



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113196114 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 201980081884.9

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.11.29

G02B 5/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H04N 23/55 (2023.01)

申请公布号 CN 113196114 A

H04N 23/50 (2023.01)

(43) 申请公布日 2021.07.30

H04N 23/54 (2023.01)

(30) 优先权数据

G02F 1/15 (2019.01)

2018-230713 2018.12.10 JP

G02F 1/1514 (2019.01)

2019-194474 2019.10.25 JP

G02F 1/1516 (2019.01)

G02F 1/1524 (2019.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2021.06.10

WO 2017010360 A1, 2017.01.19

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2012314272 A1, 2012.12.13

PCT/JP2019/046759 2019.11.29

JP 2000292815 A, 2000.10.20

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 4681121 B2, 2011.05.11

W02020/121845 JA 2020.06.18

JP H06301065 A, 1994.10.28

(73) 专利权人 佳能株式会社

JP 2001189941 A, 2001.07.10

地址 日本东京都大田区下丸子3-30-2

JP 2012137649 A, 2012.07.19

(72) 发明人 久保亘

US 2018052375 A1, 2018.02.22

(74) 专利代理机构 北京怡丰知识产权代理有限公司 11293

CN 107850814 A, 2018.03.27

专利代理人 迟军 高华丽

审查员 王健

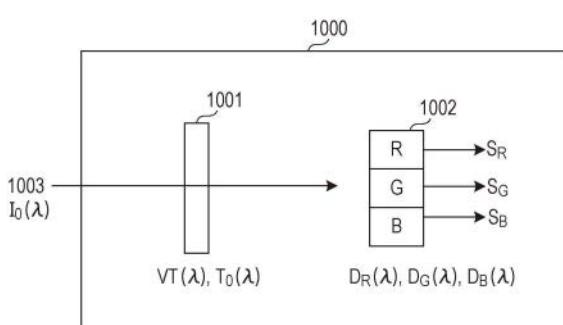
权利要求书2页 说明书20页 附图18页

(54) 发明名称

光控制元件

(57) 摘要

本发明提供一种光控制元件。所述光控制元件含有多种化合物，其中所述多种化合物是具有不同吸收波长的化合物，所述光控制元件具有通过组合多种化合物的光吸收特性变化而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ ，并且满足 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ 。 CR_{Max} 是在光检测器的检测光波长区域中透射状态下的透射光的信号强度比与减光状态下的透射光的信号强度比的比值当中的最大值，所述比值是减光状态/透射状态或透射状态/减光状态。 CR_{MaxFP} 是在检测光波长区域中的 $VT(\lambda)$ 的波长平坦度 TF 具有最小值 TF_{FP} 时所述多种化合物的浓度比处的 CR_{Max} 。



1. 一种包括多种化合物的光控制元件，
其中，所述多种化合物是具有不同吸收波长的化合物，
所述光控制元件具有通过组合所述多种化合物的光吸收特性变化而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ ，并且满足 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ ，
其中， CR_{Max} 是在光检测器的检测光波长区域中透射状态下的透射光的信号强度比与减光状态下的透射光的信号强度比的比值当中的最大值，所述比值是减光状态/透射状态或透射状态/减光状态，并且
 C_{RMaxFP} 是在检测光波长区域中的 $VT(\lambda)$ 的波长平坦度TF具有最小值 TF_{FP} 时所述多种化合物的浓度比处的 CR_{Max} ，
其中，所述光检测器具有多个检测光波长区域，并且与改善光谱平坦度相比，降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的 CR_{Max} 被给予更高优先级，使得满足 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ 。
2. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中， CR_{Max} 为小于等于1.11。
3. 根据权利要求2所述的光控制元件，其中， CR_{Max} 为小于等于1.05。
4. 根据权利要求3所述的光控制元件，其中， CR_{Max} 为小于等于1.023。
5. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，所述多种化合物是光透射特性电变化的化合物。
6. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，所述多种化合物是电致变色化合物。
7. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，所述光控制元件是含有至少一种阳极电致变色化合物和至少一种阴极电致变色化合物的互补电致变色元件，并且该阳极电致变色化合物在减光状态下的总电荷浓度基本上等于该阴极电致变色化合物在减光状态下的总电荷浓度。
8. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，所述多种化合物是三种或更多种的化合物。
9. 根据权利要求8所述的光控制元件，其中，所述多种化合物是六种或更多种的化合物。
10. 根据权利要求7所述的光控制元件，其中，所述至少一种阳极电致变色化合物包括多种化合物，并且所述至少一种阴极电致变色化合物包括多种化合物。
11. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，选自所述多种化合物中的至少一种化合物在光检测器的各个检测光波长区域中都具有可变吸收光谱的峰值。
12. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，入射在所述光控制元件上的光源发射光是白天的自然光。
13. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，入射在所述光控制元件上的光源发射光的色温为4000K至7000K的中色温。
14. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，入射在所述光控制元件上的光源发射光的色温为1800K至4000K的低色温、4000K至7000K的中色温或7000K至12000K的高色温。
15. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，就入射在所述光控制元件上的光源发射光的色温而言，所述光控制元件至少支持中色温，并且还支持低色温和高色温。
16. 根据权利要求1所述的光控制元件，其中，光检测器是摄像元件。

17. 根据权利要求1所述的光控制元件,其中,光检测器是人眼。
18. 根据权利要求1所述的光控制元件,其中,作为在透射状态/减光状态的光强度比的减光比为大于等于8。
19. 根据权利要求18所述的光控制元件,其中,减光比为大于等于32。
20. 根据权利要求1所述的光控制元件,其中,满足 $TF > TF_{FP}$ 。
21. 一种滤光器,包括根据权利要求1至20中的任一项所述的光控制元件。
22. 根据权利要求21所述的滤光器,其中,滤光器是可变ND滤波器。
23. 一种镜头单元,其包括根据权利要求21所述的滤光器以及包括多个透镜的摄像光学系统。
24. 一种摄像装置,包括根据权利要求21所述的滤光器和用于接收已经穿过滤光器的光的摄像元件。
25. 一种窗部件,包括根据权利要求1至20中的任一项所述的光控制元件。
26. 一种眼镜,包括根据权利要求1至20中的任一项所述的光控制元件。
27. 一种反射镜,包括根据权利要求1至20中的任一项所述的光控制元件。

光控制元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光控制元件。

背景技术

[0002] 作为一种光控制元件的ND(中密度)滤波器是在抑制对颜色的影响的同时减少光量的滤波器，并且被广泛地用于拍摄静止图像和运动图像。近年来，可以电改变ND滤波器的减光度的可变ND滤波器已经投入了实际使用，这使得迄今为止尚未实现的图像表达成为可能。这种可变ND滤波器含有多种化合物，这些化合物的光吸收特性随着外部刺激(特别是电刺激)而变化。多种化合物的光吸收的组合实现了在抑制对颜色的影响的同时对减光度的控制。

[0003] ND滤波器的一个重要特征是对颜色的影响小(高颜色再现性)。无论透射光的波长如何，理想的ND滤波器都具有恒定的透射率(最高波长平坦度)，并且当光量减少时，这种ND滤波器不会发生颜色变化。因此，在已知的ND滤波器中，通过改善光谱平坦度来改善颜色再现性。

[0004] 专利文献1公开了一种包括具有高光谱平坦度的多层膜并且减光度不变(减光度恒定)ND滤波器。具有高光谱平坦度的这种ND滤波器表现出高的颜色再现性。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开第2009-175225号公报

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 含有光吸收特性随外部刺激而变化的多种化合物的可变ND滤波器通过组合多种化合物的吸收光谱来表现出ND特性。因此，难以实现像减光度不变的ND滤波器(在已知的ND滤波器中减光度恒定)那样的高光谱平坦度。本发明人已经尝试改善光谱平坦度，但是难以实现高的颜色再现性。

[0010] 因此，本发明的目的在于提供一种具有高颜色再现性的光控制元件，例如可变ND滤波器。

[0011] 解决问题的方案

[0012] 即，根据本发明的光控制元件是含有多种化合物的光控制元件，

[0013] 其中所述多种化合物是具有不同吸收波长的化合物，

[0014] 所述光控制元件具有通过组合多种化合物的光吸收特性变化而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ ，并且

[0015] 满足 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ ，

[0016] 其中， CR_{Max} 是在光检测器的检测光波长区域中透射状态下的透射光的信号强度比与减光状态下的透射光的信号强度比的比值(减光状态/透射状态或透射状态/减光状态)

当中的最大值，并且

[0017] C_{RMaxFP} 是在检测光波长区域中的 $VT(\lambda)$ 的波长平坦度 TF 具有最小值 TF_{FP} 时所述多种化合物的浓度比处的 CR_{Max} 。

[0018] 本发明的有益效果

[0019] 本发明可以提供一种具有高颜色再现性的光控制元件。

附图说明

[0020] [图1]图1示意性地示出了包括根据本实施例的光控制元件的光学装置的示例。

[0021] [图2A]图2A示出了光检测器的光谱灵敏度的示例。

[0022] [图2B]图2B示出了光检测器的光谱灵敏度的示例。

[0023] [图3A]图3A示出了光源的光谱的示例。

[0024] [图3B]图3B示出了光源的光谱的示例。

[0025] [图4]图4示出了 CR_{Max} 与 ΔE_{00} 之间的关系。

[0026] [图5A]图5A示意性地示出了摄像装置和镜头单元的示例。

[0027] [图5B]图5B示意性地示出了摄像装置和镜头单元的示例。

[0028] [图6A]图6A示意性地示出了窗部件的示例。

[0029] [图6B]图6B示意性地示出了窗部件的示例。

[0030] [图7]图7示出了示例中的EC化合物的改变后的吸收光谱。

[0031] [图8A]图8A示出了通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的光谱。

[0032] [图8B]图8B示出了通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的光谱。

[0033] [图9A]图9A示出了通过给予波长平坦度高优先级而优化的光谱。

[0034] [图9B]图9B示出了通过给予波长平坦度高优先级而优化的光谱。

[0035] [图10A]图10A示出了通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的光谱变化和经由ND滤波器的颜色变化。

