

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-292758

(P2005-292758A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G02F 1/15</b>	G02F 1/15 504	2H006
<b>C09K 9/02</b>	G02F 1/15 502	2K001
<b>G02C 7/10</b>	C09K 9/02 A	
<b>G03C 3/00</b>	G02C 7/10	
<b>// C09B 17/00</b>	G03C 3/00 575Z	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-148744 (P2004-148744)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年5月19日 (2004.5.19)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(31) 優先権主張番号	特願2004-65344 (P2004-65344)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(32) 優先日	平成16年3月9日 (2004.3.9)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック要素、光学濃度変化要素、光学素子および撮影ユニット

## (57) 【要約】

【課題】 様々な波長の光に対する応答速度の速いエレクトロクロミック要素を提供する。

【解決手段】 半導体材料とエレクトロクロミック材料とを有するエレクトロクロミック要素であって、半導体材料が粗さ係数20以上のナノ多孔質半導体材料であり、かつ、該半導体材料の表面に下記式(1)、(2)または(3)で表されるエレクトロクロミック材料の少なくとも1種を有するエレクトロクロミック要素。

【化1】

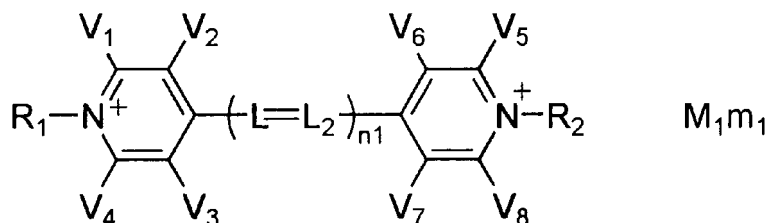
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体材料とエレクトロクロミック材料とを有するエレクトロクロミック要素であって、半導体材料が粗さ係数 20 以上のナノ多孔質半導体材料であり、かつ、該半導体材料の表面に下記一般式 (1)、(2) または (3) で表されるエレクトロクロミック材料の少なくとも 1 種を有することを特徴とするエレクトロクロミック要素。

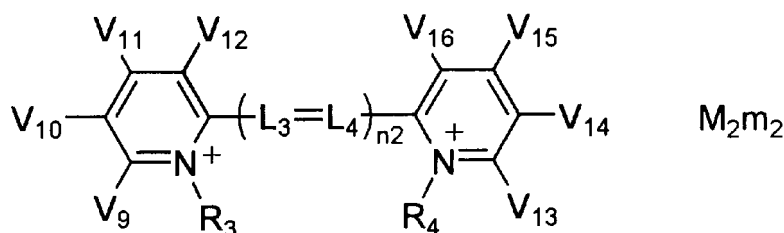
## 【化 1】

(1)



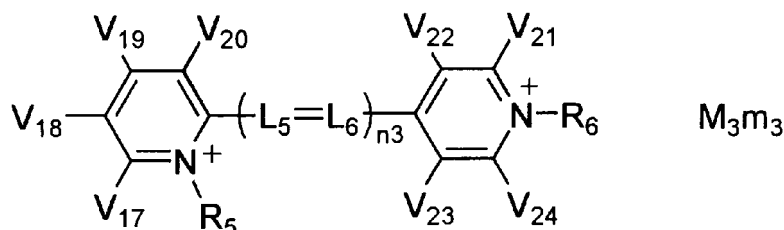
10

(2)



20

(3)



30

式中、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$ 、 $V_6$ 、 $V_7$ 、 $V_8$ 、 $V_9$ 、 $V_{10}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{14}$ 、 $V_{15}$ 、 $V_{16}$ 、 $V_{17}$ 、 $V_{18}$ 、 $V_{19}$ 、 $V_{20}$ 、 $V_{21}$ 、 $V_{22}$ 、 $V_{23}$ 、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、2 又は 3 を表す。

$M_1$ 、 $M_2$ 、及び  $M_3$  は電荷均衡対イオンを表し、 $m_1$ 、 $m_2$ 、及び  $m_3$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。

但し、 $n_1$ 、 $n_2$ 、及び  $n_3$  が 0 のとき、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  はそれぞれ独立にアリール基を表し、一般式 (1) ~ (3) の化合物はそれぞれ独立にスルホ基、ホスホノ基およびホスファト基から選ばれる基を少なくとも 1 つ有する。

40

## 【請求項 2】

前記一般式 (1) ~ (3) において、 $n_1$ 、 $n_2$ 、及び  $n_3$  がそれぞれ 1 であり、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、及び  $L_6$  がそれぞれメチン基であり、かつ、一般式 (1) ~ (3) の化合物がホスホノ基またはホスファト基を少なくとも 2 つ有することを特徴とする請求項 1 記載のエレクトロクロミック要素。

## 【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 $n_1$  が 0 であり、かつ、一般式 (1) の化合物がホスホノ

50

基またはホスファト基を少なくとも2つ有することを特徴とする請求項1記載のエレクトロクロミック要素。

【請求項4】

波長400nm～700nmにおける光学濃度がいずれも0.125以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のエレクトロクロミック要素。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック要素を少なくとも1つ有することを特徴とする光学濃度変化要素。

【請求項6】

消色状態での波長400nmにおける光学濃度が0.2以下であることを特徴とする請求項5に記載の光学濃度変化要素。 10

【請求項7】

消色状態での波長400nm～500nmの光学濃度の平均値、波長500nm～600nmの光学濃度の平均値および波長600nm～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5または6に記載の光学濃度変化要素。

【請求項8】

電磁波に応答し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請求項4～6のいずれか1項に記載の光学濃度変化要素とを有することを特徴とする光学素子。

【請求項9】

請求項8に記載の光学素子を有することを特徴とする撮影ユニット。 20

【請求項10】

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9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、電子授受可能なエレクトロクロミック材料をナノ多孔質半導体の表面に有するエレクトロクロミック要素、該エレクトロクロミック要素を備えた光学濃度変化要素、該光学濃度変化要素と起電力発生要素からなる光学素子、および該光学素子を備えた撮影ユニットに関する。 30

【背景技術】

【0002】

電圧印加に応じて光学濃度を変える材料として、エレクトロクロミック材料が知られている。エレクトロクロミック材料は、電圧印加によって生じる電子の流出入を受けてその光学濃度を変化させる材料であり、自動車用防眩ミラー、調光窓材料等に利用されている。

【0003】

こうしたエレクトロクロミック材料二種をナノ多孔質状の半導体材料（酸化チタンやアンチモンドープ酸化錫）の層に吸着させて一組の電極（アノードとカソード）と成し、電解液を挟んで対向させて用いると応答速度の速い光学濃度変化素子として機能することが報告されている（例えば特許文献1、特許文献2および非特許文献1参照）。 40

【0004】

光学濃度変化素子を光センサーと組み合わせて撮影用の調光フィルターとして用いることを検討した。カメラを明る過ぎる場所で用いると撮影が失敗してしまうが、撮影時の明るさをセンサーで感知して光学濃度変化素子に電気を通じ着色するような“自動調光フィルター”があればこのような失敗を防ぐことができる。このような撮影用の調光フィルターとして用いるには、撮影の目的に応じて任意の波長において発色を示し、かつ、応答性のよいエレクトロクロミック材料を使い分ける必要がある。

【特許文献1】特表2000-506629号公報

【特許文献2】特表2003-511837号公報

【非特許文献1】ジャーナルオブフィジカルケミストリーB (Journal of Physical Chemistry B), 2000年, 104巻, 11449頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、様々な波長の光に対する応答速度の速いエレクトロクロミック要素および光学濃度変化要素の提供を目的とする。また前記光学濃度変化要素と起電力発生要素からなる光学素子、および該光学素子を備えた撮影ユニットについても提供する。

