

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6727755号
(P6727755)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月3日 (2020.7.3)

(51) Int. Cl.

F I

GO2F 1/163 (2006.01)
 GO2F 1/15 (2019.01)
 GO9G 3/38 (2006.01)
 GO9G 3/20 (2006.01)

GO2F 1/163
 GO2F 1/15 506
 GO9G 3/38
 GO9G 3/20 641A

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-50475 (P2015-50475)
 (22) 出願日 平成27年3月13日 (2015.3.13)
 (65) 公開番号 特開2016-170299 (P2016-170299A)
 (43) 公開日 平成28年9月23日 (2016.9.23)
 審査請求日 平成30年2月28日 (2018.2.28)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (72) 発明者 山本 潤
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

審査官 磯崎 忠昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック装置、光学フィルタ、撮像装置、レンズユニットおよび窓材、エレクトロクロミック装置の駆動方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と前記一対の電極の間に配置され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に接続されている駆動回路と、を有するエレクトロクロミック装置であって、

前記駆動回路は、PWM駆動の1周期における着色のための電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間よりも小さい場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は前記一対の電極間を短絡させ、

前記PWM駆動の1周期における前記電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間以上の場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は、前記一対の電極間を短絡させず、前記駆動回路と前記一対の電極との間を開回路とすることを特徴とするエレクトロクロミック装置。

【請求項 2】

前記PWM駆動時における電圧非印加の時に、前記一対の電極間を短絡させるか、または前記駆動回路と前記一対の電極との間を開回路とするか、を判別する判別手段をさらに有することを特徴とする請求項1に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 3】

前記エレクトロクロミック層は、複数種類のエレクトロクロミック材料を有することを特徴とする請求項1または2に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項 4】

10

20

前記エレクトロクロミック素子の可視光領域における吸収スペクトルが平坦であることを特徴とする請求項3に記載のエレクトロクロミック装置。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置と、前記エレクトロクロミック装置に接続されている能動素子とを有することを特徴とする光学フィルタ。

【請求項6】

請求項5に記載の光学フィルタと、前記光学フィルタを通過した光を受光する受光素子とを有することを特徴とする撮像装置。

【請求項7】

複数のレンズを有する光学系と、請求項5に記載の光学フィルタとを有することを特徴とするレンズユニット。

10

【請求項8】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック装置を有することを特徴とする窓材。

【請求項9】

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に接続されている駆動回路とを有するエレクトロクロミック装置の駆動方法であって、

前記駆動回路は、PWM駆動の1周期における着色のための電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間よりも小さい場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は前記一对の電極間を短絡させ、

20

前記PWM駆動の1周期における前記電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間以上の場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は、前記一对の電極間を短絡させず、前記駆動回路と前記一对の電極との間を開回路とすることを特徴とするエレクトロクロミック装置の駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエレクトロクロミック装置、光学フィルタ、撮像装置、レンズユニットおよび窓材、エレクトロクロミック装置の駆動方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミック(EC)現象とは、電圧を加えた時に生ずる可逆的な電気化学反応(酸化反応あるいは還元反応)の誘起により、材料の光吸収域が変化し、材料が着色又は消色する現象をいう。エレクトロクロミック現象を利用する電気化学的着色/消色素子をエレクトロクロミック(EC)素子は、光透過率を変化させる調光素子として応用が期待されている。

【0003】

EC素子としては、 WO_3 等の金属酸化物を用いる無機EC素子、ピオロゲン等の有機低分子や導電性高分子などを用いた有機EC素子が知られている。このうち、低分子系有機材料を溶液状態で着色/消色する有機EC素子は、着色状態において十分なコントラスト比が得られる一方で、消色状態の透過率が高いなどの利点が知られている。また、吸収波長が異なる複数の材料を混合することで色の状態を任意に制御できる利点が知られている。

40

【0004】

これら有機EC素子を光学フィルタに用いるためには、光透過率を任意に制御する駆動方法が求められる。また、光透過率が変化しても、素子における光の吸収の吸収スペクトルが大きく変化しないことが求められる。

【0005】

光透過率を制御する駆動方法としては、特許文献1には、無機EC素子に電気化学反応

50

が生じる電圧をパルスとして印加し、パルスの1周期に占める電圧印加の時間幅(Duty比)を制御するPWM(Pulse Width Modulation)駆動方法が記載されている。

【0006】

また、非特許文献1には、単材料からなる有機EC素子をPWM駆動で動作させることが記載されている。パルスの1周期に占める電気化学反応が生じる電圧印加の時間幅(Duty比)を同様に制御している。特にパルスの1周期の残りの時間幅において、電圧を印加せず、かつ素子を開回路状態にしているため、特許文献1の駆動方法に比べて消費電力を小さくできる利点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平11-109423号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】『Solar Energy Materials & Solar Cells』2012, 104, 140から145頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1および非特許文献1には、実効電圧の過渡応答を考慮した駆動については記載がなかった。本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、実効電圧の過渡応答性を考慮した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】

本発明は、一対の電極と前記一対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と、前記エレクトロクロミック素子に接続されている駆動回路と、を有するエレクトロクロミック装置であって、

前記駆動回路は、PWM駆動の1周期における着色のための電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間よりも小さい場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は前記一対の電極間を短絡させ、

前記PWM駆動の1周期における前記電圧印加の時間が、前記エレクトロクロミック素子における電気化学反応の過渡応答時間以上の場合、前記PWM駆動の1周期における電圧非印加の時は、前記一対の電極間を短絡させず、前記駆動回路と前記一対の電極との間を開回路とする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】

【0011】

本発明によれば、素子の電極間にかかる実効電圧の過渡応答性を考慮したPWM駆動を行うことができるため、実効電圧の変化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の駆動装置を用いたEC装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明で用いるEC素子の一例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明のEC素子の駆動装置の駆動制御形態の一例を示す図である。

【図4】本発明のEC素子の駆動装置と有機EC素子の実効電圧の過渡応答性の関係を示す模式図である。

【図5】本発明の撮像装置の一例を示す図である。

【図6】本発明の撮像装置の他の例を示す図である。

【図7】本発明の窓材の一例を示す図である。

【図8】実施例1のEC素子を駆動回路Aで駆動した時の吸光スペクトルと、その時の実

10

20

30

40

50

効電圧を示した図である。

【図 9】実施例 1 の E C 素子の実効電圧の過渡応答性を示した図である。

【図 10】実施例 1 の E C 素子を駆動回路 B で駆動した時の D u t y 比と実効電圧の関係を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明は、一対の電極と前記一対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と、前記エレクトロクロミック素子に接続されている駆動回路と、を有するエレクトロクロミック装置であって、