[0036] [图10B]图10B示出了通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的光谱变化和经由ND滤波器的颜色变化。

[0037] [图11A]图11A示出了通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的光谱变化和经由ND滤波器的颜色变化。

[0038] [图11B]图11B示出了通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的光谱变化和经由ND滤波器的颜色变化。

[0039] [图12]图12示出了通过给予波长平坦度和 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的透射光谱。

[0040] [图13A]图13A示出了经由通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0041] [图13B]图13B示出了经由通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0042] [图13C]图13C示出了经由通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0043] [图13D]图13D示出了经由通过给予 CR_{Max} 高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0044] [图14A]图14A示出了经由通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0045] [图14B]图14B示出了经由通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的颜

色变化。

[0046] [图14C]图14C示出了经由通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

[0047] [图14D]图14D示出了经由通过给予波长平坦度高优先级而优化的ND滤波器的颜色变化。

具体实施方式

[0048] 根据本发明实施例的光控制元件含有多种化合物，并且通过叠加所述化合物的多个吸收光谱而在可见范围内具有光吸收。以水平轴示出波长且垂直轴示出透射率，来获得光控制元件的吸收光谱。通过调节例如多种化合物的浓度比，可以使吸收光谱成为基本上平坦的光谱。根据本发明实施例的光控制元件是颜色再现性比吸收光谱的平坦度更加重要的元件，并且基于颜色再现性的参数CR_{Max}进行评估。

[0049] 在下文中，将参照附图描述本发明的实施例。本发明不限于下面的实施例。在不脱离本发明的精神的情况下，通过例如基于本领域技术人员的普通知识，适当地修改或改进以下的实施例而获得的实施例也在本发明的范围之内。

[0050] 《包括光控制元件的光学装置》

[0051] 图1示意性地示出了包括根据本实施例的光控制元件的光学装置的示例。参照图1，光学装置1000包括诸如可变ND滤波器的光控制元件1001和诸如摄像元件的光检测器1002，该光检测器1002具有诸如RGB的多个检测光波长区域。如果将光检测器与光学装置1000分开布置，则光学装置1000并不一定包括光检测器1002。根据本实施例的光学装置是包括光控制元件的光学装置，该光控制元件通过组合多种化合物(例如，光吸收特性随外部刺激而变化的多种化合物)来吸收光。光学装置的示例包括具有可变ND滤波器的照相机系统(包括照相机和镜头)、透射率可变的窗、透射率可变的眼镜和反射率可变的反射镜。

[0052] <<光检测器>>

[0053] 根据本实施例的光控制元件被应用于特定的光检测器。换句话说，将光控制元件设计为在与特定的光检测器组合时表现出其功能。组合的示例包括照相机系统和诸如CMOS传感器的摄像元件的组合、透射率可变的窗和人眼的组合、透射率可变的眼镜和人眼的组合以及反射率可变的反射镜和人眼的组合。光检测器是具有多个检测光波长区域的光检测器。具体地，例如，多个检测光波长区域是用于摄像的CMOS传感器中的R、G和B，或者在人眼中CIE颜色匹配函数的x-线、y-线和z-线。

[0054] <<光吸收特性随外部刺激而变化的化合物>>

[0055] 根据本实施例的光控制元件通过组合利用外部刺激改变光吸收特性的多种化合物来优选地吸收光。在这种情况下的外部刺激的示例包括电刺激、热刺激、光刺激和pH刺激。利用外部刺激改变光吸收特性的化合物的示例包括电致变色(在下文中可以称为EC)化合物、液晶化合物(包括宾主液晶)、热致变色化合物、光致变色化合物和pH响应化合物。特别地，从稳定性、易于从外部控制和响应速度的观点来看，优选地使用光吸收特性电变化的化合物。在光吸收特性电变化的化合物当中，优选地使用电致变色化合物(EC化合物)和液晶化合物。特别地，优选地使用EC化合物，这是因为含有EC化合物的光控制元件可以既实现高透射率的透光状态和低透射率的减光状态两者。

[0056] 当使用利用这样的外部刺激改变光吸收特性的化合物来生产光控制元件时,仅通过单种化合物的光吸收特性变化不容易实现高颜色再现性。因此,优选地使用多种化合物的光吸收特性变化。为了有效利用多种化合物的光吸收特性变化,通过选择具有不同光吸收波长的化合物作为所述多种化合物并且组合强吸收和弱吸收,可以有效地改善颜色再现性。

[0057] 在根据本实施例的光控制元件中,经由通过光吸收特性随外部刺激而变化的多种化合物的组合来吸收光,改善了可变ND滤波器的颜色再现性。使用多种化合物的原因在于,如果使用单种化合物,则可变ND滤波器的光谱形状被唯一确定,因此无法进一步改善颜色再现性(超出光谱范围)。多种化合物优选地是三种或更多种的化合物。下面将描述其原因。1.如果在通过组合具有不同可变吸收光谱的化合物形成可变透射光谱时使用多种化合物,则可以更详细地互补吸收波长,从而可以进一步改善颜色再现性并可以抑制光源对颜色再现性的实质影响。2.以人眼或RGB传感器为例,应用了ND滤镜的分光镜具有三个或更多个的检测波长区域。因此,当多种化合物为三种或更多种化合物时,可以针对其它化合物相对灵活地设置与各检测波长区域相对应的光吸收程度,这大幅地提高了在本发明中通过给予 CR_{Max} 高优先级而产生的效果。具体地,化合物的数量优选为四个或更多个,更优选为六个或更多个。

[0058] 从以上观点出发,从多种化合物中选择的至少一种化合物优选地在光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中具有可变吸收光谱的峰值。因此,可以针对其它化合物更灵活地设置与光检测器的检测光波长区域相对应的光吸收。在本文中,光检测器的多个检测光波长区域中的各检测光波长区域是指在光检测器的归一化灵敏度光谱中具有最大值的检测波长区域。例如,在图2B中,多个检测光波长区域(x-线、y-线和z-线)的检测光区域是x-线:580nm至680nm,y-线:500nm至580nm,以及z线:425nm至500nm。选自多种化合物中的至少一种化合物优选地在各区域中都具有可变吸收光谱的峰值。

[0059] <<改善颜色再现性的原理>>

[0060] 在根据本实施例的光控制元件中,不同于已知的光控制元件,通过与改善光谱平坦度相比降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的变化被给予更高的优先级来改善颜色再现性。下面将详细描述根据本实施例的光控制元件中的改善颜色再现性的原理。

[0061] <VT(λ)>

[0062] 通过组合根据本实施例的光控制元件中含有的且光吸收特性变化的多种化合物的光吸收特性变化(例如,改变后的吸收系数 $\Delta \epsilon(\lambda)$)而获得的可变透射率被称为VT(λ)。在本文中,改变后的吸收系数 $\Delta \epsilon(\lambda)$ 是指通过从根据本实施例的光吸收特性变化的化合物在减光状态下的摩尔吸收系数减去该化合物在透射状态下的摩尔吸收系数而计算出的摩尔吸收系数的变化分量。可变透射率VT(λ)是指通过将根据本实施例的光控制元件在减光状态下的透射率除以该光控制元件在透射状态下的透射率而计算出的变化分量。VT(λ)可由下式(1)表示,其中 $\Delta \epsilon_n(\lambda)$ 表示光吸收特性变化的某种化合物n的改变后的吸收系数, C_n 表示减光状态下的浓度,L表示光控制元件的光路长度。

[0063] [数学式1]

$$[0064] VT(\lambda) = 10^{-L \sum \Delta \varepsilon_n(\lambda) C_n} \quad (1)$$

[0065] 下面将描述减光状态下的光路长度L和浓度C_n的示例。对于透射ND滤波器,光路长度L是例如光吸收特性变化的化合物被保持的层的厚度。如果光在ND滤波器的后表面处反射并在ND滤波器内部来回传播,则光路长度L是该层厚度的两倍。浓度C_n是指光吸收特性变化的化合物被保持的层的厚度处光吸收特性变化的化合物在减光状态下的平均浓度。在本文中,减光状态是指这样一种状态,其中光吸收特性变化的化合物的可变状态主要是与光控制元件处于透射状态下的情况相比而言,在光控制元件处于减光状态的情况下引起的状态。具体地,减光状态是例如在可见范围内具有光吸收特性变化的EC化合物或二色性染料的在可见范围内的高光吸收的状态。

[0066] <TF>

[0067] 在光检测器的检测光波长区域中的VT(λ)的波长平坦度被称为TF。光检测器的检测光波长区域是指光检测器具有明显的光谱灵敏度的波长区域。光检测器的光谱灵敏度是指当光检测器以其通常构造使用时获得的光谱灵敏度。具体地,在照相机系统中使用光检测器的情况下,光谱灵敏度是当包括了通常在照相机系统中使用的诸如UV/IR截止滤波器和低通滤波器的其它光学元件时所获得的光谱灵敏度。图2A示出了RGB摄像元件的光谱灵敏度的示例,其包括当在照相机系统中使用光检测器时UV/IR截止滤波器和低通滤波器对透射率的影响。在光检测器是人眼的情况下,光谱灵敏度对应于CIE颜色匹配函数。图2B示出了CIE颜色匹配函数。例如,这种光检测器的检测光波长区域通常是大于等于425nm且小于等于680nm的波长区域。检测光波长区域的又一个示例是具有光检测器的最大光谱灵敏度的大于等于10%的灵敏度的波长区域。如下式(2)所示,波长平坦度TF是通过将光检测器的检测光波长区域中的VT(λ)的最大值与最小值之间的之差除以VT(λ)的平均值来确定的。

