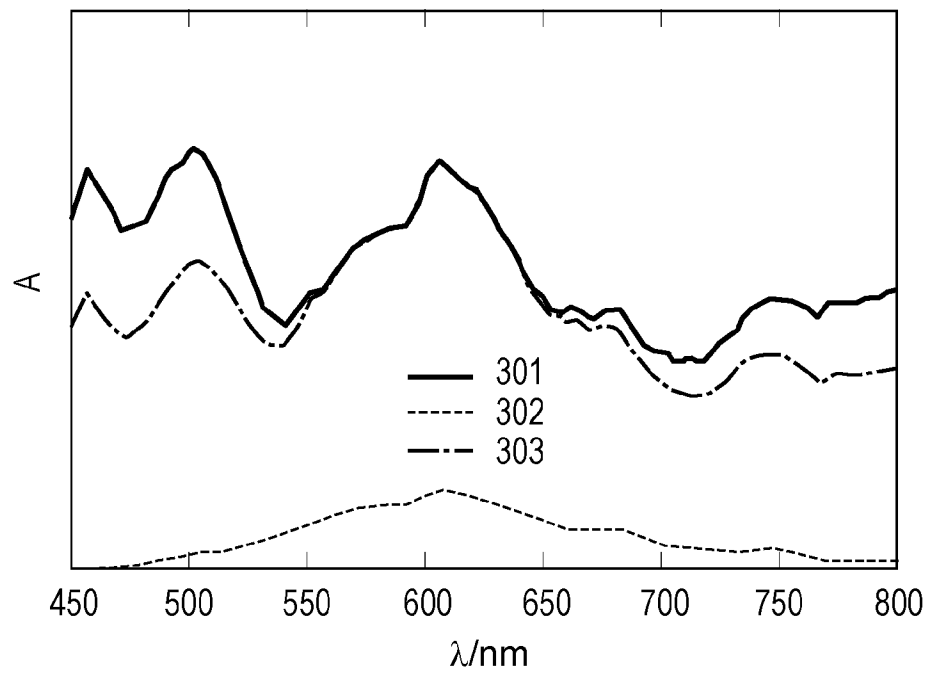
[図2B]



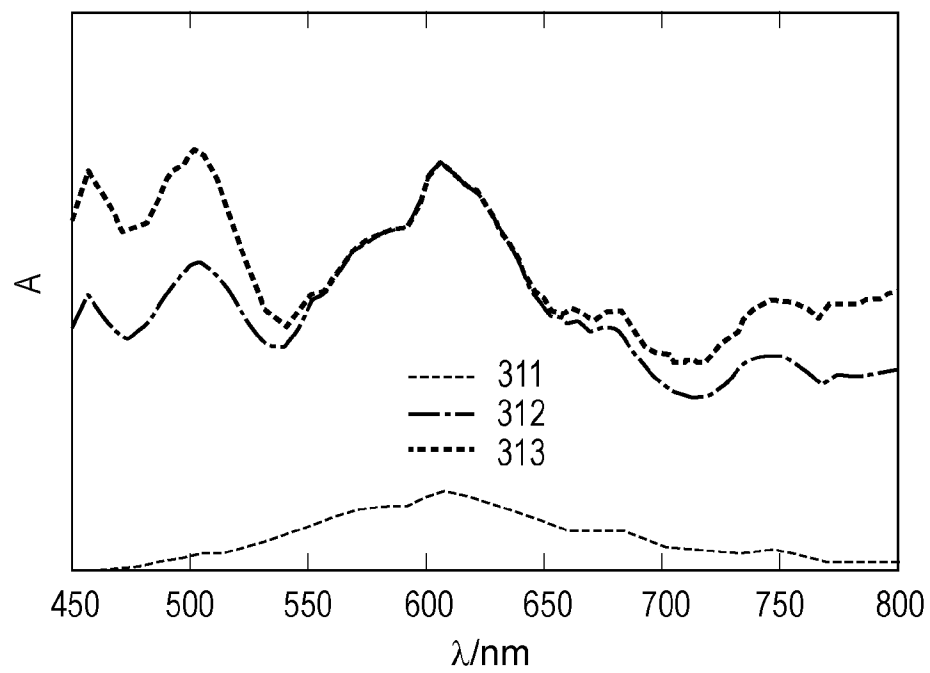
[図2C]