前記駆動回路は、駆動回路 A と、駆動回路 B とを有し、

前記駆動回路 A の P W M 駆動における電圧非印加時の抵抗値は、前記エレクトロクロミック素子の抵抗値よりも大きく、

前記駆動回路 B の P W M 駆動における電圧非印加時は、前記一対の電極間を短絡させることを特徴とするエレクトロクロミック装置である。

【 0 0 1 4 】

すなわち、一対の電極と、一対の電極間にエレクトロクロミック材料を含むエレクトロクロミック層が挟持されたエレクトロクロミック素子に対し、前記休止期間は素子を含む閉回路中に、前記印加期間で接続される抵抗よりも大きな抵抗を直列に接続し、前記 1 周期に占める駆動電圧の印加期間の割合である D u t y 比で素子吸光度を変化させる駆動装置である。

【 0 0 1 5 】

本発明を適用した場合、過渡応答時間を考慮した素子駆動が可能である。ここで、過渡応答時間は、エレクトロクロミック素子の電極間の容量 C [F] と電極間の溶液抵抗 [R] の積である [s] で定義される。また、過渡応答時間は、エレクトロクロミック素子の電極間における複素誘電率の周波数応答において、前記複素誘電率の虚部が示す極大値の周波数で定義される。

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を図を用いながら詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

E C 素子の駆動装置及び駆動方法

図 1 は、本発明の駆動装置を用いた E C 装置の一例を示す模式図である。図 1 の E C 装置は、一対の電極間に配置されている、E C 材料を含む E C 層を有する E C 素子 1 と、E C 素子 1 を駆動する駆動装置（駆動電源 8、駆動回路 A・駆動回路 B、制御器 10）を有する。

【 0 0 1 8 】

[E C 素子]

図 2 は、本発明で用いる E C 素子の一例を示す模式的断面図である。図 2 の E C 素子 1 は、透明な電極 3, 5 を形成した透明な基板 2, 6 を、電極 3, 5 面が対向するようスペーサ 4 を介して貼り合せ、一対の電極 3, 5 とスペーサ 4 で形成された空隙内に、電解質および有機 E C 材料を溶媒に溶解した E C 層 7 が存在する構造である。電極 3, 5 の間に電圧を印加することで、有機 E C 材料は電気化学的反応を起こす。尚、本発明は、有機 E C 素子に好ましく適用されるが、無機 E C 材料を用いた無機 E C 素子に対して適用しても構わない。

【 0 0 1 9 】

一般に有機 E C 材料は、電圧が印加されていない状態で中性状態を取り、可視光領域に吸収を持たない。このような消色状態において、有機 E C 素子は高い光透過率を示す。両電極間に電圧を印加すると有機 E C 材料中で電気化学反応が起き、中性状態から酸化状態（カチオン）あるいは還元状態（アニオン）となる。有機 E C 材料はカチオンあるいはアニオンの状態で可視光領域に吸収を有すようになり、着色する。このような着色状態において、有機 E C 素子は低い光透過率を示す。また、代表的な有機 E C 材料であるピオロゲ

ンのように、初期状態で透明なジカチオン構造を形成し、一電子還元で青色に着色する材料も存在する。

【0020】

以下では、EC素子の光透過率をEC素子の吸光度に置き換えて議論する。透過率と吸光度は、 $-\text{LOG}(\text{透過率}) = (\text{吸光度})$ の関係を有し、透過率が1/2になる毎に吸光度は約0.3ずつ増大する。

【0021】

<基板2, 6>

EC素子を調光素子に用いる場合、光学系への影響を小さくするために消色状態では高い透過率を保つことが好ましい。そのため、基板2, 6は可視光を十分に透過させる透明基板であることが好ましく、一般的にはガラス材が用いられ、Corning #7059やBK-7等の光学ガラス基板を好適に使用することができる。また、プラスチックやセラミック等の材料であっても十分な透明性があれば適宜使用が可能である。基板2, 6は剛性で歪みを生じることが少ない材料が好ましい。また、基板として可撓性が少ないことがより好ましい。基板2, 6の厚みは一般に、数十 μm から数mmである。

【0022】

<電極3, 5>

EC素子を調光素子に用いる場合、光学系への影響を小さくするために消色状態では高い透過率を保つことが好ましい。そのため、電極3, 5は可視光を十分に透過させる透明電極であることが好ましく、可視光領域における高い光透過性ととも高い導電性を有した材料からなることがより好ましい。これらの材料として、例えば、酸化インジウムスズ合金(ITO)、酸化スズ(NESA)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化銀、酸化バナジウム、酸化モリブデン、金、銀、白金、銅、インジウム、クロムなどの金属や金属酸化物、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン系材料、カーボンブラック、グラフェン、グラファイト、グラッシーカーボン等の炭素材料などを挙げることができる。また、ドーピング処理などで導電率を向上させた導電性ポリマー(例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体(PEDOT: PSS)など)も好適に用いられる。本発明のEC素子においては、消色状態で高い透過率を有することが好ましいため、例えば、ITO、IZO、NESA、PEDOT: PSS、グラフェンなどが特に好ましく用いられる。これらはバルク状、微粒子状など様々な形態で使用できる。尚、これらの電極材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0023】

<EC層7>

EC層7は、電解質と、低分子系有機材料等の有機EC材料の少なくとも一種とを溶媒に溶解したものであることが好ましい。

【0024】

溶媒としては、電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、特に極性を有するものが好ましい。具体的には水の外、例えば、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、アセトニトリル、 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、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジオキソラン等の有機極性溶媒が挙げられる。

【0025】

電解質としては、イオン解離性の塩で、良好な溶解性を示し、有機EC材料の着色を確保できる程度に電子供与性を有するカチオンあるいはアニオンを含む塩であれば特に限定されない。各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩などがあげられ、具体的には LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaSCN

10

20

30

40

50

N、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KSCN 、 KCl 等のLi、Na、Kのアルカリ金属塩等や、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩および環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。また、イオン液体を用いることもできる。これらの電解質材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0026】