[0068] [数学式2]

$$[0069] TF = \frac{VT(\lambda)_{Max} - VT(\lambda)_{Min}}{VT(\lambda)_{Ave}} \quad (2)$$

[0070] <入射光>

[0071] 将描述入射在光控制元件上的光。首先,入射在光控制元件上的光源是白天的自然光,该光控制元件最通常在白天期间使用。在本文中,将描述入射在光控制元件上的光源发射光。入射在光控制元件上的光源发射光是指从入射在光控制元件上的光的源(光源)发出的光本身,或者已经从光源发出并已经穿过滤波器等的光。例如,当使用人造光源进行照明时,光源发射光是指从人造光源发出的光。当从人造光源发出的光与滤波器等一起用于照明时,光源发射光是指已经穿过滤波器等的光。例如,考虑到地球上的太阳光,光源发射光是指已经穿过地球大气到达地球表面的太阳光。图3A示出了白天的自然光光谱的示例。定义的光源的示例包括CIE D₆₅、D₅₅、D₅₀、B和C光源。原则上,根据本实施例的光控制元件可以优选地支持白天的自然光。色温被广泛用作表示光的颜色的标度。基于色温,入射在光控制元件上的光的源(光源)可分类为以下三种类型:1800K至4000K的低色温、4000K至7000K的中色温以及7000K到12000K的高色温。首先,由于入射在光控制元件上的光的源是白天的自然光,因此在入射在光控制元件上的光的源当中,中色温是重要的。低色温的光源的示例包括CIE A光源、白炽灯和卤素灯。高色温的光源的示例包括具有相应色温的LED光源、白天

的阴影和蓝天。这种色温的光源的重要性仅次于中色温的光源。其次,根据本实施例的光控制元件可以优选地支持中色温、低色温和高色温中的任何一种作为入射光的源。对于与色温相对应的光源的示例,图3B示出与3200K、5600K和8000K的色温相对应的光源的光谱的示例。根据本实施例的光控制元件可以优选地支持多种色温作为入射光的源。光控制元件可以更优选地支持包括中色温的多种色温。例如,光控制元件可以优选地支持中色温和低色温,中色温和高色温,或者中色温、低色温和高色温。这里,短语“光控制元件可以支持具有一定色温的入射光的源”的意思是当使用光源时,可以实现 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ 。当光控制元件可以支持具有多种色温的入射光时,可以扩大应用光控制元件的范围。具体地,无论入射光的源的色温如何,光控制元件都可以表现出高的颜色再现性。例如,在照相机的情况下,在不区分光源的色温的情况下,可以表现出高的颜色再现性。此外,为了改善光控制元件的颜色再现性,期望忠实地再现各种颜色。因此,优选地假定通过将上述光源发射光在具有各种颜色的样品上反射而获得的光为入射在光控制元件上的光。具体地,颜色样品是例如颜色检测卡(例如,x-rite ColorChecker)。

[0072] $\langle CR_{Max} \rangle$

[0073] 在根据本实施例的光控制元件中,通过与改善光谱平坦度相比降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的变化被给予更高优先级来改善颜色再现性。将参照示意性示出光学装置的图1来描述用于指示检测信号比的变化程度的 CR_{Max} 。光控制元件1001的可变透射率被称为 $VT(\lambda)$ 。在透射状态下的透射光谱被称为 $T_0(\lambda)$ 。用于RGB的光检测器(RGB摄像元件)1002的光谱灵敏度被称为 $D_R(\lambda)$ 、 $D_G(\lambda)$ 和 $D_B(\lambda)$ 。当具有光谱 $I_0(\lambda)$ 的入射光1003已经进入光学装置1000并且已经穿过光控制元件1001时,从光检测器1002获得的信号强度被称为 S_R 、 S_G 和 S_B 。此时,在透射状态下的信号强度 S_{RT} 、 S_{GT} 和 S_{BT} 由下式表达。

[0074] [数学式3]

$$\begin{aligned}
 S_{RT} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) D_R(\lambda) d\lambda \\
 S_{GT} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) D_G(\lambda) d\lambda \\
 S_{BT} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) D_B(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

[0076] 在本文中, λ_0 表示光检测器的检测光波长区域中的下限波长,而 λ_1 表示光检测器的检测光波长区域中的上限波长。类似地,减光状态下的光控制元件的信号强度 S_{RC} 、 S_{GC} 和 S_{BC} (透射状态的可变透射率被称为 $VT(\lambda)$)由下式表达。

[0077] [数学式4]

$$\begin{aligned}
 S_{RC} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) VT(\lambda) D_R(\lambda) d\lambda \\
 [0078] \quad S_{GC} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) VT(\lambda) D_G(\lambda) d\lambda \\
 S_{BC} &= \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} I_0(\lambda) T_0(\lambda) VT(\lambda) D_B(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}$$

(4)

[0079] 减光状态下的光控制元件的透射率是通过将透射状态下的透射率乘以可变透射率 $VT(\lambda)$ 而获得的透射率。透射状态下的光控制元件的透射率比减光状态下的光控制元件的透射率高。通常,透射状态下的光控制元件具有最高的透射率。当光控制元件的最高透射率处的光谱的颜色再现性低时,只要能够有效地使用光控制元件,则优选地选择透射状态。光控制元件的透射状态与减光状态之间的减光比(在相同量的光进入光控制元件后发射的光的量之比(透射状态/减光状态))理想地为大于等于8(ND8),更优选为大于等于32。对此有两个原因。

[0080] 1. 作为光控制元件的有用性

[0081] 如果减光比为小于等于8,则光控制元件的可调范围受到限制,并且光控制元件的应用范围受到严格限制。当减光比为大于等于32时,大幅地扩大了光控制元件的适用性。

[0082] 2. 较高的减光比使得难以实现高颜色再现性

[0083] 通过组合光吸收特性变化的多种化合物来吸收光的根据本实施例的光控制元件是光吸收元件,并且通过组合多种化合物来形成具有特定形状的吸光度(吸收)光谱。无论浓度如何,吸光度光谱的形状基本上(理想地)保持不变。另一方面,进入充当光检测器的摄像元件或人眼的光量由“入射光量×透射率”来确定。因此,当针对通过光量来归一化的颜色讨论再现性时,使用归一化的透射率。在本文中,由于吸光度 Abs 与透射率 T 之间的关系由 $T = 10^{-Abs}$ 表示,因此随着吸光度的增加,波长引起吸光度变化的影响以指数增加。因此,当减光比小到小于等于8时,光控制元件的减光变化对颜色再现性施加的影响相对较小。另一方面,当减光比为大于等于8时,光控制元件的减光变化对颜色再现性施加的影响较大,当减光比为大于等于32时,该影响大幅地增大。通过使用根据本实施例的光控制元件的技术,即使在具有如此高的减光比的区域中,也可以赋予光控制元件高的颜色再现性。

[0084] 此时,相对于RGB的G,透射状态下的光检测器在各检测光波长区域中的信号强度比 r_{RGT} 和 r_{BGT} 由下式表达。

[0085] [数学式5]

$$[0086] \quad r_{RGT} = \frac{S_{RT}}{S_{GT}} \quad r_{BGT} = \frac{S_{BT}}{S_{GT}}$$

(5)

[0087] 类似地,减光状态下的光检测器在各检测光波长区域中的信号强度比 r_{RGC} 和 r_{BGC} 由下式表达。

[0088] [数学式6]

$$[0089] \quad r_{RGC} = \frac{S_{RC}}{S_{GC}} \quad r_{BGC} = \frac{S_{BC}}{S_{GC}} \quad (6)$$

[0090] 用于指示检测信号比的变化程度的 CR_{Max} 是具有透射状态下的信号强度比与减光状态下的信号强度比(减光状态/透射状态或透射状态/减光状态)之间的最大变化的值。即,下面的四个比值中具有最大值的比值就是 CR_{Max} 。

[0091] [数学式7]

$$[0092] \quad \frac{r_{RGC}}{r_{RGT}} \quad \frac{r_{RGT}}{r_{RGC}} \quad \frac{r_{BGT}}{r_{BGC}} \quad \frac{r_{BGT}}{r_{BGC}} \quad (7)$$

[0093] 通过组合多种化合物的光吸收特性变化光谱而获得的透射光谱的波长平坦度的最小值被称为 TF_{FP} ,并且在 TF_{FP} 处的 CR_{Max} 被称为 CR_{MaxFP} 。可以通过使用多种化合物的光吸收特性变化光谱的最小化计算来确定最小值 TF_{FP} 和给出 TF_{FP} 的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 。使用 $VT_{FP}(\lambda)$ 通过上式来计算 CR_{MaxFP} 。在根据本实施例的光控制元件中,与改善光谱平坦度相比,降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的变化被给予更高的优先级。因此,根据本实施例的光控制元件的波长平坦度 TF 满足 $TF > TF_{FP}$ 且 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ 。