【課題を解決するための手段】

10

【0006】

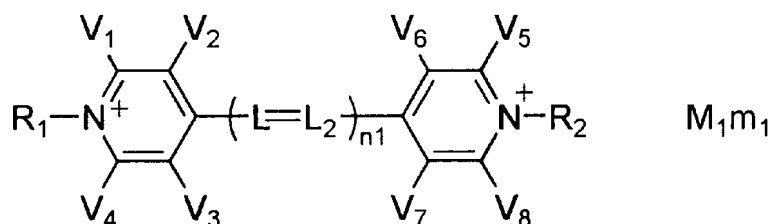
本発明の上記目的は、下記の構成によって達成される。

(1) 半導体材料とエレクトロクロミック材料とを有するエレクトロクロミック要素であって、半導体材料が粗さ係数20以上のナノ多孔質半導体材料であり、かつ、該半導体材料の表面に下記一般式(1)、(2)または(3)で表されるエレクトロクロミック材料(化合物)の少なくとも1種を有することを特徴とするエレクトロクロミック要素。

【0007】

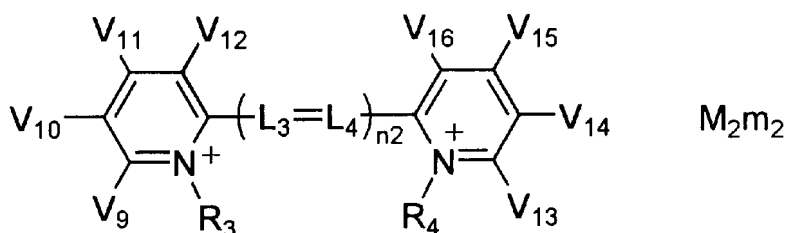
【化1】

(1)



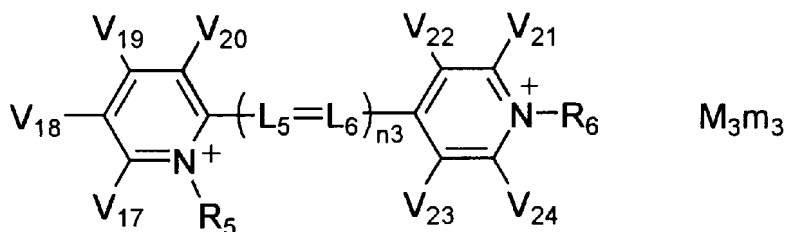
20

(2)



30

(3)



40

【0008】

式中、 $\text{V}_1$ 、 $\text{V}_2$ 、 $\text{V}_3$ 、 $\text{V}_4$ 、 $\text{V}_5$ 、 $\text{V}_6$ 、 $\text{V}_7$ 、 $\text{V}_8$ 、 $\text{V}_9$ 、 $\text{V}_{10}$ 、 $\text{V}_{11}$ 、 $\text{V}_{12}$ 、 $\text{V}_{13}$ 、 $\text{V}_{14}$ 、 $\text{V}_{15}$ 、 $\text{V}_{16}$ 、 $\text{V}_{17}$ 、 $\text{V}_{18}$ 、 $\text{V}_{19}$ 、 $\text{V}_{20}$ 、 $\text{V}_{21}$ 、 $\text{V}_{22}$ 、 $\text{V}_{23}$ 、及び $\text{V}_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表す。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、及び $\text{R}_6$ 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。

$\text{L}_1$ 、 $\text{L}_2$ 、 $\text{L}_3$ 、 $\text{L}_4$ 、 $\text{L}_5$ 、及び $\text{L}_6$ 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、2又は3を表す。

$\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、及び $\text{M}_3$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_1$ 、 $m_2$ 、及び $m_3$ は分子の電荷を中和

50

するのに必要な 0 以上の数を表す。

但し、 $n_1$ 、 $n_2$ 、及び  $n_3$  が 0 のとき、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び  $R_6$  はそれぞれ独立にアリアル基を表し、一般式 (1) ~ (3) の化合物はそれぞれ独立にスルホ基、ホスホノ基およびホスファト基から選ばれる基を少なくとも 1 つ有する。

(2) 前記一般式 (1) ~ (3) において、 $n_1$ 、 $n_2$ 、及び  $n_3$  がそれぞれ 1 であり、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、及び  $L_6$  がそれぞれメチン基であり、かつ、一般式 (1) ~ (3) の化合物がホスホノ基またはホスファト基を少なくとも 2 つ有することを特徴とする (1) 記載のエレクトロクロミック要素。

(3) 前記一般式 (1) において、 $n_1$  が 0 であり、かつ、一般式 (1) の化合物がホスホノ基またはホスファト基を少なくとも 2 つ有することを特徴とする (1) 記載のエレクトロクロミック要素。 10

(4) 波長 400 nm ~ 700 nm における光学濃度がいずれも 0.125 以下であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のエレクトロクロミック要素。

(5) (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載のエレクトロクロミック要素を少なくとも 1 つ有することを特徴とする光学濃度変化要素。

(6) 消色状態での波長 400 nm における光学濃度が 0.2 以下であることを特徴とする (5) に記載の光学濃度変化要素。

(7) 消色状態での波長 400 nm ~ 500 nm の光学濃度の平均値、波長 500 nm ~ 600 nm の光学濃度の平均値および波長 600 nm ~ 700 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 (5) または (6) に記載の光学濃度変化要素。 20

(8) 電磁波に応答し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 (4) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の光学濃度変化要素とを有することを特徴とする光学素子。

(9) (8) に記載の光学素子を有することを特徴とする撮影ユニット。

(10) 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 (9) に記載の撮影ユニット。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明により、様々な波長の光に対する応答速度の速いエレクトロクロミック要素および光学濃度変化要素が得られる。また前記光学濃度変化要素と起電力発生要素からなる光学素子、および該光学素子を備えた撮影ユニットも得られる。 30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

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。

##### 【0011】

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、アリアル基、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、アリアルオキシ基、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、アリア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、アリアルアミノ基、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、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリアルスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキ 40 50

ル及びアリアルスルフィニル基、アルキル及びアリアルスルホニル基、アシル基、アリア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、アリア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 ( $-OP(O)(OH)_2$ )、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。

#### 【0012】

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、さらに組み合わせら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、ピフェニル環、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、フトラジン環、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。

10

#### 【0013】

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）、アリア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）、アリア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。

20

#### 【0014】

一般式(1)、(2)、(3)で表されるエレクトロクロミック材料（ピオローゲン系色素）について詳細に説明する。

30

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、アリアル基、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。

但し、 $n_1$ 、 $n_2$ 、及び $n_3$ がそれぞれ0のとき、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ はそれぞれ独立にアリアル基を表し、一般式(1)~(3)の化合物はそれぞれ独立にスルホ基、ホスホノ基およびホスファト基から選ばれる基を少なくとも1つ有する。

40

#### 【0015】

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$ 、 $V_6$ 、 $V_7$ 、 $V_8$ 、 $V_9$ 、 $V_{10}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{14}$ 、 $V_{15}$ 、 $V_{16}$ 、 $V_{17}$ 、 $V_{18}$ 、 $V_{19}$ 、 $V_{20}$ 、 $V_{21}$ 、 $V_{22}$ 、 $V_{23}$ 、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 $R_1$ ~ $R_6$ 、及び $L_1$ ~ $L_6$ 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。

#### 【0016】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリアル

50

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、又は複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、又はアリール基であり、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、解離性プロトンを有する基である。具体的には、例えばスルホ基、カルボキシル基、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 $pH 5 \sim 11$ 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、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 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ル基、スルホ基、ホスファト基、ホスホノ基であり、さらに好ましくはスルホ基、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

20

【0017】

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-ピフェニル)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-ピフェニロキシ)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

30

40

50

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)}、

【0018】

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、スルホ基、ホスファート基、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ート基、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、ピフェニル、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-ホスファートシフェニル、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、スルホ基、ホスファート基、ホスホノ基が置換した複素環基であり、特に好ましくはスルホ基、ホスファート基、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-ホスファート-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、他のR、V<sub>1</sub>~V<sub>24</sub>、及びL<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>と結合していても良い。