有機EC材料は、溶媒に対して溶解性を有し、電気化学的な反応で着色と消色を表現できるものであれば、どのようなものであっても構わない。公知の酸化/還元着色性有機EC材料を使用することができる。また、複数の材料を併用することも可能である。すなわち、本実施形態に係る有機EC素子は、複数種類のEC材料を有してよい。

10

【0027】

有機EC材料の組合せとして、酸化反応で着色を示すアノード性の材料を単材料、或いは、複材料で用いても良く、還元反応で着色を示すカソード性の材料を単材料、或いは、複材料で用いても良い。また、アノード性の材料とカソード性の材料を単材料同士、或いは、単材料と複材料、或いは、複材料と複材料で用いても良く、組合せは任意である。

【0028】

有機EC材料の具体例としては、例えば、ビオロゲン色素、スチリル色素、フルオラン色素、シアニン色素、芳香族アミン色素等の有機色素、金属-ピリジル錯体、金属-フタロシアニン錯体等の有機金属錯体等を使用することができる。なお、ビオロゲン色素は、対イオンを伴う安定なジカチオン状態で消色していて、一電子還元反応でカチオン状態になると着色するカソード性の材料として用いることができる。また、アノード性の有機EC材料としては、チオフェン環を有するエレクトロクロミック部位を含む化合物のほか、フェナジンのようなピラジン系の材料や、フェノチアジン系、フェノキサジン系の材料、トリフェニルアミンのような芳香族アミン系の材料も好適に使用できる。

20

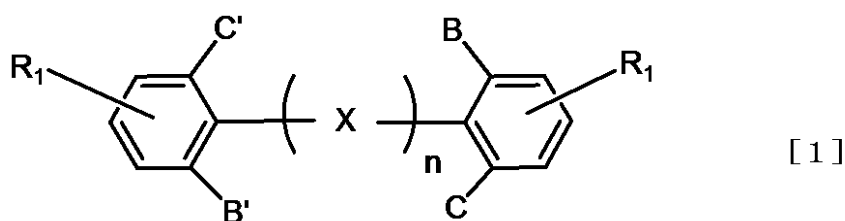
【0029】

これらのうちでも、下記一般式[1]で表わされる化合物は、生成したカチオン同士が会合体を形成することがないため好ましく、下記一般式[1]で表わされる化合物を複数混合した組成物であることがより好ましい。

【0030】

30

【化1】



【0031】

式中、B、B'、CおよびC'は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。R₁は水素原子、または置換基を表す。nは1から5で表わされる整数である。

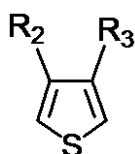
40

【0032】

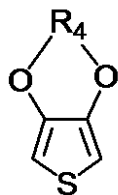
また、Xは下記一般式[2]または[3]で表わされる構造であり、nが2以上の場合、Xは下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。

【0033】

【化 2】



[2]



[3]

10

【0034】

式中、 R_2 および R_3 は、水素原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数1以上20以下アルキルエステル基からそれぞれ独立に選ばれる。 R_4 は、炭素原子数1以上20以下のアルキレン基である。

【0035】

また、一般式[1]中におけるB、B'、CおよびC'を有する芳香環に隣接したチオフェン環が一般式[2]で表わされる場合、 R_2 および R_3 は水素原子以外の置換基である。

20

【0036】

B、B'、CおよびC'において、アリール基が有していてもよい置換基としては、素原子数1以上4以下のアルキル基または炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基が挙げられる。また、 R_1 において、置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基が挙げられ、アリール基、アミノ基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。また、 R_2 および R_3 において、アリール基が有していてもよい置換基としては、素原子数1以上4以下のアルキル基または炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基が挙げられる。

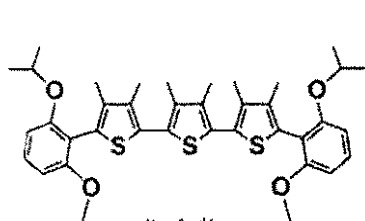
30

【0037】

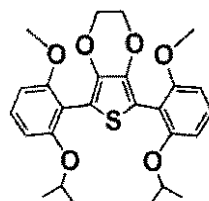
一般式[1]で表わされる化合物の具体例としては、下記化合物1～3が挙げられる。

【0038】

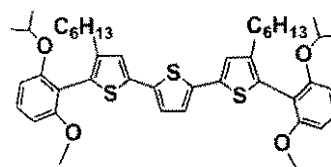
【化 3】



化合物 1



化合物 2



化合物 3

40

【0039】

一般式[1]で表わされる化合物は、EC特性を示す部位Xがチオフェン環を含む構造を有し、Xで示される構造の末端部位に、2, 6位(B, CおよびB', C')に置換基を有する芳香環を有する。そして、Xで示される構造中のチオフェン環のうち、末端部位の芳香環に隣接するチオフェン環の3, 4位は、アルキル基等の水素以外の置換基(R_2 、 R_3)またはアルキレンジオキシ基(R_4)を有する。

【0040】

50

末端部位の芳香環の置換基と、末端部位の芳香環に隣接したチオフェン環の3, 4位の置換基との立体障害により、末端部位の芳香環平面はXで示されるチオフェン環平面とねじれた構造となる。会合体を形成するドライビングフォースは、EC特性を示しラジカルカチオンを形成するチオフェン分子と他のチオフェン分子の相互作用であると考えられている。前述のように、チオフェン環平面に対して末端部位の芳香環がねじれた分子構造をとることで、末端部位の芳香環およびその置換基B, CおよびB', C'の立体障害が、他の有機EC分子がチオフェン環同士の接近を阻害し、会合体を形成しない。

【0041】

一般式[1]で表わされる化合物は、会合体を形成しない化合物である。一方で、会合体を形成する材料は、着色時と消色時でカチオンと会合体それぞれの吸収の変化の挙動が異なるため、吸収スペクトルが大きく変化する場合がある。しかし、一般式[1]で表わされる化合物は、吸収スペクトルの形状を保持した着色/消色双方向での光透過率の制御が可能である。尚、会合体を形成する材料であっても、会合体の吸収自体が視認される程には小さくなく、吸収スペクトルに影響しない場合には、一般式[1]で表わされる化合物に混合しても構わない。

10

【0042】

EC層7は、無機EC材料を溶液に分散させたものでもよい。無機EC材料としては、例えば、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化チタン等を挙げることができる。