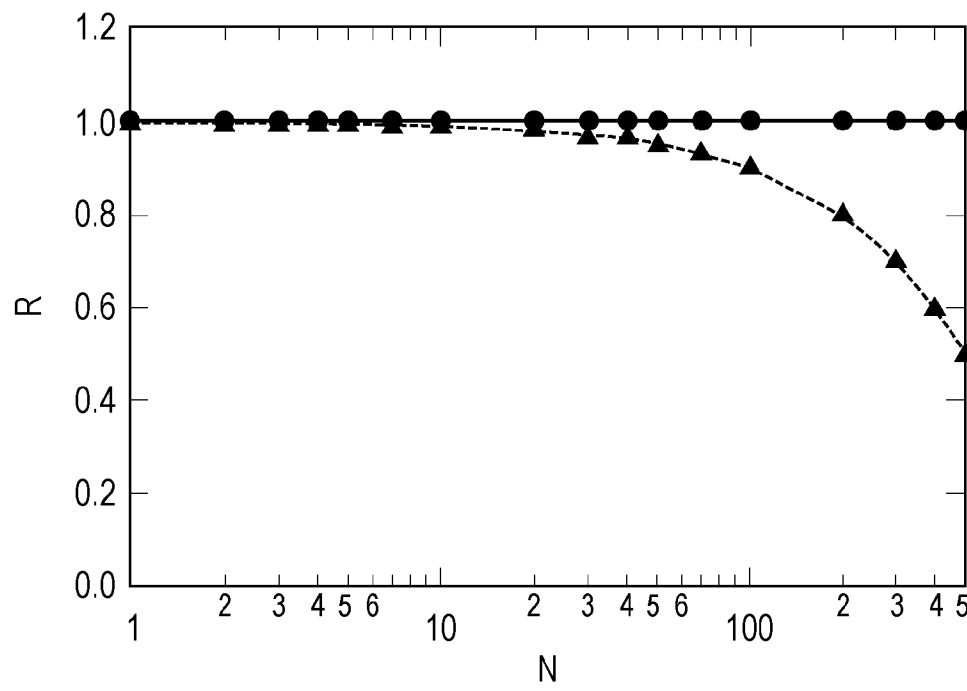
[図3A]



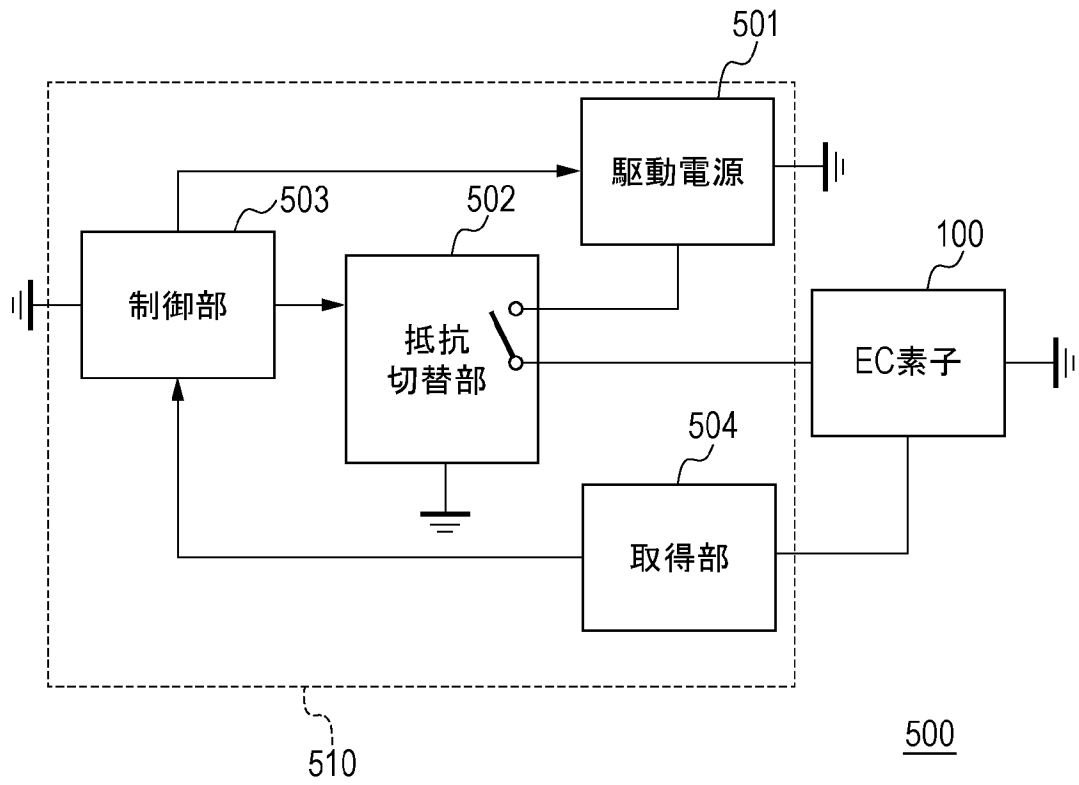
[図3B]