[0094] <<电致变色元件(EC元件)>>

[0095] 根据本实施例的光控制元件通过组合利用外部刺激变化光吸收特性的多种化合物来优选地吸收光。由于可以实现高透射率的透光状态和低透射率的减光状态两者,因此最优先地使用含有EC化合物的光控制元件。在下文中,将详细描述使用EC元件的光控制元件。

[0096] EC元件由无机材料或有机材料形成。前者的示例是氧化钨。当使用有机材料时,存在高分子量EC元件或低分子量EC元件。前者的示例是由聚噻吩形成的EC元件。为了生产具有高颜色再现性的光控制元件,需要精确地控制光吸收特性。从这个观点出发,最优先地使用低分子量EC元件。具体地,通过选择具有不同光吸收波长的低分子量EC化合物并组合这些化合物的强吸收和弱吸收来优先地改善颜色再现性。

[0097] 通常的EC元件具有这样的结构,其中,在两个透明导电电极之间的空间中布置含有EC化合物的EC层,这两个透明导电电极被布置为彼此面对,并且其周边用密封部件密封,两个电极中的至少一个是透明电极。通过控制这些电极之间的电压,可以将EC元件的状态从透射状态改变为减光状态。

[0098] <电极>

[0099] 电极最优先地由稳定地存在于EC元件的操作环境中并且响应于从外部施加的电压而迅速发生氧化还原反应的材料制成。用于电极的材料可以是例如透明导电材料(例如,掺锡的氧化铟(ITO)或掺氟的氧化锡(FTO))或者金属。当至少一个电极是透明电极时,可以从EC元件的外部有效地引入光,以引起与EC层中的EC化合物的相互作用。因此,EC化合物的光学特性可以被反映到发射光。

[0100] <密封部件>

[0101] 密封部件最优先地由化学稳定材料制成,该材料不易被气体和液体渗透并且不抑制

EC化合物的氧化还原反应。该材料的示例包括诸如玻璃粉的无机材料、诸如环氧树脂和丙烯酸树脂的有机材料以及金属。密封部件可以通过例如添加间隔物材料而具有保持两个电极之间的距离的功能。这可以定义电极间距离和光路长度。间隔物材料的示例包括诸如二氧化硅珠和玻璃纤维的无机材料，以及诸如聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚二乙烯基苯、氟橡胶和环氧树脂的有机材料。

[0102] <电致变色层>

[0103] EC元件分类为单电极EC元件和互补EC元件，在单电极EC元件中，电化学反应发生在一个电极处，在互补电极中，电化学反应发生在两个电极处。这两种EC元件都可以用作根据本实施例的光控制元件，但是优选地使用互补EC元件来增加光控制元件的透射状态与减光状态之间的减光比。通常的互补EC元件含有通过氧化反应从透射状态变为减光状态的阳极EC化合物和通过还原反应从透射状态变为减光状态的阴极EC化合物。在通常的互补EC元件当中，除了EC化合物的电化学反应以外的电化学反应被高度抑制的EC元件即使在重复操作时在减光状态下也发生较少的颜色变化，因此该EC元件优先用作根据本实施例的光控制元件。

[0104] 在除了EC化合物的电化学反应以外的电化学反应被高度抑制的互补EC元件中，当发生阳极EC化合物的反应时所使用的电荷基本上等于当发生阴极EC化合物的反应时所使用的电荷。因此，在这种互补EC元件中，在区分阳极EC化合物的光吸收特性变化与阴极EC化合物的光吸收特性变化的同时，需要计算通过组合多种化合物的光吸收特性变化而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ 。具体地，这样进行计算，使得在减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度基本上等于在减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度。在本文中，减光状态下的电荷浓度是指产生减光状态下的EC化合物的浓度所需的电荷。电荷浓度可以由 $a \times b$ 表达，其中 a 表示将透射状态下的EC材料变为减光状态下的EC材料的反应中使用的电子的数量， b 表示减光状态下的EC化合物的浓度。短语“总电荷浓度基本上彼此相等”的意思是总电荷浓度之间的差在10%以内，优选地在5%以内。

[0105] 如上所述，在互补EC元件中，当获得可变透射光谱时，减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度和减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度受到限制。如<<利用外部刺激改变光吸收特性的化合物>>中所述，多种化合物优选为三种或更多种的化合物。在互补EC元件中，阳极EC化合物和阴极EC化合物中的各化合物优选地由多种化合物构成，以确保在电荷浓度的限制下可变透射光谱的灵活性。这是因为即使在上述电荷浓度的限制下，也可以在阳极EC化合物和阴极EC化合物当中自由地布置减光状态下的浓度比。这可以大幅地提高本发明中的通过 CR_{Max} 进行优化的效果。

[0106] EC元件中的EC化合物可以溶解在溶剂等中以形成EC层，或者可以固定在电极上。当EC化合物固定在电极上时，可以通过使用多孔电极来增加所吸附的EC化合物的浓度，从而可以增加透射状态与减光状态之间的减光比。在这种情况下的EC层的厚度在这样的范围内，在该范围内存在透射率变化的EC化合物，并且浓度是EC层的厚度中的平均浓度。

[0107] EC化合物是光吸收特性在EC元件的光波长区域中通过氧化-还原反应反复地变化的化合物。某些EC化合物具有相对低变化的吸收系数。具有相对低变化的吸收系数的这种化合物在光吸收特性上也发生小的变化并且有助于在反应中提供电荷。因此，当计算上述电荷浓度时，具有低变化的吸收系数的这种化合物也被认为是EC化合物。

[0108] 阳极EC化合物的示例包括噻吩衍生物、具有芳环的胺(例如,吩嗪衍生物和三烯丙基胺衍生物)、吡咯衍生物、噻嗪衍生物、三烯丙基甲烷衍生物、双(苯基)甲烷衍生物、咕吨衍生物、荧烷衍生物和螺并吡喃衍生物。其中,阳极EC化合物优选为具有芳环的低分子量胺,最优选为二氢吩嗪衍生物。这是因为当将这种化合物用作EC化合物时,容易提供具有所需吸收光谱的EC元件,并且实现了重复使用的高耐久性。在中性状态(还原剂)下,这些化合物在紫外线范围内具有吸收峰,在可见范围内没有吸收峰,因此在可见范围内具有高透射率的透射状态。当这些分子通过氧化反应变成自由基阳离子(氧化剂)时,吸收峰移到可见范围以实现减光状态。这些分子的吸收波长可以通过增加或减少π共轭长度或通过改变取代基来改变π共轭系统而被自由地设计。本文中的术语“低分子量”是指小于等于2000的分子量。

[0109] 阴极EC化合物的非限制性示例包括诸如紫精衍生物和醌化合物的吡啶衍生物。其中,最优选使用诸如紫精衍生物的吡啶衍生物。以二价阳离子(氧化剂)的形式存在的这些化合物通常在紫外线范围内具有吸收峰,而在可见范围内没有吸收峰,因此在可见范围内具有高透射率的透射状态。当这些分子通过还原反应变成自由基阳离子(还原剂)时,吸收峰移到可见范围以实现减光状态。这些分子的吸收波长还可以通过增加或减少π共轭长度或通过改变取代基来改变π共轭系统而被自由地设计。本文中的术语“低分子量”是指小于等于2000的分子量。

[0110] <<颜色再现性的评估方法>>

[0111] 下面将描述用于评估根据本实施例的光控制元件的颜色再现性的方法。期望该光控制元件的颜色在减光度改变时不变。因此,在光控制元件的透射状态与减光状态之间评估入射在光控制元件上的光在光检测器处的颜色差异。具体地,当光控制元件的减光度改变时,亮度改变。因此,使得透射状态下的光控制元件的亮度与减光状态下的光控制元件的亮度均匀,然后使用颜色差(CIEDE2000(ΔE_{00}))来评估该颜色差异。

[0112] 随着颜色差减小,颜色再现性增加,这将参考被广泛称为颜色差指标的日本电色工业有限公司(IPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.)的表进行描述。具有高颜色再现性的光控制元件需要具有小于C级色容差(ΔE_{00} :6.5至13.0)的颜色差。C级色容差是指与JIS标准色表、孟塞尔色表等中的一个步骤相对应的颜色差。优选地,颜色差需要小于B级颜色差(ΔE_{00} :3.2至6.5)。B级颜色差是指这样的颜色差,其中各颜色在印象方面被视为相同,但有时在涂料工业和塑料工业中被视为不同的颜色,从而引起投诉。更优选地,颜色差需要小于A级色容差(ΔE_{00} :1.6至3.2)。A级色容差是指这样的颜色差,其中当将各颜色分别相互比较时,基本上识别不出差异并且通常这些颜色被视为相同。

[0113] <<根据本实施例的光控制元件的颜色再现性的改善>>

[0114] 在下文中,将描述根据本实施例的光控制元件的颜色再现性的改善。例如,图4示出了具有图2A中示出的光谱灵敏度的照相机系统的 CR_{Max} 与 ΔE_{00} 之间的关系的仿真结果,其使用24种图案的颜色检测卡作为被摄体,其中光源发射在图3A中示出的白天的自然光。这表明通过减小 CR_{Max} ,减少了光控制元件的透射状态与减光状态之间的颜色的变化(在本文中表达为颜色差(ΔE_{00}))。在根据本实施例的光控制元件中,可以通过降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的变化(CR_{Max})被给予高优先级来改善颜色再现性。还发现通过满足 $CR_{Max} \leq 1.11$,作为具有高颜色再现性的光控制元件,可以实