【0019】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及びR<sub>6</sub>はその構造中にナノ多孔質半導体材料に対して強い吸着性を示す置換基を持っている基であることが好ましく、特にスルホ基、ホスファート基またはホスホノ基を有すること好ましい。具体的には、これらの基を置換基として有するアルキル基、アラルキル基またはアリール基が好ましい。さらには、これらの基(スルホ基、ホスファート基またはホスホノ基)を化合物中に2つ以上有することが好ましく、特にホスホノ基を2つ以上有していることが好ましい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>がそれぞれともにホスホノ基を有するアルキル基、アラルキル基またはアリール基であることが最も好ましい。

【0020】

L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、及びL<sub>6</sub>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<sub>1</sub>~L<sub>6</sub>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-ホスファートエチル、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-ホスファートフェニル、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1

0、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。

【0021】

$n_1$ 、 $n_2$ 、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、又は1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。

10

【0022】

$M_1$ 、 $M_2$ 、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を含められている。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、 $CO_2^-$ 、 $SO_3^-$ 、 $P(=O)(-O^-)_2$ は、対イオンとして水素イオンを持つときは $CO_2H$ 、 $SO_3H$ 、 $P(=O)(-OH)_2$ と表記することも可能である。

20

30

$m_1$ 、 $m_2$ 、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。

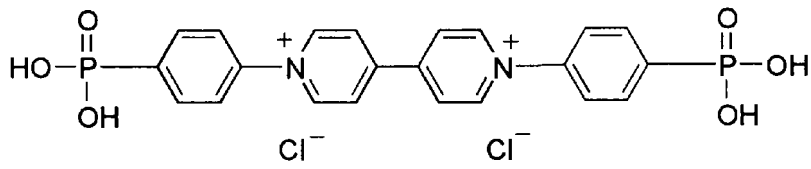
【0023】

以下に一般式(1)、(2)、(3)で表されるエレクトロクロミック材料（ピオローゲン系色素）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。

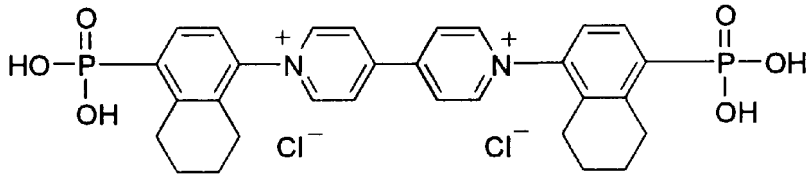
【0024】

## 【化 2】

V-1

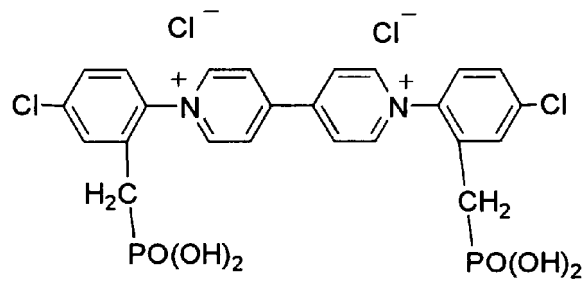


V-2



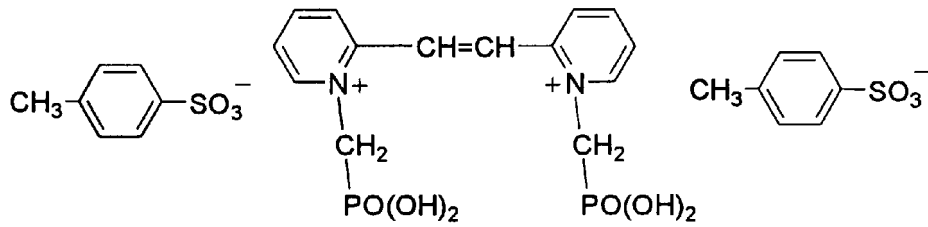
10

V-3

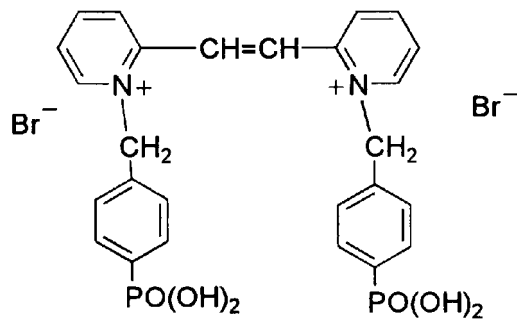


20

V-4

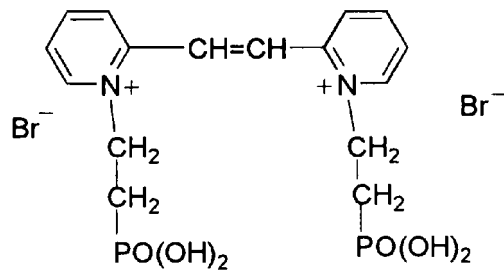


V-5



30

V-6

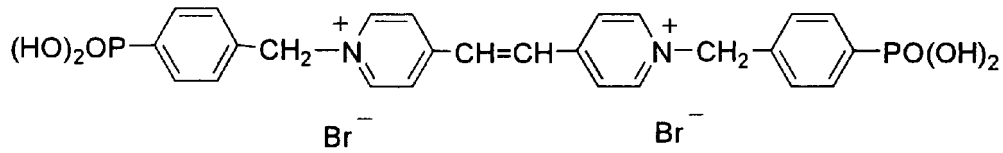


40

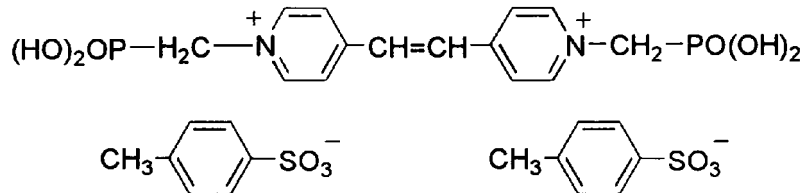
【 0 0 2 5 】

## 【化 3】

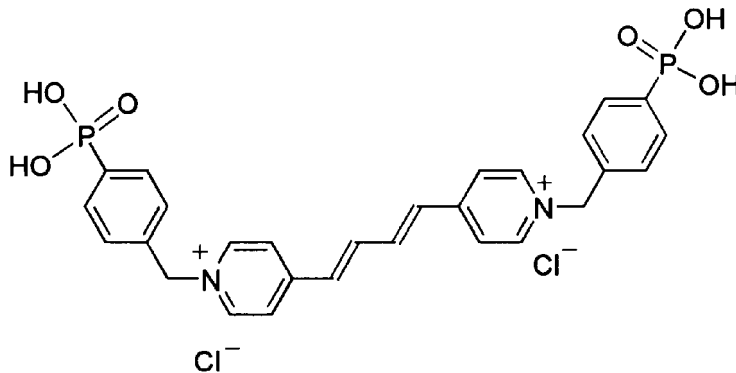
V-7



V-8



V-9



## 【0026】

以下、本発明についてさらに詳述する。

本発明において、「光学濃度」とは、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)： $A = -\log(I_T / I_0)$

## 【0027】

本発明において、「ナノ多孔質半導体材料」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半導体材料を意味する。多孔質化の程度は「粗さ係数」によって表される。

## 【0028】

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。

## 【0029】

本発明において「消色状態」とは、光学濃度変化要素の両極を短絡する、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、などして光学濃度変化要素の光学濃度を可能な限り低い状態に置いた時を指す。

## 【0030】

本発明において「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、「半導体材料」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。

10

20

30

40

50

## 【0031】

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」とは化学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は例えば以下に示すような方法で検出が可能である。

## 【0032】

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/m<sup>2</sup>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。その結果、用いたエレクトロクロミック材料の吸収帯が検出され、該吸収帯ピークの吸光度が0.01以上であった時、ナノ多孔質半導体材料にエレクトロクロミック材料が「吸着」していたとみなす。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。

## 【0033】

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、本発明の光学素子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、より好ましくは紫外線、可視光線である。