【0043】

20

EC層7は液体またはゲルであることが好ましい。EC層7は、好適には溶液状態として用いられるが、ゲル状で用いることも可能である。ゲル化には、溶液にさらにポリマーやゲル化剤を含有させる。ポリマー(ゲル化剤)としては、特に限定されず、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、ポリ臭化ビニル、ポリエチレンオキサ이드、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、ポリフッ化ビニリデン、ナフィオンなどが挙げられる。このようにEC層7として粘稠若しくはゲル状としたもの等を用いることができる。

【0044】

また、上記のような混合状態で使用する他、透明かつ柔軟な網目構造を有した構造体(例えばスポンジ状のもの)にこれら溶液を担持させても良い。

30

【0045】

[駆動装置・駆動方法]

駆動電源8は、EC素子にEC材料が電気化学反応を生じるのに必要な電圧V1を印加する。EC素子が有するEC材料が複数種類の材料である場合、V1は一定電圧であることが好ましい。材料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ためである。一方で、EC素子が単材料である場合は、正常な電気化学反応が生じる範囲でV1の値を変化させても構わない。駆動電源の電圧印加開始あるいは印加状態の保持は制御器10の信号で行われる。本発明では、EC素子が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ている。

40

【0046】

本発明において駆動電圧とは、エレクトロクロミック材料で酸化反応あるいは還元反応の少なくとも一方が生じる電圧である。

【0047】

PWM駆動とは、駆動電圧の印加期間と非印加期間とを1周期とする連続した駆動パルス印加する駆動法である。電圧が非印加とは、素子に実質的に電圧がかかっていないことを指す。なお、非印加の期間を休止期間と呼ぶこともある。

【0048】

駆動回路A(駆動手段A)は、内部に抵抗切替器を有している。抵抗切替器は、駆動電源とEC素子を含む閉回路中に、抵抗R1および抵抗R1よりも大きな抵抗R2を切り替

50

えて直列に接続するものである。抵抗 R_1 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 10 以下である。抵抗 R_2 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 1M 以上である。また、空気を抵抗 R_2 と見なしても構わない。この場合、この回路は開回路となるが、空気を抵抗 R_2 と見なすことで閉回路と等価となる。なお、空気を抵抗 R_2 とみなす駆動回路を駆動回路 A' と称することがある。

【0049】

駆動回路 A は駆動電源の電圧を EC 素子に印加する印加期間において抵抗 R_1 に接続し、電圧を印加しない非印加期間において抵抗 R_2 に接続する。

【0050】

駆動回路 B (駆動手段 B) は駆動回路 A と同様な機構を有するが、駆動電源の電圧を印加しない消去期間 (電圧が非印加の期間) においては EC 素子の電極間の電圧を 0V にする。すなわち、一对の電極間を短絡させる。これは、各電極をアースやグランドなどに接続して同電位にする。あるいは、電極間に 1 以下の低抵抗体を挿入して短絡させて短絡回路とするなどの方法が考えられる。

【0051】

駆動回路 A と、駆動回路 B と、は、駆動電圧を印加しない、電圧非印加の期間の動作において異なり、その他の点において一致する回路である。

【0052】

制御器 10 は、 $Duty$ 比と該 $Duty$ 比に対して到達する吸光度の関係の特性表を有し、通常駆動で目標とする吸光度に対し必要となる $Duty$ 比を選択する。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、少なくとも 1 周期の上限は 100 ミリ秒以下、好ましくは 10 ミリ秒以下である。また、 1 周期の下限は電気化学反応が追従できる範囲で決まり、 1 マイクロ秒以上、好ましくは 10 マイクロ秒以上である。 1 周期は固定されていることが好ましいが、上範囲での多少のずれであれば許容される場合がある。制御器 10 は、駆動回路 A および駆動回路 B に切替信号を送り、駆動回路 A では印加期間と休止期間のスイッチングを、駆動回路 B では印加期間と消去期間のスイッチングを制御する。また、 EC 素子の駆動電圧印加に対する過渡応答時間を予め情報として有しており、パルスの 1 周期に占める印加期間と過渡応答時間の関係で駆動回路 A と駆動回路 B のどちらを使用するかを判別する。具体的には、電圧印加時間が、過渡応答時間以上の場合には、駆動回路 A を用い、電圧印加時間が、過渡応答時間よりも小さい場合には、駆動回路 B を用いる。

【0053】

本発明における EC 素子は、駆動回路 A または駆動回路 B に接続されるかを判別する判別手段を有していてもよい。いずれの駆動回路を用いた場合でも、電圧を印加する期間は、素子の過渡応答の時間よりも長いことが好ましい。

【0054】

図 3 は、本発明の EC 素子への電圧印加方法を説明する図である。図 3 において、駆動開始点から駆動電源 8 は EC 素子に電気化学反応が生じる一定電圧 V_1 を印加する。駆動回路 A において、抵抗切替器は制御器 10 の信号を受けて EC 素子と駆動電源を含む閉回路に低抵抗あるいは高抵抗をスイッチして接続する。抵抗切替器が配線の接続と非接続のスイッチングを行うものであれば、図のように抵抗切替器の動作によって閉回路状態と開回路状態がスイッチされることになる。閉回路状態は電圧印加状態であり、開回路状態は電源に直列に高抵抗が挿入された状態 (この状態を休止状態と称する) である。電圧印加状態で EC 素子は着色反応を示し、休止状態で EC 素子は着色した材料が消色する自己消色現象を示す。自己消色現象は電気化学反応で生じた EC 材料のカチオンあるいはアニオンの不安定さや、異なる電位を持つ対向電極へのカチオンあるいはアニオンの拡散などに起因する。ある $Duty$ 比に対して、着色量と自己消色量が釣り合うところまで吸光度は変化し、釣り合った吸光度が保持される。このような駆動電圧 V_1 の印加 / 休止のパルス駆動、即ち、駆動電圧 V_1 の間欠的な駆動をもって吸光度の大きさを制御できるのは、 E

10

20

30

40

50

C素子が自己消色現象を有するからであり、該駆動方法はE C素子に適した方法であると言える。

【0055】

尚、駆動電圧 V_1 は印加期間および休止期間においても値を変化させず供給されている。電圧印加と休止のスイッチングの制御は制御器10が行い、電圧印加期間 t_{on} と休止期間 t_{off} の和を1周期(期間 T)した連続パルスを送信する。