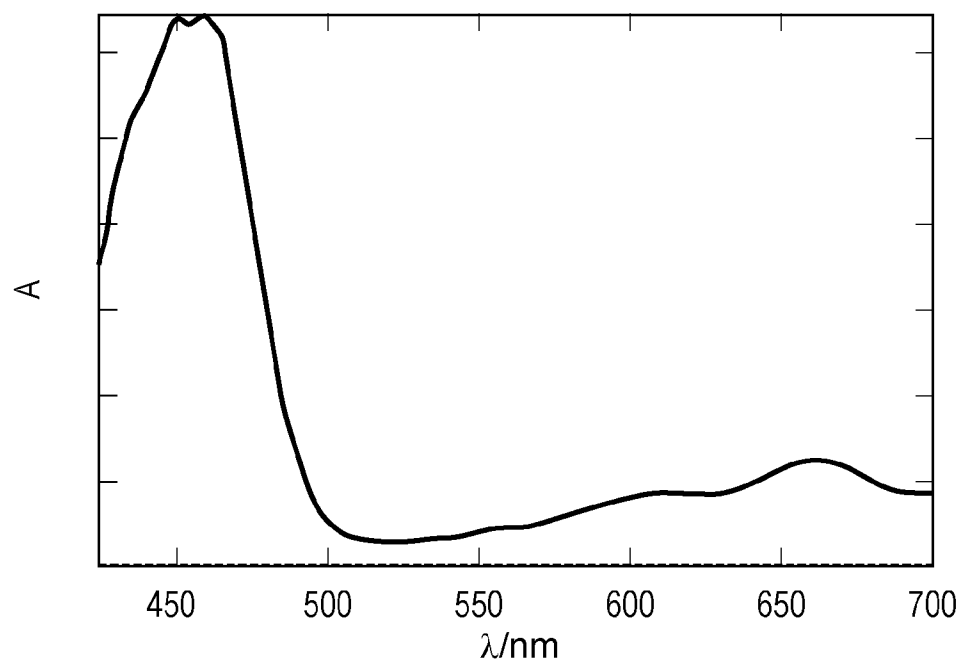
[図4]



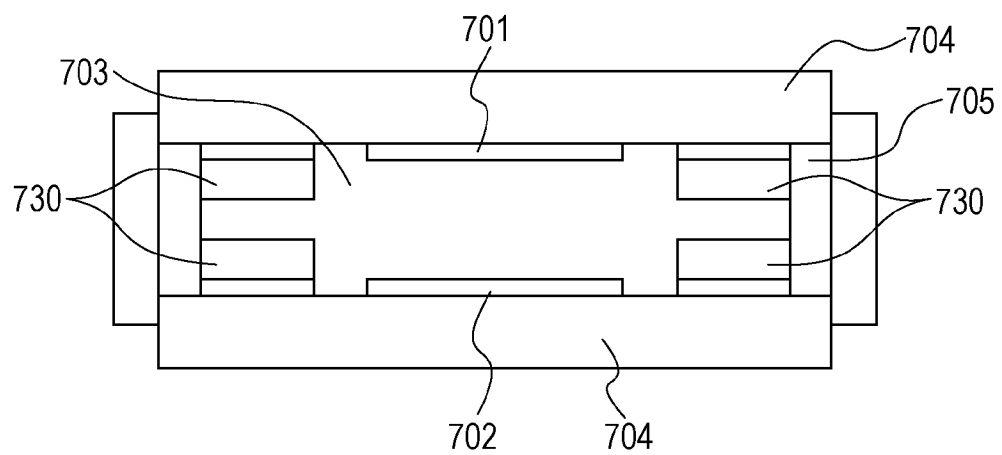
[図5]