## 【0034】

本発明において、エレクトロクロミック要素の発色状態の（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0.3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0.3以下であるということである。また、ばらつきは、光学濃度0.2以下が好ましく、光学濃度0.15以下が更に好ましく、光学濃度0.1以下が最も好ましい。

エレクトロクロミック要素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。

## 【0035】

本発明のエレクトロクロミック要素を撮影（好ましくはカメラ）ユニットなどの光学素子として用いる場合、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、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（6）及び/又は（7）に記載のような光学濃度の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400～700nm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。

## 【0036】

本発明の光学素子は、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要素）とを有し、光学濃度変化要素の光学濃度の変化が、起電力発生要素から発生した起電力、すなわち電磁波に応じて生じるので、電磁波の強度に応じてその透過光量を変化させる光学素子として機能させることができる。

10

20

30

40

50

## 【0037】

以下、本発明の光学素子の各要素について説明する。

## 【0038】

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。より具体的には太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池が代表例として挙げられる。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素子の用途に応じて選択して使用することができる。

## 【0039】

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）が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4927721号、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。

## 【0040】

また、電磁波センサーと電圧源を組み合わせる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。電圧源は特に限定されないが乾電池、鉛蓄電池、ディーゼル発電機、風力発電機等が挙げられる。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。

## 【0041】

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、およびフォトランジスタと乾電池の組み合わせである。本発明の光学素子を撮影（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。

## 【0042】

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）」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変化させ、電磁波の透過率を変化させる要素をいう。

## 【0043】

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変化させる材料（エレクトロクロミック材料）を吸着させた半導体材料を有し、さらに導電性コーティングを担持した支持体、光学濃度変化要素内での導電性を担う電解質などで構成される。図1に、光学濃度変化要素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化した半導体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から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、入射する電磁波はエレクトロクロミック材料に吸収され、透過光量に変化する。光学濃度変化要素の形態は、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。

## 【0044】

光学濃度変化要素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

10

20

30

40

50

)、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。本発明の光学素子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、可視光用の光学素子における紫外光)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。

10

## 【0045】

光学濃度変化要素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<sub>6</sub>)、スピネル型化合物(MgInO<sub>4</sub>、CaGaO<sub>4</sub>)、導電性高分子膜(ポリピロール/FeCl<sub>3</sub>)、イオン伝導性膜(ポリエチレンオキサイド/LiClO<sub>4</sub>)、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。本発明の光学素子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。より具体的に言うならば電気伝導層の厚みは1000nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、100nm以下が特に好ましい。

20

## 【0046】

光学濃度変化要素を構成する半導体材料としては、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、金属窒化物が挙げられる。

30

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等をコートしたのもよい。

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のもよい。

40

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のもよい。本発明の光学素子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。

## 【0047】

50

本発明では、こうした半導体材料に本発明の式(1)~(3)で表される材料を少なくとも含む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材料への円滑な電子流出入を実現し、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、半導体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。半導体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、20以上の粗さ係数を持つことが好ましく、より好ましくは150以上、特に好ましくは600以上の粗さ係数を有する。

#### 【0048】

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100nm以下、より好ましくは1nm以上60nm以下、さらに好ましくは2nm以上40nm以下である。また、サイズはなるべく単分散であることが好ましい。また、粒子サイズ、サイズの分散性の最適化などによっても、本発明の光学素子の応答速度を速めることができる。

#### 【0049】

本発明では、こうしたエレクトロクロミック材料が吸着した半導体材料を二層以上用いてもよい。用いる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。クロミック材料が吸着した半導体材料をクロミック材料の吸着していない半導体材料と組み合わせて用いてもよい。

#### 【0050】

一般式(1)~(3)で表される以外に併用して用いることができるエレクトロクロミック材料は、一般式(1)~(3)で表される以外のピオローゲン系色素、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、酸化クロム、酸化マンガ、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。

#### 【0051】

上記の一般式(1)~(3)で表される以外の好ましい材料(好ましくは色素)について記載する。

一般式(1)~(3)で表される以外のピオローゲン系色素は一般式(1)、(2)、(3)において、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$ 、 $V_6$ 、 $V_7$ 、 $V_8$ 、 $V_9$ 、 $V_{10}$ 、 $V_{11}$ 、 $V_{12}$ 、 $V_{13}$ 、 $V_{14}$ 、 $V_{15}$ 、 $V_{16}$ 、 $V_{17}$ 、 $V_{18}$ 、 $V_{19}$ 、 $V_{20}$ 、 $V_{21}$ 、 $V_{22}$ 、 $V_{23}$ 、 $V_{24}$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $M_1$ 、 $M_2$ 、及び $M_3$ は一般式(1)、(2)、(3)におけると同義であるが、ただし $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ が0でかつ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、又は複素環基を表すが、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ がアリール基の場合、スルホ基、ホスホノ基およびホスファト基を有しない。

#### 【0052】

以下に一般式(1)~(3)で表される以外のピ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。

#### 【0053】

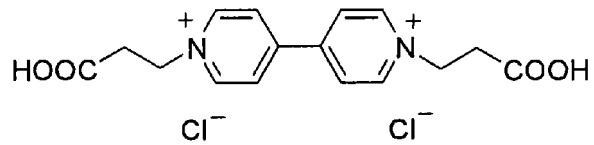
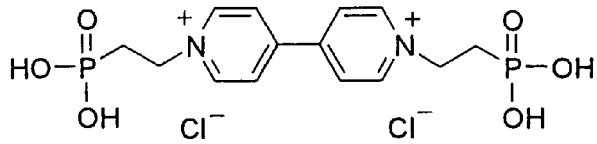
10

20

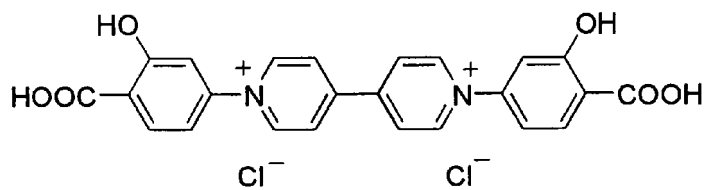
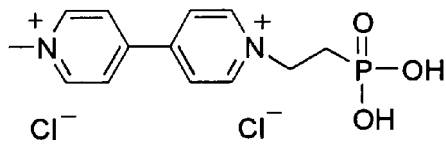
30

40

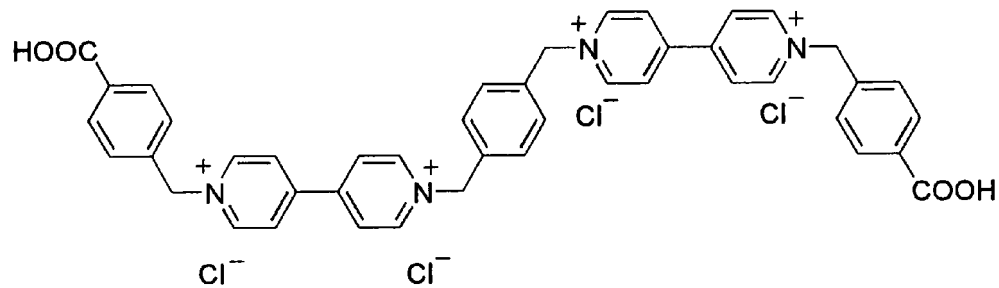
## 【化4】



10



20



30

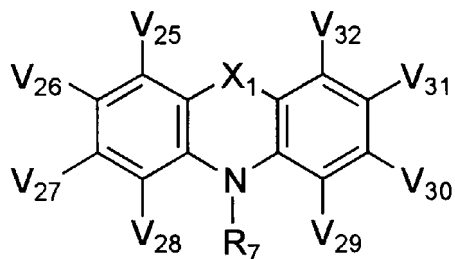
## 【0054】

フェノチアジン系色素とは、下記一般式(6)

## 【0055】

## 【化5】

(6)