【0056】

ここで、1周期に占める電圧印加期間の割合をDuty比と定義する。駆動電源の一定電圧下で、Duty比を固定してE C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。

【0057】

また、図3の駆動回路Bにおいては、消去期間にはE C素子の両電極をグランドに接続するなどして両電極間の電圧を0Vに保つ。電圧印加状態でE C素子が酸化反応あるいは還元反応を示して着色反応を示した場合、電圧を0Vにする消去期間ではE C素子は酸化体が再還元する、あるいは、還元体が再酸化する消色反応が生じる。これは、自己消色現象と異なり、積極的に電気化学反応を生じさせることであり、同じ時間に占める消色反応量は大きくなる。また、着色反応では溶液中の材料が電極に到達する拡散で反応量が決まるのに対し、消色反応では着色した反応物がすでに電極近傍に存在するため相対的に着色反応よりも速い反応速度を有する。あるDuty比に対して、着色量と消色量が釣り合うところまで吸光度は変化し、釣り合った吸光度が保持される。消色量が多いため、同じ吸光度にするためのDuty比は駆動回路Aよりも大きくすることが必要となる。

【0058】

図4は、本発明のE Cの駆動回路Aおよび駆動回路Bのパルスの1周期とE C素子の電極間の電圧(実効電圧)の過渡応答性の関係を示した図である。

【0059】

図4(a)のように、初期状態からの着色量を小さく制御する場合、駆動回路Aでは着色量に比べて自己消色量が非常に小さいためパルスの1周期に占める印加期間を小さくする必要がある。この場合、印加期間が、有機E C素子の実効電圧の容量性に起因した過渡応答時間よりも短くなる場合があり、そのため、実効電圧が駆動電圧よりも小さな値になってしまう。一方、駆動回路Bではパルス1周期に占める着色量と消色量において、着色反応では溶液中の材料が電極に到達する拡散で反応量が決まるのに対し、消色反応では着色した反応物がすでに電極近傍に存在するため相対的に着色反応よりも速い反応速度を有するため、同じ光透過率の制御においてもDuty比は駆動回路Aよりもずっと大きくなる。このため、駆動回路Bにおいては少なくとも駆動回路Aに比べて、印加期間が実効電圧の過渡応答時間よりも長くなる、あるいは、過渡応答時間の領域をより広くカバーすることができるため、実効電圧が駆動電圧により近くなる。

【0060】

一方、図4(b)に見るように、初期状態からの着色量を大きく制御する場合では、駆動回路Aの印加期間と駆動回路Bの印加期間の差が相対的に小さくなるため、駆動回路Aでも実効電圧が駆動電圧により近くなる。駆動回路Bでは消色反応を積極的に起こしているため、消費電力が駆動回路Aよりも多いことから、このような場合には駆動回路Aを使用することが好ましい。

【0061】

このように、PWM駆動のパルス1周期に占める駆動電圧の印加期間と、有機E C素子の実効電圧の過渡応答時間との関係から、駆動回路Aおよび駆動回路Bを選択する。印加期間が過渡応答時間よりも短い場合には駆動回路Bを、長い場合には駆動回路Aを使用することが好ましい。

【0062】

10

20

30

40

50

本発明の駆動装置により、素子の電極間に掛かる実効電圧の過渡応答性を考慮したPWM駆動を行うことができるため、実効電圧の変化を抑制することが可能である。また、複数の違いによる吸収スペクトルの変化を抑制することが可能である。このように光透過率および波長選択性の制御に優れたエレクトロクロミック素子の駆動装置、その駆動方法、光学フィルタ、撮像装置、レンズユニットおよび窓材を提供することができる。

【0063】

光学フィルタ

本発明の光学フィルタは、上述した本発明のEC装置と、前記EC装置に接続されている能動素子と、を有する。能動素子は、EC装置を通過光の光量を制御する素子である。具体的には、トランジスタやMIM素子が挙げられる。例えば図1で示したEC装置を光学フィルタとして適用することが挙げられる。光学フィルタは、カメラの如き撮像装置に用いられてもよく、撮像装置に用いられる場合、撮像装置本体に設けられても、レンズユニットに設けられてもよい。以下、光学フィルタとして、減光(Neutral Density, ND)フィルタを構成した場合について説明する。

10

【0064】

減光フィルタは黒色吸収であり、可視光域で均等な光吸収が好ましい。有機EC材料を用いた黒色吸収の実現には、可視光域で異なる吸収域を持つ複数の材料を混合し、可視光域での吸収を平坦なものとすればよい。有機EC材料を混合した場合の吸収スペクトルは、各材料の吸収スペクトルの和で表現されるため、適切な波長域を持つ複数材料の選択と、その濃度の調整から黒色吸収を実現することが可能である。

20

【0065】

本発明の減光(ND)フィルタの駆動例を以下に示す。一般的に減光(ND)フィルタは光量を $1/2^n$ (n は整数)とする。 $1/2$ では透過率が100%から50%になり、 $1/4$ では100%から25%になる。また、透過率を $1/2$ にした場合、 $-LOG(\text{透過率}) = (\text{吸光度})$ の関係から吸光度の変化量は0.3となり、 $1/4$ では0.6となる。 $1/2 \sim 1/64$ までの減光を行うには、吸光度の変化量を0.3刻みで0~1.8まで制御できれば良い。

【0066】

EC層が溶液状である場合、ゆらぎに起因する着色量の変動分を含んでいる。正確な制御のためには光量を計測する外部モニターを光学フィルタの一部として付属させても良い。

30

【0067】

撮像装置及びレンズユニット

本発明の撮像装置は、上述した本発明の光学フィルタと、光学フィルタを通過した光を受光する受光素子とを有する。

【0068】

また、本発明のレンズユニットは、上述した本発明の光学フィルタと、複数のレンズを有する光学系とを有する。光学フィルタは、光学フィルタを通過した光が光学系を通過するように配置されていてもよいし、光学系を通過した光が光学フィルタを通過するように配置されていてもよい。

40

【0069】

図5は、本発明の光学フィルタを用いたレンズユニットを有する撮像装置を示す模式図である。図5に示す様に、レンズユニット102はマウント部材(不図示)を介して撮像装置103に着脱可能に接続されている。