现作为C级色容差的颜色差 $\Delta E_{00} \leq 13.0$ 。类似地,可以通过满足 $CR_{Max} \leq 1.05$ 来实现B级颜色容差 ($\Delta E_{00} \leq 6.5$),并且通过满足 $CR_{Max} \leq 1.023$ 可以实现A级颜色容差 ($\Delta E_{00} \leq 3.2$)。因此,根据本实施例的光控制元件的 CR_{Max} 的范围优选为小于等于1.11,更优选为小于等于1.05,进一步优选为小于等于1.023。

[0115] <<有益效果>>

[0116] 根据本实施例的光控制元件,即使在包括含有多种化合物(例如,利用外部刺激改变光吸收特性的多种化合物)的光控制元件的光学装置中,也可以实现高颜色再现性。通过与改善光谱平坦度相比降低光检测器的多个检测光波长区域的各检测光波长区域中的检测信号比的变化被给予更高优先级,在本实施例中实现了比改善光谱平坦度的情况下更高的颜色再现性。

[0117] 具体地,可以提供下面的光学装置。光学装置是例如照相机系统,其中,通过可变ND滤波器调节光量,并且当可变ND滤波器的减光度改变时,该照相机系统发生较少的颜色变化。例如,光学装置还是即使在光量减少的情况下也不会表现出不自然的颜色的透射率可变窗和透射率可变眼镜(太阳镜)。例如,光学装置还是即使当反射率降低时也不会表现出不自然的颜色的透射率可变反射镜(防眩反射镜)。

[0118] <<滤光器、镜头单元、摄像装置>>

[0119] 光控制元件可以用于诸如可变ND滤波器的滤光器。根据本发明另一实施例的滤光器包括充当光控制元件的EC元件和连接到该EC元件的有源元件。有源元件是被构造为调节穿过EC元件的光量的元件。有源元件的具体示例是用于控制EC元件的透射率的开关元件。开关元件的示例包括TFT元件和MIM元件。TFT也被称为薄膜晶体管,并且由诸如半导体或氧化物半导体的材料制成。该材料的具体示例包括诸如非晶硅、低温多晶硅和InGaZnO的半导体。

[0120] EC元件可以用于摄像装置和镜头单元。根据本发明另一实施例的摄像装置包括上述的包括EC元件的滤光器和充当光检测器并接收已经穿过该滤光器的光的摄像元件110。

[0121] 根据本发明另一实施例的镜头单元包括上述的包括EC元件的滤光器和摄像光学系统。摄像光学系统优选地是包括多个透镜的透镜组。滤光器可以被布置为使得已经穿过该滤光器的光穿过摄像光学系统,或者可以被布置为使得已经穿过摄像光学系统的光穿过该滤光器。滤光器可以布置在多个透镜之间。滤光器优选地沿着透镜的光轴布置。滤光器可以调节穿过或已经穿过摄像光学系统的光量。

[0122] 图5A和图5B示意性地示出了摄像装置和包括滤光器的镜头单元的示例。图5A示出了包括镜头单元102的摄像装置,镜头单元102包括滤光器101。图5B示出了包括滤光器101的摄像装置。如图5A所示,镜头单元102可拆卸地经由安装部件(未示出)连接至摄像单元103。

[0123] 镜头单元102是包括多个透镜或多个透镜组的单元。例如,在图5A中,镜头单元102是后聚焦变焦镜头,并且在光圈之后进行聚焦。镜头单元102包括四个透镜组,该四个透镜组由具有正光焦度的第一透镜组104、具有负光焦度的第二透镜组105、具有正光焦度的第三透镜组106和具有正光焦度的第四透镜组107从被摄体侧(绘图平面的左侧)依次构成。通过改变第二透镜组105与第三透镜组106之间的距离来改变放大率,并且通过移动第四透镜组107中的某些透镜来进行聚焦。镜头单元102包括例如在第二透镜组105与第三透镜组106

之间的孔径光阑108,以及在第三透镜组106与第四透镜组107之间的滤光器101。穿过镜头单元102的光穿过透镜组104至107、孔径光阑108和滤光器101,并且可以使用孔径光阑108和滤光器101来调节光量。

[0124] 镜头单元102中的构造可以被适当地改变。例如,滤光器101可以布置在孔径光阑108的前方(被摄体侧)或后方(摄像单元103侧)。或者,滤光器101可以布置在第一透镜组104的前方或者第四透镜组107的后方。当滤光器101布置在会聚位置处时,可以减小滤光器101的面积。还可以适当地选择镜头单元102的结构。代替后聚焦系统,可以采用在光圈之前进行聚焦的内部聚焦系统或另一个系统。代替变焦镜头,也可以适当地选择诸如鱼眼镜头或微距镜头的特殊镜头。

[0125] 摄像单元103包括玻璃块109和摄像元件110。玻璃块109是例如低通滤波器、面板或滤色器。摄像元件110是接收已经穿过镜头单元102的光的传感器,并且可以是例如CCD或CMOS。摄像元件110还可以是诸如光电二极管的光学传感器,并且可以适当地使用获取和输出关于光强度或波长的信息的光学传感器。

[0126] 如图5A所示,当滤光器101并入镜头单元102中时,诸如有源元件的驱动部可以布置在镜头单元102中或布置在镜头单元102的外部。当驱动部布置在镜头单元102的外部时,镜头单元102内部的EC元件和镜头单元102外部的驱动部通过电线彼此连接以控制驱动。

[0127] 如图5B所示,摄像装置本身可以包括滤光器101。将滤光器101布置在摄像单元103内部的适当位置处并且将摄像元件110布置为接收已经穿过滤光器101的光就足够了。例如,在图5B中,滤光器101紧接在摄像元件110的前方。当摄像装置本身包括滤光器101时,本身连接到摄像装置的镜头单元102并不一定包括滤光器101。因此,可以提供包括已知的镜头单元的可光控的摄像装置。

[0128] 这种摄像装置可应用于以组合方式具有光量调节和摄像元件的产品。例如,摄像装置可以用于照相机、数字照相机、摄像机和数字摄像机,并且还可以应用于包括摄像装置的产品,例如蜂窝电话、智能电话、PC和平板电脑。

[0129] 通过将根据本实施例的滤光器用作光控制部件,可以通过单个滤波器适当地改变控制的光量,从而有利地减少了部件的数量并节省了空间。

[0130] 根据本实施例的滤光器、镜头单元和摄像装置,可以抑制由于EC元件的周边处的密封材料引起的颜色不均匀。这可以抑制通过拍摄透射通过滤光器或由滤光器反射的光而获得的图像的质量的劣化。

[0131] <<窗部件>>

[0132] 根据本发明另一实施例的窗部件包括充当光控制元件的EC元件1和连接到该EC元件的有源元件。图6A和图6B示意性地示出了根据本实施例的窗部件的示例。图6A是立体图,图6B是沿图6A中的线X-X'截取的截面图。

[0133] 图6A和图6B中的窗部件111是光控制窗,并且包括EC元件1、将EC元件1夹在中间的透明片材113(一对基板)以及以一体化方式将其整个围绕起来的框架112。在EC元件1中,含有EC化合物的EC层13布置在基板10a和10b上形成的电极11a与11b之间,保持EC层13的密封部件12被布置为围绕EC层13的外周边。有源元件是用于调节穿过EC元件1的光量的元件,并且可以直接连接到EC元件1或者可以间接连接到EC元件1。有源元件可以以一体化方式布置在框架112的内部,或者可以布置在框架112的外部并通过电线连接到EC元件1。

[0134] 透明片材113可以由具有高透光率的任何材料制成，并且考虑到用作窗，优选地由玻璃材料制成。在图6中，EC元件1是独立于透明片材113的构成部件。然而，例如，EC元件1的基板10可以被视为透明片材113。

[0135] 框架112可以由任何材料制成，并且覆盖EC元件1的至少一部分并且具有一体化形式的所有部件可以被视为框架。

[0136] 光控制窗也可以称为包括电子窗帘的窗部件。当EC元件1处于透射状态时，光控制窗允许足够量的入射光从其穿过，并且当EC元件1处于减光状态时，光控制窗表现出通过阻挡和调制入射光而必定获得的光学特性。例如，根据本实施例的窗部件可以应用于调节白天进入房间的日光量。窗部件还可以应用于热量以及日光量的调节，因此可以用于控制房间内的亮度和温度。窗部件还可以用作百叶窗，以防止从室外观察到房间。除了用于建筑物的玻璃窗之外，光控制窗还可以应用于诸如汽车、火车、飞机和轮船的车辆的窗以及钟表和蜂窝电话的显示面的滤波器。

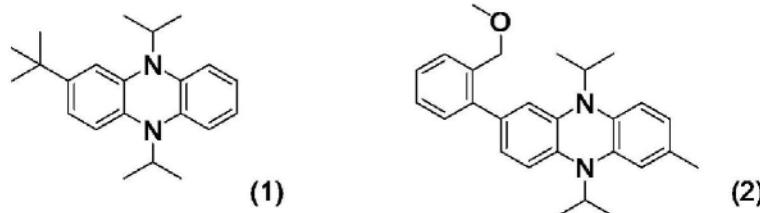
[0137] 示例

[0138] 在下文中，将基于示例对根据本发明的光学装置进行描述。具体地，作为示例将描述包括可变ND滤波器的光学装置，该可变ND滤波器包括互补EC元件，该互补EC元件通过组合光吸收特性电变化的多种EC材料来吸收光。请注意，本发明并不限于这些示例。

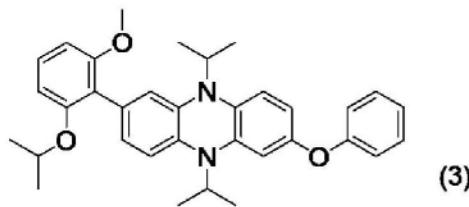
[0139] <<阳极EC化合物>>

[0140] 下面将示出用于示例中的阳极EC化合物的具体示例。请注意，本发明中使用的EC化合物不限于这些示例。

[0141] [化学式1]