40

## 【0056】

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。

50

一価の置換基としては、前述のWが挙げられる。

【0057】

R<sub>7</sub>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<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub>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、カルボキシル基、スルファト基、-CONHSO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-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（-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>）、ホスホノ基（-P(=O)(OH)<sub>2</sub>）、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのpka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pH5 ~ 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、カルボキシル基、-CONHSO<sub>2</sub>-基、-CONHCO-基、-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-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ル基、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。

【0058】

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-ピフェニル)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-ピフェニロキシ)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、グアニジノアルキル基(例えば、4-グアニジノブチル)}、

【0059】

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、ホスファート基、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ート基、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、ピフェニル、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-ホスファートシフェニル、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、ホスファート基、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ート基、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-ホスファート-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。

【0060】

$X_1$ は硫黄原子、酸素原子、窒素原子(N-Ra)、炭素原子(CVaVb)、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、Ra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。Va及びVb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。

【0061】

$M_4$ 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入れられている。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-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有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、 $\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(-\text{O}^-)_2$ は、対イオンとして水素イオンを持つときは $\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ と表記することも可能である。

$m_4$ 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。

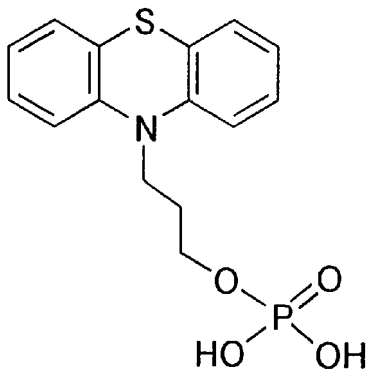
以下にフェノチアジン系色素の化合物を具体例として挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

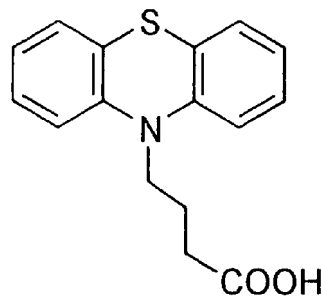
10

【化6】

P-1



P-2



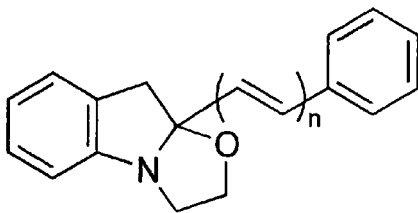
20

【0063】

スチリル系色素とは、下記式(7)

【0064】

【化7】



(7)

30

【0065】

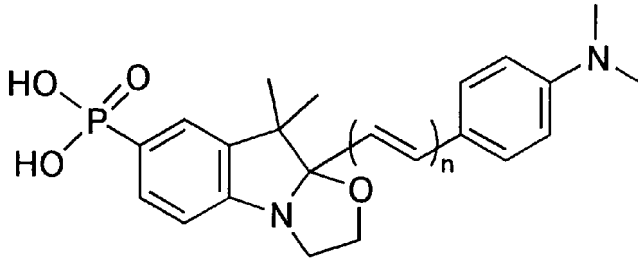
に示す基本骨格を持つ化合物である。式中、 $n$ は1~5である。この化合物は式中の任意の場所に任意の置換基を有して良く、特にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の吸着性の置換基を有することは好ましい。以下に示す化合物を具体例として挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

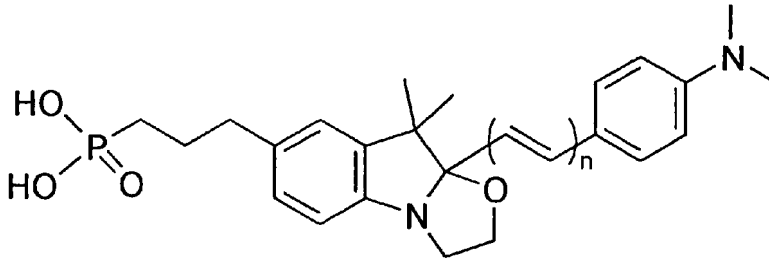
【0066】

## 【化 8】

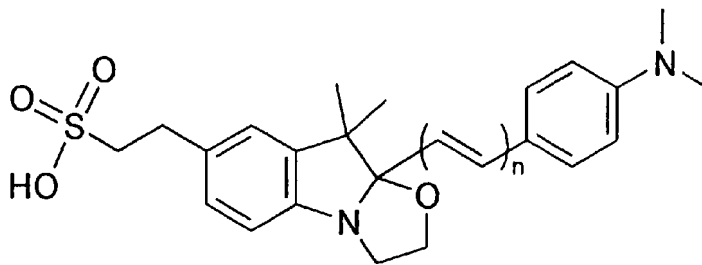
S-1



S-2



S-3



10

20

## 【0067】

こうしたエレクトロクロミック材料（化合物）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、光学濃度を变化させるエレクトロクロミック材料を2種以上用い、光学濃度変化要素が異なる波長の光学濃度を变化させることを可能とするのも好ましい。

## 【0068】

本発明の光学素子を撮影（好ましくはカメラ）ユニットなどの調光素子として用いる場合、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、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い。さらには、本発明の式（1）～（3）で表される材料を含めて可視域の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。本発明の式（1）～（3）で表される材料にプラスして用いられる材料（結果として2種以上の好ましい組み合わせ）は、フェノチアジン系色素、フェロセン系色素、本発明以外のピオローゲン系色素、フタロシアニン系色素 - プルシアンブルー、酸化ニッケル、本発明以外のピオローゲン系色素 - フェノチアジン系色素（結果として3種、以下同様）、本発明以外のピオローゲン系色素 - フェロセン系色素、本発明以外のピオローゲン系色素 - 酸化ニッケル、本発明以外のピオローゲン系色素 - 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、本発明以外のピオローゲン系色素 - フェノチアジン系色素 - スチリル系色素、本発明以外のピオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種） - フェノチアジン系色素、本発明以外のピオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種） - スチリル系色素、本発明以外のピオローゲン系色素2種（置換基の異なる2種） - 酸化ニッケルなどである。

30

40

## 【0069】

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、酸化還元されうる補助化合物が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

50

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、電解質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要素のアノード上に、電子授受可能で電子授受の結果として波長400nm~700nmでの分光吸収スペクトルが変化しない材料であることが好ましい。

#### 【0070】

光学濃度変化要素を構成する電解質は、溶媒と支持電解質からなる。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、 $\gamma$ -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等が挙げられる。

10

#### 【0071】

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せられた塩である。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。

20

#### 【0072】

本発明の光学素子としては、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、また半導体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。

30

#### 【0073】

本発明の光学素子において、光学濃度変化要素と起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、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ってもよい。

40

#### 【0074】

本発明の光学素子は、車両用窓材料、表示装置、カメラ関連光学素子などいずれにも適応できる。本発明の光学素子の有効性を発揮できる一応用例がカメラ関連光学素子である。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例として、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

50

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。

【0075】

本発明の光学素子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は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要素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要素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要素の発色状態の分光吸収スペクトルが波長400~700 nm全域に渡って均一（均一とは、波長400~700 nm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。

【0076】

[実施例]

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0077】

本発明の光学濃度変化要素の実施例を示す。

(i) カソード用酸化チタンナノ粒子の塗布、(ii) アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布、(iii) カソード用クロミック色素の吸着、(iv) アノード用クロミック色素の吸着、(v) フィルター素子化、の手順で光学濃度変化要素たるエレクトロクロミックフィルターを作製した。

【0078】

(i) カソード用酸化チタンナノ粒子の塗布

平均直径10 nmの酸化チタンの水分散液にポリビニルアルコールを加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、導電性SnO<sub>2</sub>スパッタリング膜で被覆した厚さ0.7 mmの反射防止膜付き透明ガラスを用いた。この透明導電性ガラス基板のSnO<sub>2</sub>膜上に酸化チタンが6 g/m<sup>2</sup>となる様に、塗布液を均一に塗布した。塗布後、450で30分間、ガラス基板を焼成して高分子を除去して酸化チタン多孔質電極を作製した。上記手法に従って作成した電極はおよそ750の表面粗さ係数を持っていた。