【0070】

レンズユニット102は、複数のレンズあるいはレンズ群を有するユニットである。例えば、図5において、レンズユニット102は、絞りより後でフォーカシングを行うリアフォーカス式のズームレンズを表している。被写体側(紙面向かって左側)より順に正の屈折力の第1のレンズ群104、負の屈折力の第2のレンズ群105、正の屈折力の第3のレンズ群106、正の屈折力の第4のレンズ群107の4つのレンズ群を有する。第2

50

のレンズ群 105 と第 3 のレンズ群 106 の間隔を変化させて変倍を行い、第 4 のレンズ群 107 の一部のレンズ群を移動させてフォーカスを行う。レンズユニット 102 は、例えば、第 2 のレンズ群 105 と第 3 のレンズ群 106 の間に開口絞り 108 を有し、また、第 3 のレンズ群 106 と第 4 のレンズ群 107 の間に光学フィルタ 101 を有する。レンズユニット 102 を通過する光は、各レンズ群 102 乃至 107、開口絞り 108 および光学フィルタ 101 を通過するよう配置されており、開口絞り 108 および光学フィルタ 101 を用いて光量の調整を行うことができる。

【0071】

また、レンズユニット 102 内の構成は適宜変更可能である。例えば、光学フィルタ 101 は開口絞り 108 の前（被写体側）あるいは後（撮像装置 103 側）に配置でき、また、第 1 のレンズ群 104 よりも前に配置しても良く、第 4 のレンズ群 107 よりも後に配置しても良い。光の収束する位置に配置すれば、光学フィルタ 101 の面積を小さくできるなどの利点がある。また、レンズユニット 102 の形態も適宜選択可能であり、リアフォーカス式の他、絞りより前でフォーカシングを行うインナーフォーカス式であっても良く、その他の方式であっても構わない。また、ズームレンズ以外にも魚眼レンズやマクロレンズなどの特殊レンズも適宜選択可能である。

【0072】

撮像装置が有するガラスブロック 109 は、ローパスフィルタやフェースプレートや色フィルタ等のガラスブロックである。また、受光素子 110 は、レンズユニット 102 を通過した光を受光するセンサ部であって、CCD や CMOS 等の撮像素子が使用できる。また、フォトダイオードのような光センサであっても良く、光の強度あるいは波長の情報を取得し出力するものを適宜利用可能である。

【0073】

図 5 のように、光学フィルタ 101 がレンズユニット 102 に組み込まれている場合、駆動装置はレンズユニット 102 内に配置されても良く、レンズユニット 102 外に配置されても良い。レンズユニット 102 外に配置される場合は、配線を通してレンズユニット 102 内外の EC 素子と駆動装置を接続し、駆動制御する。

【0074】

図 6 に示す様に、撮像装置 103 自体が本発明の光学フィルタ 101 を有していても良い。図 6 は、光学フィルタを有する撮像装置の模式図である。光学フィルタ 101 は撮像装置 103 内部の適当な箇所に配置され、受光素子 110 は光学フィルタ 101 を通過した光を受光するよう配置されていれば良い。図 6 においては、例えば光学フィルタ 101 は受光素子 110 の直前に配置されている。撮像装置 103 自体が光学フィルタ 101 を内蔵する場合、接続されるレンズユニット 102 自体が光学フィルタ 101 を持たなくても良いため、既存のレンズユニットを用いた調光可能な撮像装置を構成することが可能となる。

【0075】

このような撮像装置は、光量調整と受光素子の組合せを有する製品に適用可能である。例えばカメラ、デジタルカメラ、ビデオカメラ、デジタルビデオカメラに使用可能であり、また、携帯電話やスマートフォン、PC、タブレットなど撮像装置を内蔵する製品にも適用できる。

【0076】

本発明の光学フィルタを調光部材として用いることで、調光量を一つのフィルタで適宜可変させることが可能となり、部材点数の削減や省スペース化といった利点がある。

【0077】

窓材

本発明の窓材は、EC 素子と、上述した本発明の EC 素子の駆動装置を有する。図 7 は、本発明の窓材を示す図であり、図 7 (a) は斜視図、図 7 (b) は図 7 (a) の X-X' 断面図である。

【0078】

図7の窓材111は調光窓であり、EC素子1と、それを挟持する透明板113と、全体を囲繞して一体化するフレーム112とから成る。駆動装置はフレーム112内に一体化されていても良く、フレーム112外に配置され配線を通してEC素子1と接続されていても良い。

【0079】

透明板113は光透過率が高い材料であれば特に限定されず、窓としての利用を考慮すればガラス素材であることが好ましい。図7において、EC素子1は透明板113と独立した構成部材であるが、例えば、EC素子1の基板2、6を透明板113と見なしても構わない。

【0080】

フレーム112は材質は問わないが、EC素子1の少なくとも一部を被覆し、一体化された形態を有するもの全般をフレームとして見なして構わない。

【0081】

係る調光窓は、例えば日中の太陽光の室内への入射量を調整する用途に適用できる。太陽の光量その他、熱量の調整にも適用できるため、室内の明るさや温度の制御に使用することが可能である。また、シャッターとして、室外から室内への眺望を遮断する用途にも適用可能である。このような調光窓は、建造物用のガラス窓の他に、自動車や電車、飛行機、船など乗り物の窓、時計や携帯電話の表示面のフィルタにも適用可能である。

【実施例】

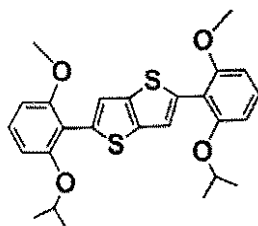
【0082】

<実施例1>

本実施例では、有機EC材料として酸化反応により中性種からカチオンを形成して着色する上記化合物1～3及び下記化合物4を用い、図1に示す駆動装置を作製した。

【0083】

【化4】



化合物4

【0084】

EC素子1の構成は図2に示す通りであり、125 μmのスペーサ4を介して2枚のガラスFTO基板（ガラス製の基板2、6にフッ素ドーパ酸化スズ薄膜からなる電極3、5を形成したもの）を貼り合せている。そして、基板2、6とスペーサ4で形成された空隙に、EC層7を有する。EC層7としては、化合物1～4を支持電解質（TBAP）とともに炭酸プロピレン溶媒に溶解した溶液が注入されている。化合物1～4の濃度はそれぞれ13 mM、30 mM、8 mM、2 mMであり、TBAPの濃度は0.1 Mである。駆動電圧V1として両電極間に1.8 Vを印加すると、化合物1～4は片側電極（アノード）で酸化され着色を示す。