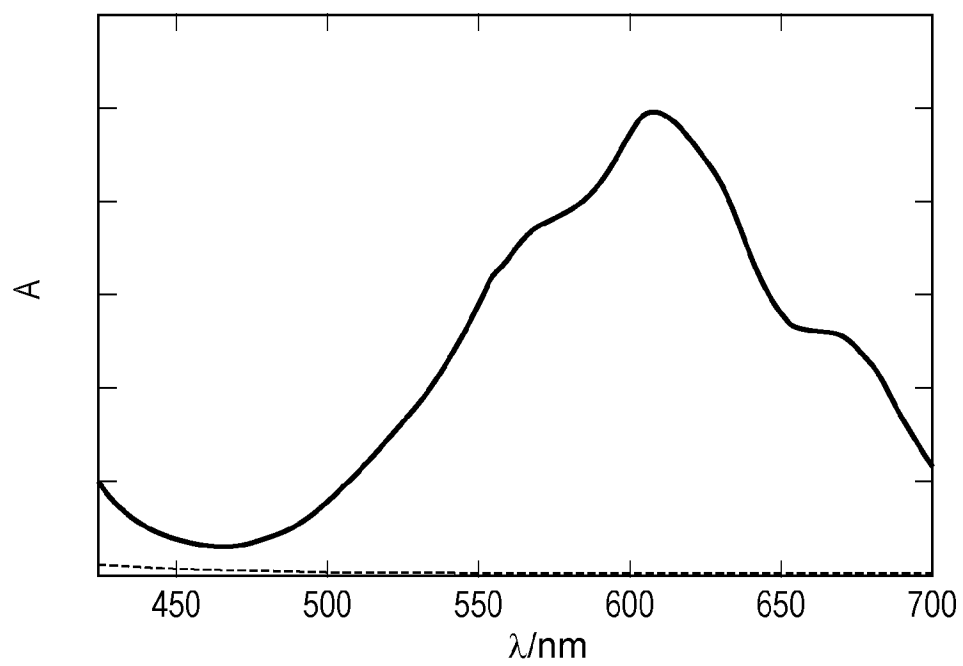
[図6]



700



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/15(2006.01)i, G02F1/155(2006.01)i, G02F1/163(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/15, G02F1/155, G02F1/163

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-286570 A (Casio Computer Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraphs [0012] to [0015], [0050] to [0055]; fig. 1 to 3, 12 to 13 (Family: none)	19-20 1-18
A	JP 2-287515 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 27 November 1990 (27.11.1990), page 2, upper right column, line 7 to page 6, upper left column, line 11; fig. 1 to 5 & US 5215684 A1 column 1, line 64 to column 7, line 68; fig. 1 to 5	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 October 2017 (11.10.17)

Date of mailing of the international search report
24 October 2017 (24.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-95503 A (Canon Inc.), 26 May 2016 (26.05.2016), paragraphs [0063] to [0194]; fig. 1 to 3 & US 2017/0242314 A1 paragraphs [0093] to [0250]; fig. 1 to 3B	3, 5
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 115440/1990 (Laid-open No. 72272/1992) (Central Glass Co., Ltd.), 25 June 1992 (25.06.1992), entire text; all drawings (Family: none)	6
A	JP 2015-166338 A (Canon Inc.), 24 September 2015 (24.09.2015), paragraphs [0102] to [0116]; fig. 3 & US 2015/0227016 A1 paragraphs [0109] to [0123]; fig. 3	14-18
E, A	JP 2017-146590 A (Canon Inc.), 24 August 2017 (24.08.2017), entire text; all drawings & US 2017/0235202 A1 entire text; all drawings	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/15(2006.01)i, G02F1/155(2006.01)i, G02F1/163(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/15, G02F1/155, G02F1/163

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-286570 A（カシオ計算機株式会社） 2007.11.01, 段落[0012]-[0015], [0050]-[0055], 第1-3, 12-13 図 (ファミリーなし)	19-20 1-18
A	JP 2-287515 A（株式会社豊田中央研究所） 1990.11.27, 第2頁右上欄第7行-第6頁左上欄第11行, 第1-5 図 & US 5215684 A1, 第1欄第64行-第7欄第68行, 第1-5 図	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.10.2017

国際調査報告の発送日

24.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩村 貴

2 L

6007

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-95503 A (キヤノン株式会社) 2016.05.26, 段落[0063]-[0194], 第1-3 図 & US 2017/0242314 A1, 段落[0093]-[0250], 第1-3B 図	3, 5
A	日本国実用新案登録出願 2-115440 号(日本国実用新案登録出願公開 4-72272 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイ クロフィルム (セントラル硝子株式会社) 1992.06.25, 全文全図 (ファミリーなし)	6
A	JP 2015-166338 A (キヤノン株式会社) 2015.09.24, 段落[0102]-[0116], 第3 図 & US 2015/0227016 A1, 段落[0109]-[0123], 第3 図	14-18
E, A	JP 2017-146590 A (キヤノン株式会社) 2017.08.24, 全文全図 & US 2017/0235202 A1, 全文全図	1-20