【0079】

(ii) アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布

平均直径5 nmの酸化錫の水分散液にポリエチレングリコール(分子量20000)を加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、導電性SnO<sub>2</sub>スパッタリング膜で被覆した厚さ0.7 mmの反射防止膜付き透明ガラスを用いた。この透明導電性ガラス基板のSnO<sub>2</sub>膜上に塗布液を均一に塗布した後に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。酸化錫の合計塗付量が7 g/m<sup>2</sup>となるまで塗付と焼成を繰り返し、酸化錫多孔質電極を得た。上記手法に従って作成した電極はおよそ750の表面粗さ係数を持っていた。

【0080】

(iii) カソード用クロミック色素の吸着

カソード用クロミック色素には下記クロミック色素V-3を用いた。クロミック色素V-3はカソード(-極)で還元されて発色する性質を有する。

【0081】

V-3を水溶媒中に濃度が0.02 mol/lになるように溶解し、(i)で作製した酸化チタン多孔質電極を浸漬して40で3時間吸着させた。化学吸着後、電極を水で洗

10

20

30

40

50

浄し、さらに真空乾燥した。

なお、クロミック色素のナノ粒子への吸着法については上記の浸漬法以外に、(i)でナノ粒子を透明導電性ガラスに塗布する際、塗布液に混ぜて吸着させる方法等も挙げられる。

(iv) アノード用クロミック色素の吸着

アノード用クロミック色素には前記フェノチアジン色素(P-1)を用いた。クロミック色素P-1はアノード(+極)で酸化されて発色する性質を有する。

【0082】

P-1をクロロホルム・メタノール混合溶媒中に0.02mol/lになるように溶解し(ii)で作製した酸化錫多孔質電極を浸漬して40℃で3時間吸着させた。化学吸着後、電極を水で洗浄し、さらに真空乾燥した。 10

【0083】

(v) フィルター素子化

V-3色素を吸着させた酸化チタン多孔質電極およびP-1を吸着させた酸化錫多孔質電極を図4に示したように対向させ、その隙間に0.2mol/lの過塩素酸リチウムのγ-ブチロラクトン溶液を電解質として封入して素子化した。以上の方法でエレクトロクロミックフィルターを得た。

【0084】

フィルターに対して、V-3色素を吸着させた酸化チタン多孔質電極がカソード(-極)に、P-1色素を吸着させた酸化錫多孔質電極がアノード(+極)になるように電圧を印加したところ速やかに着色し、電圧の印加をやめ両極を短絡したところ速やかに消色した。 20

【実施例2】

【0085】

用いる半導体ナノ粒子の素材を変更した実施例を示す。

【0086】

(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) クロミック色素の吸着、(iv) フィルター素子化、の手順で光学濃度変化要素たるエレクトロクロミックフィルターを作製した。

【0087】

(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、導電性SnO<sub>2</sub>蒸着膜で被覆した厚さ0.7mmの反射防止膜付き透明ガラスを用いた。この透明導電性ガラス基板のSnO<sub>2</sub>膜上に酸化錫が9g/m<sup>2</sup>となる様に、塗布液を均一に塗布した。塗布後、450℃で30分間、ガラス基板を焼成して高分子を除去して酸化錫ナノ多孔質電極を作製した。上記手法に従って作成した電極はおよそ750Åの表面粗さ係数を持っていた。

【0088】

(ii) アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布は実施例1と同じである。

【0089】

(iii) カソード用クロミック色素の吸着

クロミック色素にはクロミック色素V-3およびV-4を用いた。クロミック色素V-3およびV-4はカソード(-極)で還元されて発色する性質を有する。

【0090】

V-3およびV-4それぞれ等モルを水溶媒中に濃度が0.02mol/lになるように溶解し、(i)で作製した酸化錫ナノ多孔質電極を浸漬して40℃で3時間化学吸着させた。化学吸着後、ガラスを各々の溶媒で洗浄し、さらに真空乾燥した。

【0091】

(iv) アノード用エレクトロクロミック色素の吸着

アノード用クロミック色素には前記フェノチアジン色素(P-1)を用いた。クロミッ 50

ク色素 P - 1 はアノード (+ 極) で酸化されて発色する性質を有する。実施例 1 と同様に吸着させた。

(v) フィルター素子化

V - 3 及び V - 4 色素を吸着させた酸化錫ナノ多孔質電極および P - 1 色素を吸着させた酸化錫ナノ多孔質電極を対向させ、その隙間に 0 . 2 m o l / l の過塩素酸リチウムの - ブチロラクトン溶液を電解質として封入して素子化した。以上の方法でエレクトロクロミックフィルターを得た。

より広い範囲の波長に渡って発色が得られた。

【実施例 3】

【0092】

実施例 2 におけるカソード用エレクトロクロミック色素を V - 1、V - 5 及び V - 7 に変更した以外は実施例 2 と全く同様にしてエレクトロクロミックフィルターを作製した。

可視光 (波長 400 nm ~ 700 nm) の全域にわたってバランスの良い発色が得られた。

【実施例 4】

【0093】

実施例 2 におけるカソード用エレクトロクロミック色素を V - 2、V - 6 及び V - 8 に変更した以外は実施例 2 と全く同様にしてエレクトロクロミックフィルターを作製した。

可視光 (波長 400 nm ~ 700 nm) の全域にわたってバランスの良い発色が得られた。

【実施例 5】

【0094】

本発明の光学素子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。

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 (光学濃度変化要素)、(2) 太陽電池 13 (起電力発生要素) を搭載したものである。太陽電池 13 をユニット外部に設けることで、外部光の強度に応じた起電力を発生させ、その起電力に応じて調光フィルター 23 にて、写真フィルム 16 に到達する光量を調節し、高輝度環境下でのオーバーネガを防ぐことができる。以下、(1) 調光フィルター及び(2) 太陽電池の詳細および作製法について説明する。

【0095】

(1) 調光フィルター 調光フィルターは、(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) クロミック色素の吸着、(iv) フィルター素子化、の手順で作製した。

【0096】

(i) カソード用酸化錫ナノ粒子の塗布

直径約 40 nm 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、導電性 SnO<sub>2</sub> 蒸着膜で被覆した厚さ 0.7 mm の反射防止膜付き透明ガラスを用いた。

この透明導電性ガラス基板の SnO<sub>2</sub> 膜上に酸化錫が 9 g / m<sup>2</sup> となる様に、塗布液を均一に塗布した。塗布後、450 で 30 分間、ガラス基板を焼成して高分子を除去して酸化錫ナノ多孔質電極を作製した。上記手法に従って作成した電極はおよそ 750 の表面粗さ係数を持っていた。

【0097】

(ii) アノード用酸化錫ナノ粒子の塗布

平均直径 5 nm の酸化錫の水分散液にポリエチレングリコール (分子量 20000) を加え、均一に攪拌して塗布液を作製した。塗布基板には、導電性 SnO<sub>2</sub> 蒸着膜で被覆した厚さ 0.7 mm の反射防止膜付き透明ガラスを用いた。この透明導電性ガラス基板の SnO<sub>2</sub> 膜上に塗布液を均一に塗布した後に 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。酸化錫の合計塗付量が 7 g / m<sup>2</sup> となるまで塗付と焼成を繰り返し、酸化錫ナノ多孔質電極を得た。上記手法に従って作成した電極はおよ

10

20

30

40

50

そ750の表面粗さ係数を持っていた。

【0098】

(iii) カソード用クロミック色素の吸着

クロミック色素にはクロミック色素V-1、V-5及びV-7を用いた。クロミック色素V-1、V-5及びV-7はカソード(-極)で還元されて発色する性質を有する。

【0099】

V-1、V-5及びV-7それぞれ等モルを水溶媒中に濃度が0.02mol/lになるように溶解し、(i)で作製した酸化錫多孔質電極を浸漬して40で3時間吸着させた。化学吸着後、電極を水で洗浄し、さらに真空乾燥した。

【0100】

(iv) アノード用エレクトロクロミック色素の吸着

アノード用クロミック色素には前記フェノチアジン色素(P-1)を用いた。クロミック色素P-1はアノード(+極)で酸化されて発色する性質を有する。実施例1と同様に吸着させた。