【0085】

図8は、化合物1～4を用いた有機EC素子を、駆動回路Aを用いて、消色している初期状態を基点に一定Duty比で着色方向に駆動した時の吸光度の変化と素子の実効電圧を示した図である。

【0086】

駆動電源は電気化学反応が生じる一定電圧を印加する。有機EC素子と駆動電源の接続は駆動回路A内の抵抗切替器であるスイッチ回路（リレー回路）で制御され、スイッチ回路は駆動電源とEC素子の配線を接続および非接続にスイッチングする。スイッチ回路の

10

20

30

40

50

制御のタイミングは任意波形発生装置からの電圧供給で行った。また、駆動パルスは100 Hzとした。任意波形発生装置は制御器の一部機能に相当すると考えて良い。スイッチ回路の動作は、有機EC素子の配線に低抵抗体および高抵抗体を直列に接続することと同様である。この場合、低抵抗体は配線材料の抵抗と見なせ、10以下である。また、高抵抗体は空気であるため、Mを遥かに越える。

【0087】

このように素子回路を低抵抗/高抵抗に切り替えることで、回路を流れる電流量を制御する。低抵抗体に接続した場合は、電流が流れ酸化反応が生じ着色する。高抵抗体に接続した場合は、電流が流れず酸化反応が生じない。このとき、有機EC材料は拡散による自己消色現象を示す。酸化反応量と自己消色量のバランスが保たれる状態にまで、吸光度は過渡的に変化し、かつ、到達後は保持される。

10

【0088】

吸光度の変化は紫外・可視・近赤外領域の吸収を測定できる分光装置(オーシャンオプティクス社製、USB2000+)を用いて測定した。

【0089】

有機EC素子に対して、着色の無い状態を初期状態として駆動電圧の印加とDuty比固定の制御を同時に行った場合、有機EC素子はDuty比の大きさに応じて到達する吸光度の大きさを変えた。図8(a)を見ると、Duty比が5%のときの吸収スペクトルの波形は、Duty比が20%以上のときの吸収スペクトルの波形と比べてピークの相対強度などで大きく異なっていることが分かる。

20

【0090】

図8(b)は各Duty比における有機EC素子の実効電圧の経時変化を示したものであり、Duty比が大きくなるほど実効電圧が大きくなることが分かる。吸収スペクトル波形の変化は、実効電圧の変化が材料間の酸化電位差の微妙なずれに影響して材料ごとの反応量比を変化させたことに起因する。

【0091】

図9は有機EC素子に駆動電圧1.5Vを印加したときの素子の実効電圧の立ち上がりを示した図であり、過渡応答性を表している。図において、有機EC素子の容量性に起因する過渡応答時間は約1 msecであった。駆動パルスが100 Hz(10 msec)であるため、Duty比10%以下では印加期間是有機EC素子の実効電圧の過渡応答時間よりも短いことになる。Duty比10%以上であっても実効電圧は駆動電圧である1.8Vにまで十分立ち上がっていないが吸収スペクトル波形がより近似していることから、過渡応答時間よりも印加期間が大きいことが必要要件であることが分かる。

30

【0092】

駆動回路Aにおいて、吸収スペクトルの形状を略保持した状態で、光透過率の大きさを制御するためには、印加期間を実効電圧の過渡応答性よりも大きくすればよいことが分かる。

【0093】

また、図10は駆動回路Bを用いて有機EC素子に駆動電圧1.8Vを印加したときの各Duty比に対する素子の実効電圧の変化を示した図である。図8、9とは別の素子を使用したため実効電圧の過渡応答時間は約2 msecとなっている。駆動パルスが100 Hz(10 msec)であるため、Duty比20%以下では印加期間是有機EC素子の実効電圧の過渡応答時間よりも短いことになる。ただし、駆動回路Bではパルス1周期に占める着色量と消色量において、着色反応では溶液中の材料が電極に到達する拡散で反応量が決まるのに対し、消色反応では着色した反応物がすでに電極近傍に存在するため相対的に着色反応よりも速い反応速度を有するため、同じ光透過率の制御においてもDuty比は駆動回路Aよりもずっと大きくなる。図8における駆動回路AによるDuty比5%のときの吸光度を、駆動回路Bで達成するためのDuty比は約80%であった。このときの印加期間を実効電圧の過渡応答時間よりもずっと長い場合、実効電圧の低さに起因した吸収スペクトル波形の変化を抑制することが可能である。

40

50

【 0 0 9 4 】

一方で駆動回路 B においては消色反応を積極的に起こしていることから駆動回路 A に比べて消費電力が大きくなる問題がある。そのため、印加期間と実効電圧の過渡応答時間の関係から、印加期間が過渡応答時間よりも短い場合には駆動回路 B を、長い場合には駆動回路 A を切り替えて使用することが望ましい。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 5 】

本発明のエレクトロクロミック素子は、光透過率が変化する過渡状態に費やす期間を低減し、動作性に優れるので、各種の光学フィルタ、特にカメラ用の減光（ND）フィルタに利用することができる。

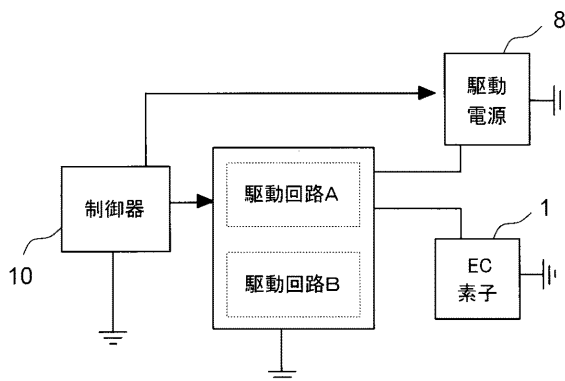
【符号の説明】

【 0 0 9 6 】

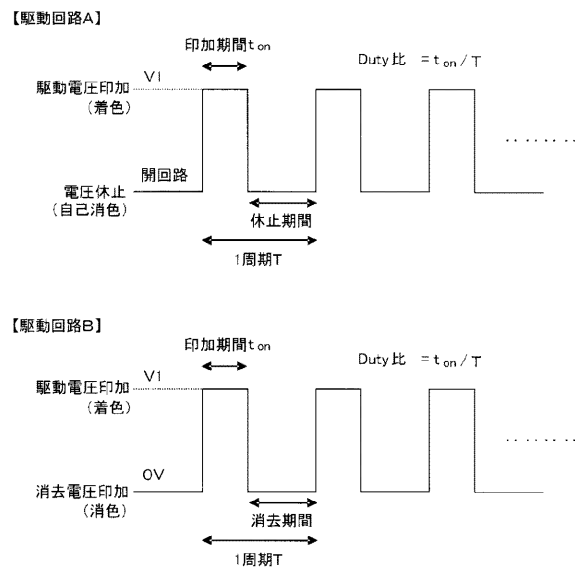
1：EC素子、2，6：基板、3，5：電極、4：スペーサ、7：EC層、8：駆動電源、9：抵抗切替器、10：制御器