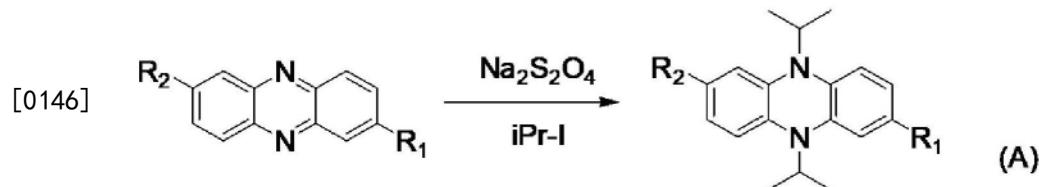
[0142]



[0143] <阳极EC化合物的制备>

[0144] EC化合物(1)至(3)可以通过由下式(A)表示的反应来合成。

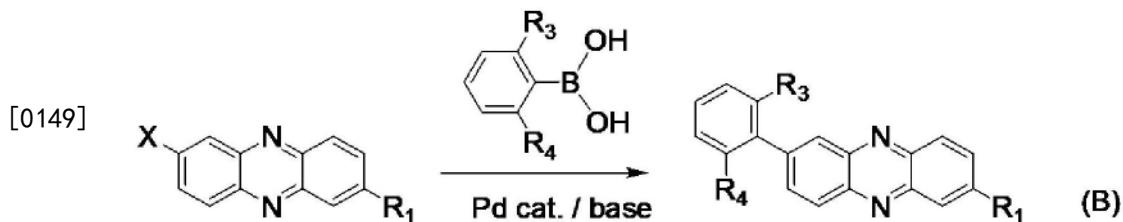
[0145] [化学式2]



[0147] 在式(A)中，R₁表示氢原子、烷基或苯氧基，R₂表示烷基或芳基。EC化合物(1)至(3)

可以通过还原吩嗪环并进行异丙基化来合成。

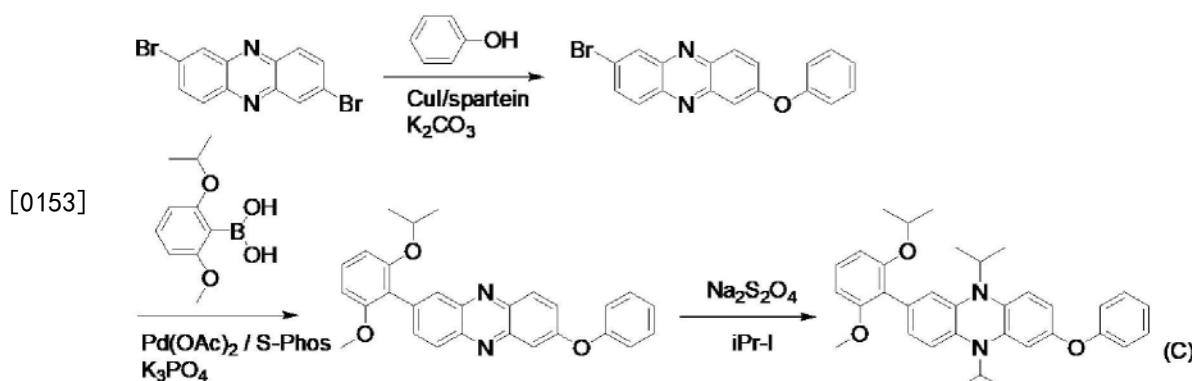
[0148] [化学式3]



[0150] 对于EC化合物(2)和(3),在由式(A)表示的反应之前,卤代的吩嗪(X表示卤素)和利用烷基和环烷基在邻位(R₃和R₄)处取代的苯基硼酸或苯基硼酸酯化合物(两者均由式(B)表示)可以使用公知的Pd催化剂进行偶联反应以合成前体。

[0151] 对于EC化合物(3),在由式(A)和(B)表示的反应之前,将苯氧基引入到吩嗪环的7位。苯氧基可以通过与公知的使用苯酚的Cu催化剂的偶联反应而被引入到卤代吩嗪。EC化合物(3)的合成方案由下式(C)表示,其中示出由式(A)和(B)表示的反应的具体示例。

[0152] [化学式4]



[0154] EC化合物(3)可以通过例如以下工序合成。首先,合成第一中间体。在DMSO中将2,7-二溴吩嗪和苯酚彼此混合,并使用氮气除去溶解的氧。然后,向其加入CuI/Spartein复合物和碳酸钾,并回流8小时。将反应溶液在减压下浓缩,并通过硅胶色谱法进行纯化,以获得黄色固体第一中间体。

[0155] 随后,将第一中间体和2-异丙氧基-6-甲氧基苯基硼酸在甲苯/1,4-二恶烷混合溶剂中彼此混合,并使用氮气除去溶解的氧。向其添加Pd(OAc)₂、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)和磷酸三钾,并回流15小时。将反应溶液在减压下浓缩,并通过硅胶色谱法进行分离和纯化,以获得黄色固体第二中间体。

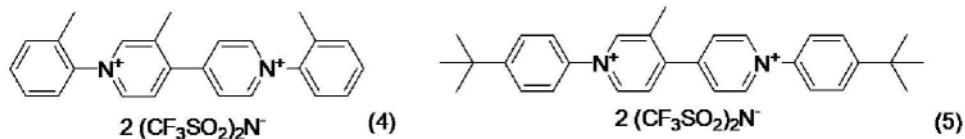
[0156] 随后,将第二中间体和2-碘丙烷在乙腈/水混合溶剂中彼此混合,并使用氮气除去溶解的氧。向其加入亚硫酸氢钠和碳酸钾,并回流10小时。将反应溶液在减压下浓缩,并通过硅胶色谱法进行分离和纯化,以获得固体EC化合物(3)。

[0157] ¹H-NMR (六氘代丙酮(hexadeuteroacetone)) δ (ppm) : 7.35 (m, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.06 (t, 1H), 6.99 (d, 2H), 6.8-6.65 (m, 6H), 6.49 (d, 1H), 6.42 (dd, 1H), 4.47 (sep, 1H), 4.17 (sep, 1H), 3.97 (sep, 1H), 3.71 (s, 3H), 1.51 (d, 6H), 1.46 (d, 6H), 1.18 (d, 6H).

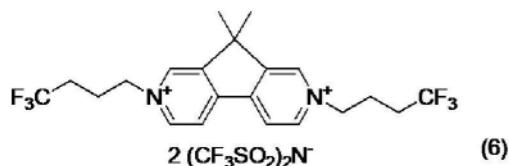
[0158] <<阴极EC化合物>>

[0159] 下面示出用于示例中的阴极EC化合物的具体示例。请注意,本发明中使用的EC化合物不限于此。

[0160] [化学式5]



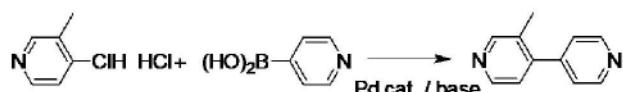
[0161]



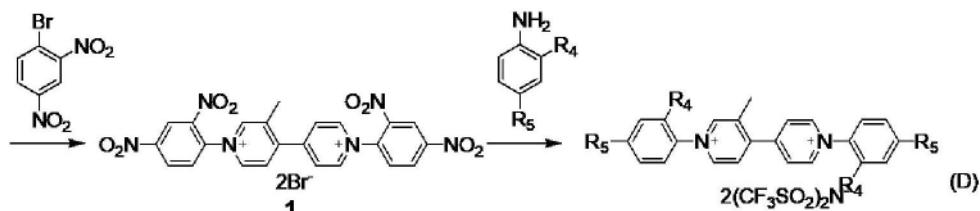
[0162] <阴极EC化合物的制备>

[0163] EC化合物(4)和(5)可以通过由下式(D)表示的反应来合成。

[0164] [化学式6]



[0165]



[0166] 在式(D)中, R_4 表示氢原子或甲基, R_5 表示氢原子或叔丁基。将描述用于合成EC化合物(4)的方法的具体示例。

[0167] 通过在反应容器中,使用二恶烷/水溶剂在氮气流中加热,将3-甲基-4-氯吡啶盐酸盐、4-吡啶基硼酸、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、三环己基膦和磷酸三钾回流8小时来进行第一反应。反应液被浓缩,然后用乙酸乙酯萃取,并通过硅胶柱色谱进行纯化并重结晶,以获得3-甲基-4,4'-联吡啶。

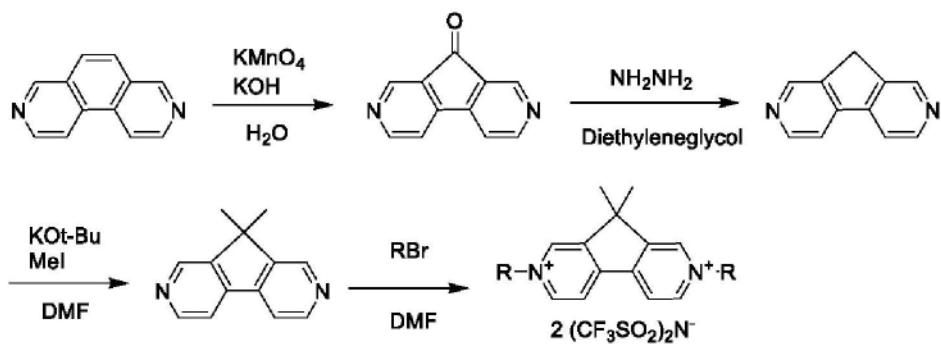
[0168] 通过使3-甲基-4,4'-联吡啶和2,4-二硝基溴苯在N,N-二甲基甲酰胺溶剂中于100°C反应24小时来进行第二反应。过滤沉淀的晶体，并用乙腈洗涤，以获得中间体1。

[0169] 通过使用乙醇溶剂将中间体1和邻甲苯胺回流8小时来进行第三反应。除去溶剂后,加入乙酸乙酯,并对得到的沉淀物进行过滤。将获得的晶体溶解在水中。向其中滴加溶解有双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂的水溶液。将得到的混合物在室温搅拌3小时后,进一步加入异丙醇,并进行重结晶以获得EC化合物(4)。

[0170] $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) σ (ppm) : 9.00 (d, 2H), 8.89 (s, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.33 (d, 2H), 8.12 (d, 1H), 7.76-7.66 (m, 2H), 7.64-7.51 (m, 6H), 2.57 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.25 (s, 3H).