(v) フィルター素子化

V-1、V-5及びV-7色素を吸着させた酸化錫ナノ多孔質電極およびP-1色素を吸着させた酸化錫ナノ多孔質電極を対向させ、その隙間に0.2mol/lの過塩素酸リチウムのγ-ブチロラクトン溶液を電解質として封入して素子化し、調光フィルターを得た。太陽電池と接続する際にはV-1、V-5及びV-7色素を吸着させた酸化錫電極を太陽電池の(-)極に、P-1色素を吸着させた酸化錫電極を同(+ )極に、繋いだ。

【0101】

(2) 太陽電池

太陽電池としては、シリコン型SS-3012DS(SINONAR社製)を用いた。それら太陽電池のユニットセルを約1.5Vの起電力が発生させられるようにに直列に繋いだ。使用した太陽電池の模擬太陽光(キセノンランプとOriell社製AM1.5分光フィルターを使用)の光量に対する起電力特性を図5に示す。

【0102】

上記の(1)調光フィルターと(2)太陽電池を用い、レンズ付きフィルムユニットを作製した。広い範囲の波長に渡って発色する調光フィルターが得られた。

【0103】

上記の(1)調光フィルターと(2)太陽電池を用い、下記表1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。

【0104】

【表1】

試料No.	太陽電池	調光フィルター
101 (比較例)	なし	フィルターなし
102 (本発明)	あり	フィルターあり

【0105】

試料102に用いた光学素子の太陽電池起電力に対する光学濃度特性を図6に示す。また、これらの結果から得られる、太陽電池と調光フィルターを結合した光学素子の光量に対する光学濃度応答特性を図7に示す。なお、ここに示した光学濃度は400nm~700nmの平均値である。なお、絞りを+1するという事は透過光量を半分にするこ

10

20

30

40

50

とに相当し、光学濃度でいうと0.3の上昇に相当する。図7に示すように、この光学素子の絞りは光遮断時には+0.3で、そこにEV=11.5の光を照射することで+2.9まで、EV=12以上の光を照射することで+3.0まで絞りが増加した。変化の応答時間は5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。

$$\text{数式(2)}: EV = \log_2(L / 2.4)$$

【0106】

先ほど示した絞りとの関係で述べると、ある光学素子の絞りを+1することはその光学素子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。

【0107】

上記101、102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秒間行なった。その結果得られたネガの露出レベルの比較を表2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)事を、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)事を意味する。

【0108】

【表2】

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
101(比較例)	-2.0	-1.0	0	+1.0	+2.0	+3.0	+4.0	+5.0	+6.0	+7.0
102(本発明)	-2.3	-1.3	-0.3	+0.7	+1.7	+0.4	+1.0	+2.0	+3.0	+4.0

【0109】

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は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3に示した。○が成功で×が失敗である。

【0110】

【表3】

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
101(比較例)	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×
102(本発明)	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○

【0111】

表3から、以下のことが分かる。調光システムを持つ本発明102は、調光システムを持たない比較例101に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

10

20

30

40

50

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ており、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 6】

【0112】

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 8 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要素を調光フィルターとして搭載し、更に図 9 に示したように外装部に実施例 5 における太陽電池に替えてより小型のフォトリソスタを設置し、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 5 のレンズ付きフィルムユニットと同様の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。

10

【実施例 7】

【0113】

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 3 と同様にして作製したエレクトロクロミック要素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 6 と同じフォトリソ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素子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

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図 1】本発明の光学濃度変化要素の代表的な一構成例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の光学素子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】本発明の光学素子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】本発明の光学濃度変換要素の一例（調光フィルター）の構成を示す概略断面図である。

【図 5】実施例 1 に用いた太陽電池の起電力応答特性を示すグラフである。

【図 6】実施例 1 で作製した調光フィルターの起電力応答特性を示すグラフである。

30

【図 7】実施例 1 で作製した本発明の光学素子の起電力応答特性を示すグラフである。

【図 8】本発明の光学素子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 9】本発明の光学素子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】

【0115】

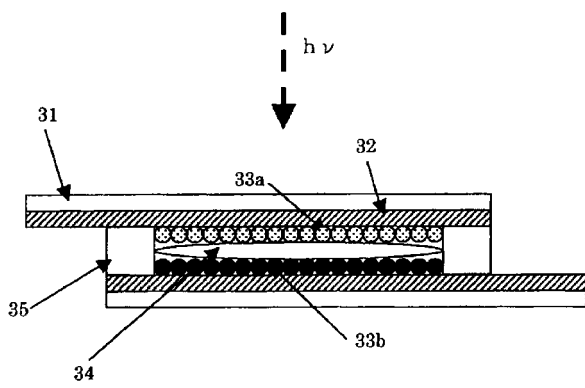
- 1 レンズ付きフィルムユニット
- 4 撮影レンズ
- 5 ファインダー
- 6 ストロボ発光部
- 8 シャッターボタン
- 13 太陽電池
- 16 写真フィルム
- 18 遮光筒
- 20 レンズホルダー
- 21 アパーチャー
- 22 露光開口
- 23 調光フィルター
- 24 絞り
- 29 光軸
- 31 支持体