10

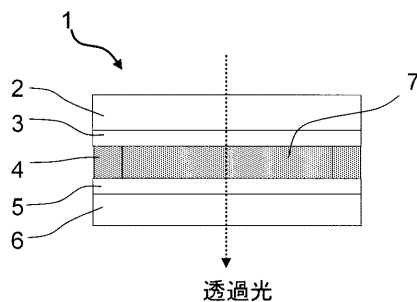
【図 1】



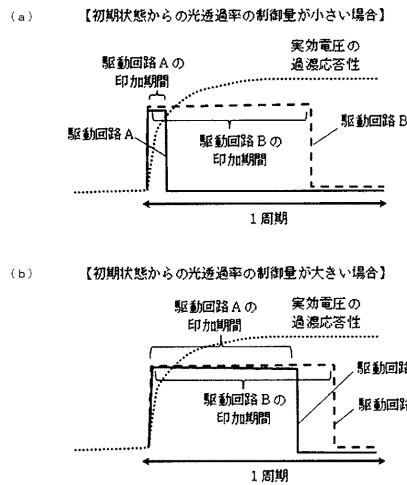
【図 3】



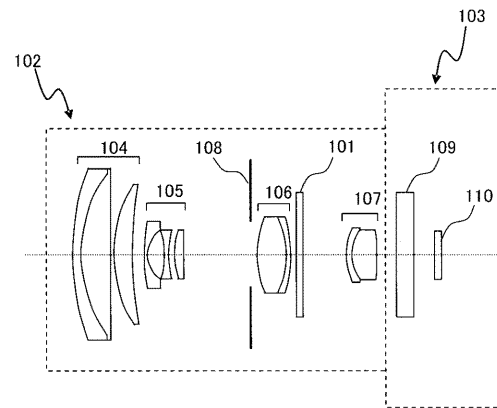
【図 2】



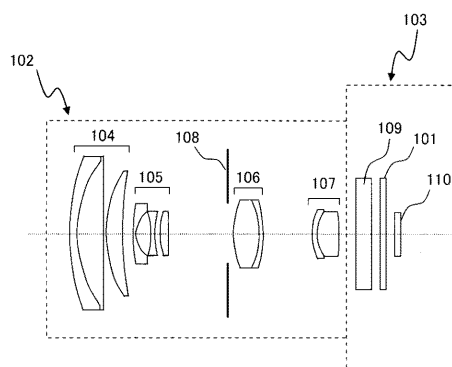
【図 4】



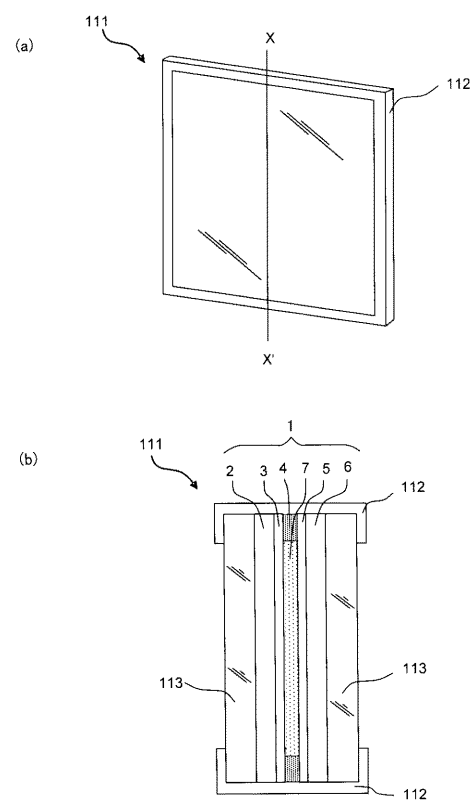
【図 5】



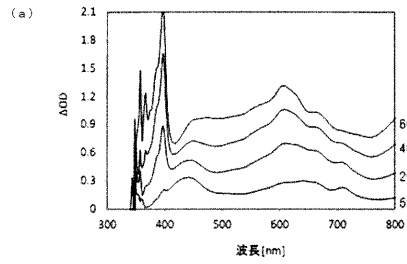
【図 6】



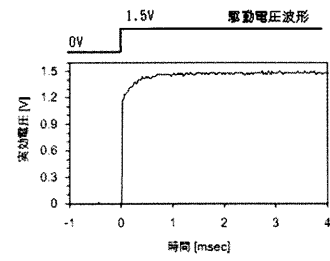
【図 7】



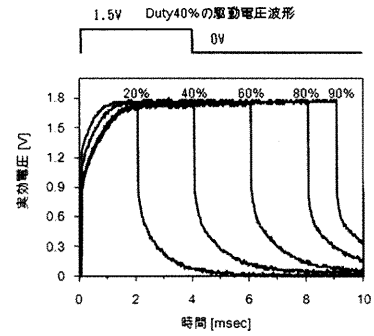
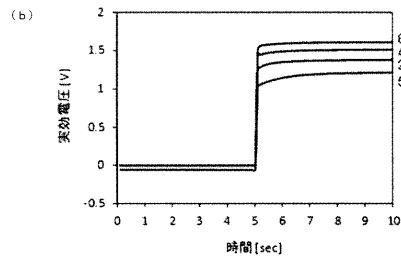
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 1 4 7 8 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 4 6 9 2 0 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 5 - 1 / 1 9

G 0 9 G 3 / 2 0

G 0 9 G 3 / 3 8