[0171] EC化合物(6)和(7)可以通过由下式(E)表示的反应来合成。

[0172] [化学式7]



[0174] 在式(E)中, R表示烷基或取代的烷基。将描述用于合成EC化合物(6)的方法的具体示例。

[0175] 首先,将描述用于合成充当中间体的9,9-二甲基-2,7-二氮杂芴的方法。参考技术文献(E. Botana, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 46, 198-201 (2007))进行合成。将3,8-菲咯啉、氢氧化钾和水装入反应容器中,并在90℃下加热。然后,将水和高锰酸钾彼此混合。将得到的加热到90℃的混合物滴加到反应溶液中。将使反应进行1小时之后沉淀的固体过滤,用氯仿萃取,用水和饱和盐溶液洗涤,干燥,并浓缩以获得棕色粉末。分离棕色粉末,并通过硅胶色谱法进行纯化,以获得黄色固体第一中间体。

[0176] 将第一中间体、二甘醇和肼一水合物装入反应容器中,并在100℃反应12小时。将获得的添加有水的深红色悬浮液用二氯甲烷萃取,用水和饱和盐溶液洗涤,干燥并浓缩,以获得深黄色固体。分离深黄色固体,并通过硅胶色谱法进行纯化,以获得黄棕色固体第二中间体。

[0177] 将第二中间体和DMF装入反应容器中,并在冰浴中冷却。然后,向其加入叔丁醇钾并在相同温度下搅拌30分钟,并向其中滴加用DMF稀释的碘甲烷。在相同温度下进一步搅拌30分钟后,使反应在室温下进行3小时。将获得的红棕色悬浮液加入到饱和碳酸氢钠溶液中,用乙酸乙酯萃取,用水和饱和盐溶液洗涤,干燥并浓缩,以得到深黄色固体。分离深黄色固体,并通过硅胶色谱法进行纯化,得到米色固体9,9-二甲基-2,7-二氮芴。

[0178] 将9,9-二甲基-2,7-二氮杂芴和过量的4,4',4''-三氟溴丁烷加入反应容器中,并使用DMF作为溶剂在110℃下反应19小时。收集沉淀物并将其溶解在水中,并向其添加过量的双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂。对沉淀物进行过滤以收集并干燥以获得EC化合物(6)。

[0179] <<EC元件的生产>>

[0180] 布置两个形成有铟掺杂的氧化锡(ITO)膜的透明导电玻璃,使得ITO膜彼此面对。使用密封部件将两个透明导电玻璃的外周边粘合,该密封部件被添加有粒径为50μm的间隔珠。预先通过形成在透明导电玻璃中的注入口注入溶解有阳极EC化合物和阴极EC化合物的溶液。因此,由两个透明导电玻璃和密封部件限定的空间被溶液填充。随后,用密封材料密封注入口以生产EC元件。

[0181] <<对改变后的EC化合物吸收系数Δε(λ)的评估>>

[0182] 首先,获得单独的EC化合物的改变后的吸光度(通过从EC化合物的减光状态下的吸光度减去EC化合物的透射状态下的吸光度而计算出的值)光谱。将EC化合物溶于0.1mol/L的六氟磷酸四丁基铵的碳酸亚丙酯溶液中,从而使其浓度为1mmol/L。铂网状电极用作工作电极,铂线电极用作相对电极,Ag/Ag⁺电极用作参比电极。将EC化合物处于减光状态时的

电势施加到光路长度为1mm的比色皿中持续120秒,以获得改变后的吸光度光谱。

[0183] 随后,将一种阳极EC化合物和一种阴极EC化合物溶解在碳酸亚丙酯中,从而使其各自具有0.05mol/L的浓度,并且使用该溶液生产EC元件。在除EC化合物的电化学反应以外的电化学反应被高度抑制的互补EC元件中,用于产生阳极EC化合物的减光状态的电荷量等于用于产生阴极EC化合物的减光状态的电荷量。基于以上内容,通过使用参考化合物的改变后的吸收系数来确定具有相反极性的EC化合物的改变后的吸收系数。在本文中所用的参考化合物是5,10-二异丙基-5,10-二氢吩嗪($\Delta \epsilon$ (480nm) = $6.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)。

[0184] 图7示出了EC化合物(1)至(6)的改变后的吸收系数 $\Delta \epsilon$ (λ)的光谱。由于在示例中使用了互补EC元件,因此确定改变后的吸收系数 $\Delta \epsilon$ (λ),然后计算可变透射率 VT (λ)。然而,也可以从改变后的吸光度(在不确定 $\Delta \epsilon$ (λ)的情况下)直接计算可变透射率 VT (λ)或波长平坦度 TF 。

[0185] • EC化合物的组合1

[0186] <<可变透射率 VT (λ)的构成>>

[0187] 可变透射率 VT (λ)是通过使用图7所示的EC化合物(1)至(6)的 $\Delta \epsilon$ (λ)光谱构成的。三种EC化合物(1)至(3)是阳极化合物,而三种EC化合物(4)至(6)是阴极化合物。所用EC化合物的总数为6。光检测器的检测光波长区域是图2A和图2B中的光检测器的大于等于425nm且小于等于680nm的区域。EC化合物(4)至(6)在光检测器的R区域中具有可变吸收光谱的峰值,EC化合物(2)和(3)在光检测器的G区域中具有可变吸收光谱的峰值,并且EC化合物(1)和(5)在光检测器的B区域中具有可变吸收光谱的峰值。可变ND滤波器的透射状态与减光状态之间的减光比被设置为64(=平均可变透射率1.56%)。

[0188] <(A)通过与改善光谱平坦度相比降低检测信号比(CR_{Max})的变化被给予更高的优先级而获得的可变透射率 VT (λ)>

[0189] 图8A和图8B示出了通过组合多种EC化合物(1)至(6)的 $\Delta \epsilon$ (λ)使得针对图3所示的各种光源降低 CR_{Max} 而优化的光谱。图8A示出了通过组合EC化合物(1)至(6)的吸光度而获得的可变吸光度光谱 VA (λ)。图8B示出了通过将 VA (λ)转换为透射率而获得的可变透射率 VT (λ)。在本文中,检测光波长区域中的波长平坦度 TF 为178%,并且使用图3A中的白天的自然光的光谱计算出的 CR_{Max} 为1.09。表1示出了在减光状态下的多种EC化合物(1)至(6)的浓度(单位: mmol L^{-1})。

[0190] [表1]

	阳极 EC 化合物				阴极 EC 化合物			
	(1)	(2)	(3)	总量	(4)	(5)	(6)	总量
减光状态下的浓度 [mmol L^{-1}]	8.0	34.6	23.3	65.9	0.7	15.9	49.3	65.9

[0192] 表1示出了减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度基本上等于减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度。

[0193] <(B)通过给予光谱平坦度高优先级而获得的可变透射率 VT_{FP} (λ)>

[0194] 图9A和图9B示出了通过组合多种EC化合物(1)至(6)的 $\Delta \epsilon$ (λ)使得通过最小化计算使可变透射率的波长平坦度最小化而获得的光谱。图9A示出了通过组合EC化合物(1)至

(6)的吸光度而获得的可变吸光度光谱VA(λ)。图9B示出了平坦度被最小化时的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 。检测光波长区域中的波长平坦度TF为65.4%，这是这些化合物的组合中最高的波长平坦度 TF_{FP} 。使用图3A中白天的自然光光谱计算出的 CR_{MaxFP} 为1.15。下表示出了减光状态下的多种EC化合物(1)至(6)的浓度(单位: $mmolL^{-1}$)。

[0195] [表2]

	阳极 EC 化合物				阴极 EC 化合物				
	(1)	(2)	(3)	总量	(4)	(5)	(6)	总量	
[0196]	减光状态下的浓度 [$mmolL^{-1}$]	9.6	23.6	29.9	63.1	4.5	18.7	39.9	63.1

[0197] 表2示出了减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度基本上等于减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度。

[0198] <评估>

[0199] 图10A示出了具有“(A)通过与改善光谱平坦度相比降低检测信号比(CR_{Max})的变化被给予更高的优先级而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ ”的ND滤波器在透射状态(ND OFF)下和减光状态(ND64)下的透射光谱。图10B示出了在 $L^*a^*b^*$ 空间的 a^*b^* 平面上绘制的颜色,这些颜色是通过使用图10A中的透射光谱、图3A中白天的自然光光谱和图2A中的光谱灵敏度将颜色检查卡的24种图案作为被摄体拍摄而获得的。在该图中,随着ND滤波器的透射状态下的图与ND滤波器的减光状态下的图之间的距离减小,颜色再现性提高。