40

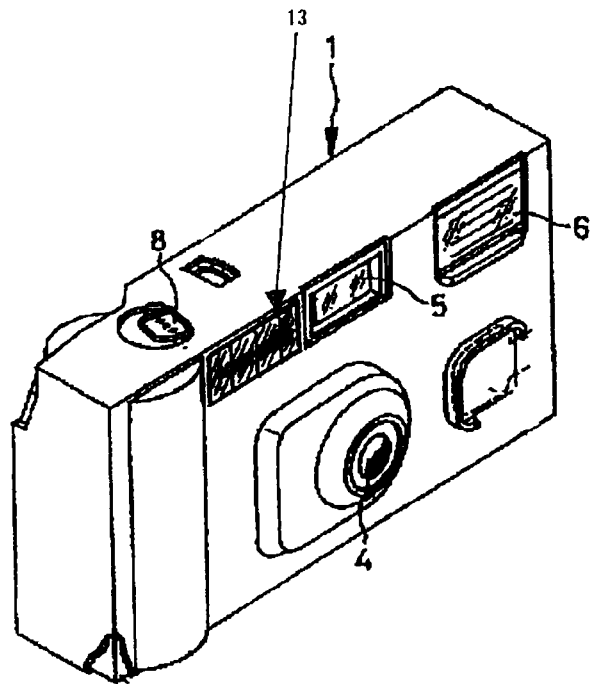
50

- 3 2 導電性コーティング
- 3 3 a , b エレクトロクロミック材料が吸着した金属酸化物層
- 3 4 電解質
- 3 5 スペース

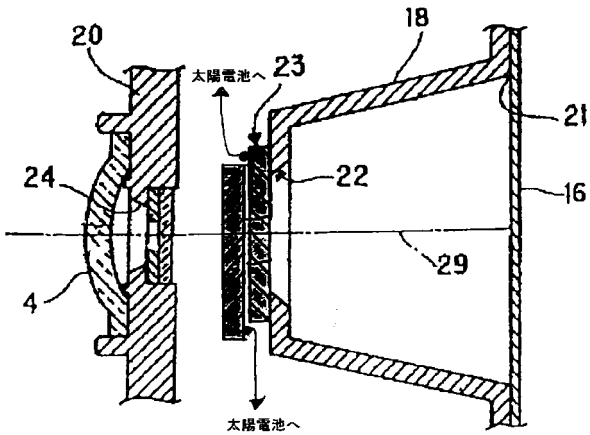
【 図 1 】



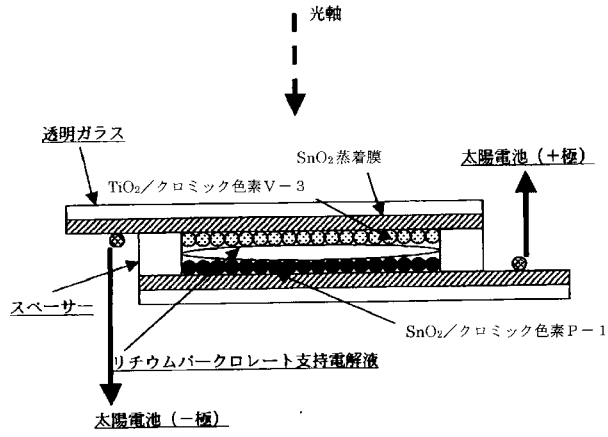
【 図 3 】



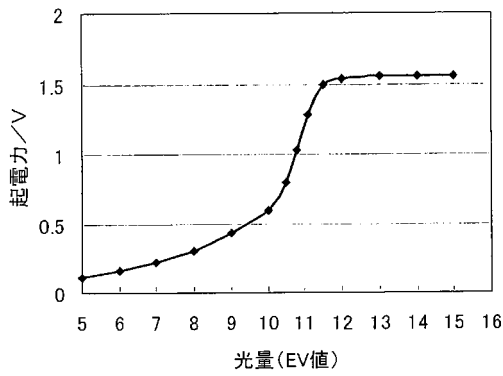
【 図 2 】



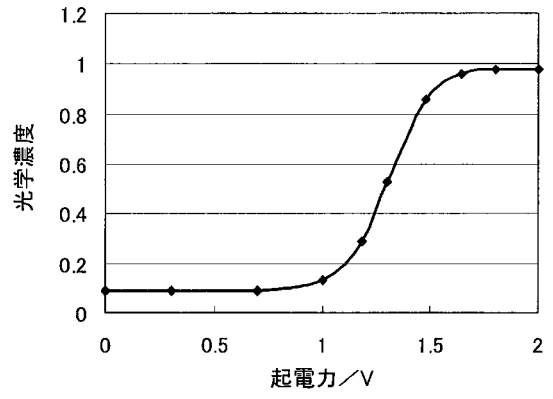
【図4】



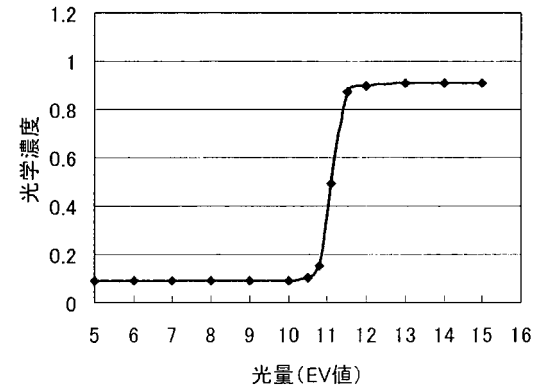
【図5】



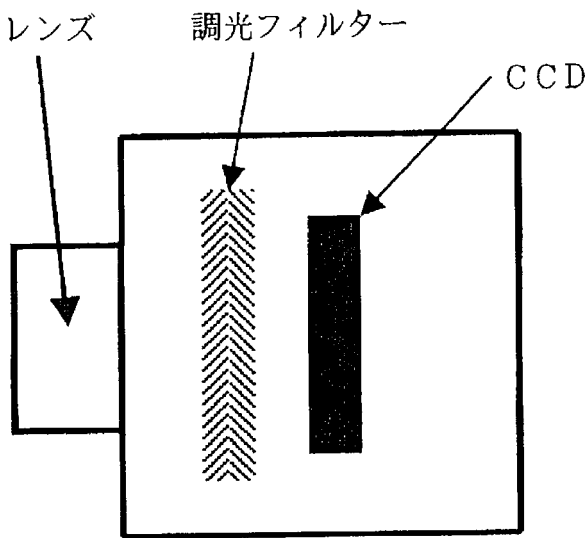
【図6】



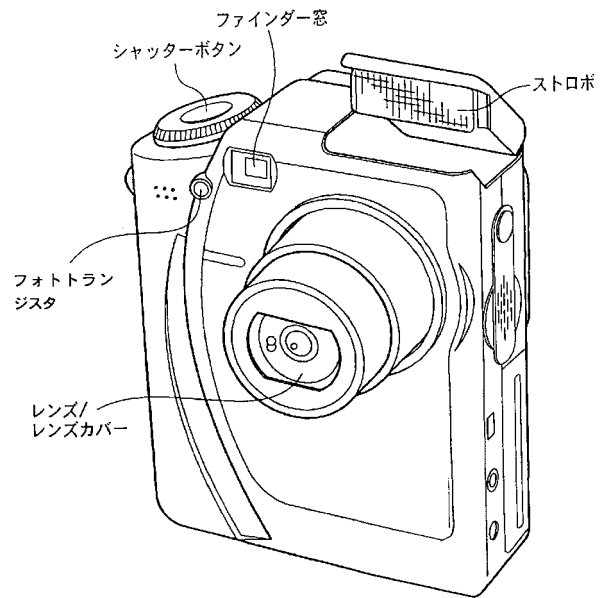
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 B 17/00

(72)発明者 兼岩 秀樹

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 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 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 松永 淳

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

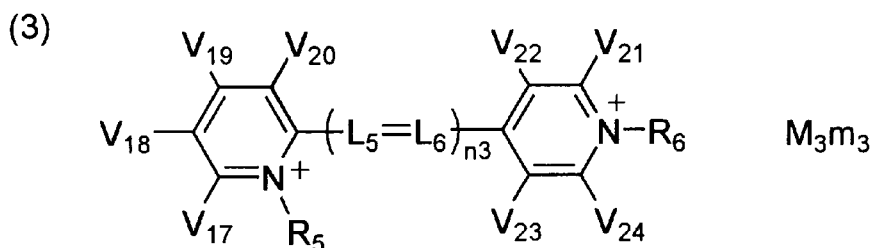
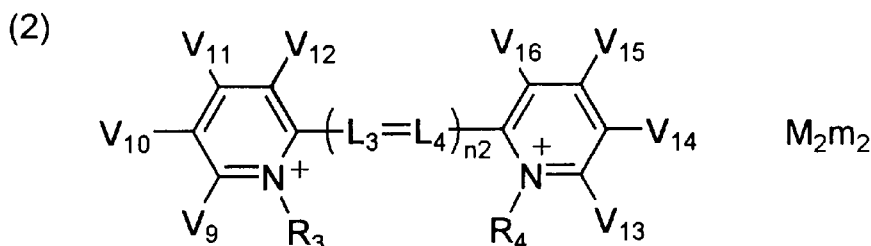
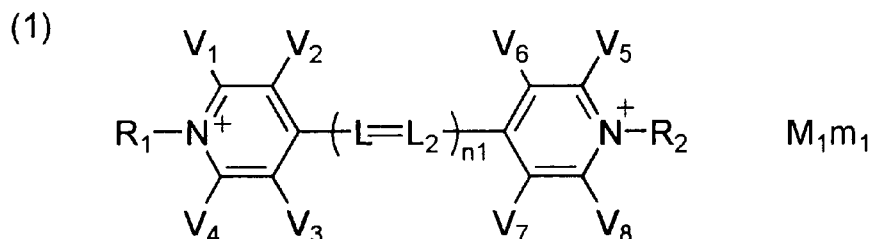
(72)発明者 守本 潔

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H006 BE01 BE05

2K001 AA06 AA11 BB20 BB28 CA24 EA11

【要約の続き】



式中、 $V_1 \sim V_{24}$ は各々水素原子又は一価の置換基； $R_1 \sim R_6$ は各々水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基； $L_1 \sim L_6$ は各々メチン基又は窒素原子； $n_1 \sim n_3$ は各々0、1、2又は3； $M_1 \sim M_3$ は電荷均衡対イオン； $m_1 \sim m_1$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

但し、 $n_1 \sim n_3$ が0のとき、 $R_1 \sim R_6$ は各々アリール基を表し、式(1)～(3)の化合物は各々スルホ基、ホスホ基又はホスファート基を少なくとも1つ有する。

【選択図】なし