[0200] 图11A示出具有“(B)通过给予光谱平坦度高优先级而获得的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ ”的ND滤波器在透射状态(ND关闭)下和减光状态(ND64)下的透射光谱。图11B示出了在 $L^*a^*b^*$ 空间的 a^*b^* 平面上绘制的25种颜色,该25种颜色是通过使用图11A中的透射光谱、图3A中白天的自然光光谱和图2A中的光谱灵敏度将颜色检查卡的24种图案和光源本身作为被摄体拍摄而获得的。

[0201] 图10B与图11B之间的比较表明,与图11B中对光谱平坦度具有高优先级的ND滤波器相比,图10B中对 CR_{Max} 具有高优先级的ND滤波器具有更高的颜色再现性。当用数字表达时,这25种颜色的颜色差(ΔE_{00})的最大值在图10B中为9.9,在图11B中为21.8。这表明,即使当相同的化合物彼此组合时,与对光谱平坦度给予高优先级的情况相比,如本发明中的对 CR_{Max} 给予高优先级的情况,颜色再现性高两倍以上。

[0202] • EC化合物的组合2

[0203] <<可变透射率 $VT(\lambda)$ 的构成>>

[0204] 可变透射率 $VT(\lambda)$ 是通过使用图7所示的EC化合物(1)至(5)和(7)的 $\Delta \epsilon(\lambda)$ 光谱构成的。三种EC化合物(1)至(3)是阳极化合物,三种EC化合物(4)、(5)和(7)是阴极化合物。所用EC化合物的总数为6。光检测器的检测光波长区域是图2A和图2B中的光检测器的大于等于425nm且小于等于680nm的区域。EC化合物(4)、(5)和(7)在光检测器的R区域中具有可变吸收光谱的峰值,EC化合物(2)和(3)在光检测器的G区域中具有可变吸收光谱的峰值,并且EC化合物(1)和(5)在光检测器的B区域中具有可变吸收光谱的峰值。可变ND滤波器的透射状态与减光状态之间的减光比被设置为64(=平均可变透射率1.56%)。

[0205] <(A)通过与改善光谱平坦度相比降低检测信号比(CR_{Max})的变化被给予更高的优

先级而获得的可变透射率 $VT(\lambda)$ >

[0206] 图12中(A)示出了通过组合多种EC化合物(1)至(5)和(7)的 $\Delta \epsilon(\lambda)$ 使得针对图3A和图3B所示的各种光源降低 CR_{Max} 而优化的可变透射率 $VT(\lambda)$ 光谱。在本文中,检测光波长区域中的波长平坦度TF为120%。

[0207] 表3示出了使用在图3A中白天的自然光的光谱以及在图3B中具有3200K、5600K和8000K的色温的光源的光谱计算出的 CR_{Max} 。表4示出了在减光状态下的多种EC化合物(1)至(5)和(7)的浓度(单位: $mmolL^{-1}$)。

[0208] [表3]

[0209]	光源	白天的自然光	3200K	5600K	8000K
[0210]	CR_{Max}	1.05	1.03	1.03	1.04

[表4]

[0211]		阳极 EC 化合物				阴极 EC 化合物			
		(1)	(2)	(3)	总量	(4)	(5)	(7)	总量
	减光状态下的浓度 [$mmolL^{-1}$]	2.2	40.9	24.1	67.1	20.3	1.2	45.6	67.1

[0212] 表4示出了减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度基本上等于减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度。

[0213] <(B)通过给予光谱平坦度高优先级而获得的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ >

[0214] 图12中的(B)示出了通过组合多种EC化合物(1)至(5)和(7)的 $\Delta \epsilon(\lambda)$ 使得通过最小化计算使可变透射率的波长平坦度最小化的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 。检测光波长区域中的波长平坦度TF为69.5%,这是这些化合物的组合中最高的波长平坦度 TF_{FP} 。表5示出了使用图3A中白天的自然光的光谱以及图3B中具有3200K、5600K和8000K的色温的光源的光谱计算出的 CR_{Max} 。表6示出了减光状态下的多种EC化合物(1)至(5)和(7)的浓度(单位: $mmolL^{-1}$)。

[0215] [表5]

[0216]	光源	白天的自然光	3200K	5600K	8000K
[0217]	CR_{Max}	1.13	1.15	1.17	1.17

[表6]

[0218]		阳极 EC 化合物				阴极 EC 化合物			
		(1)	(2)	(3)	总量	(4)	(5)	(7)	总量
	减光状态下的浓度 [$mmolL^{-1}$]	10.1	26.9	29.2	66.3	22.2	3.2	40.9	66.3

[0219] 表6示出了减光状态下的阳极EC化合物的总电荷浓度基本上等于减光状态下的阴极EC化合物的总电荷浓度。

[0220] <评估>

[0221] 图13A-图13D示出了在L*a*b*空间的a*b*平面上绘制的颜色,这些颜色是通过使用图12中的(A)的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 光谱、多个光源和图2A中的光谱灵敏度将颜色检查卡

的24种图案作为被摄体拍摄而获得的,可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 光谱是通过与改善光谱平坦度相比降低检测信号比(CR_{Max})的变化被给予更高的优先级而获得的。图13A中的光源是图3A中白天的自然光,图13B中的光源是图3B中具有3200K的色温的光源,图13C中的光源是图3B中具有5600K的色温的光源,图13D中的光源是图3B中具有8000K的色温的光源。在该图中,随着ND滤波器的透射状态下的图与ND滤波器的减光状态下的图之间的距离减小,颜色再现性提高。

[0222] 图14A-图14D示出了在L*a*b*空间的a*b*平面上绘制的颜色,这些颜色是通过使用图12中的(B)中的可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 光谱、多个光源和图2A中的光谱灵敏度将颜色检查卡的24种图案作为被摄体拍摄而获得的,可变透射率 $VT_{FP}(\lambda)$ 光谱是通过给予光谱平坦度高优先级而获得的。使用了与图13A-图13D中相同的四种类型的光源。

[0223] 图13A-图13D与图14A-图14D之间的比较表明,与图14A-图14D中对光谱平坦度具有高优先级的ND滤波器相比,图13A-图13D中对 CR_{Max} 具有高优先级的ND滤波器具有更高的颜色再现性。表7示出各个光源中25种颜色的颜色差(ΔE_{00})的最大值的比较。

[0224] [表7]

[0225]

光源	白天的自然光	3200K	5600K	8000K
(A) 给予 CR_{Max} 高优先级	6.7	5.3	6.9	7.1
(B) 给予光谱平坦度高优先级	19.4	21.3	21.2	21.1

[0226] 这表明,即使当相同的化合物彼此组合时,与对光谱平坦度给予高优先级的情况相比,如本发明中的对 CR_{Max} 给予高优先级的情况,颜色再现性高大约2.9至4倍。还发现,通过对具有中色温、低色温和高色温的光源使用可变透射率 $VT(\lambda)$ 光谱,无论光源的色温如何,都可以实现高颜色再现性,该可变透射率 $VT(\lambda)$ 光谱是通过与改善光谱平坦度相比降低满足 $CR_{Max} < CR_{MaxFP}$ 的检测信号比(CR_{Max})的变化被给予更高的优先级而获得的。

[0227] 本发明不限于上述实施例,并且在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化和修改。因此,附上下述权利要求以公开本发明的范围。

[0228] 本申请要求于2018年12月10日提交的日本专利申请第2018-230713号和于2019年10月25日提交的日本专利申请第2019-194474号的权益,在此通过引用将其全部并入本文。

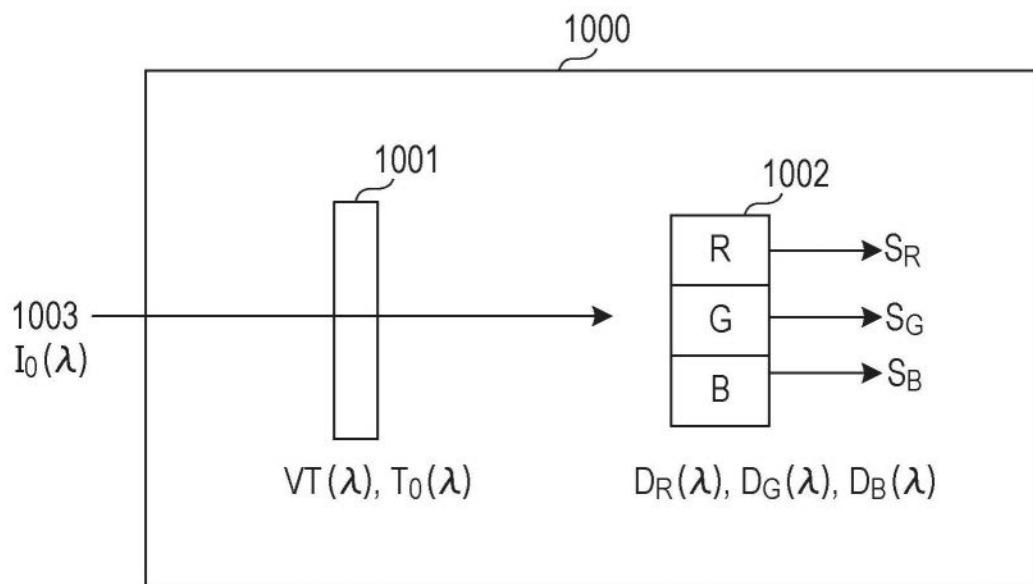


图1

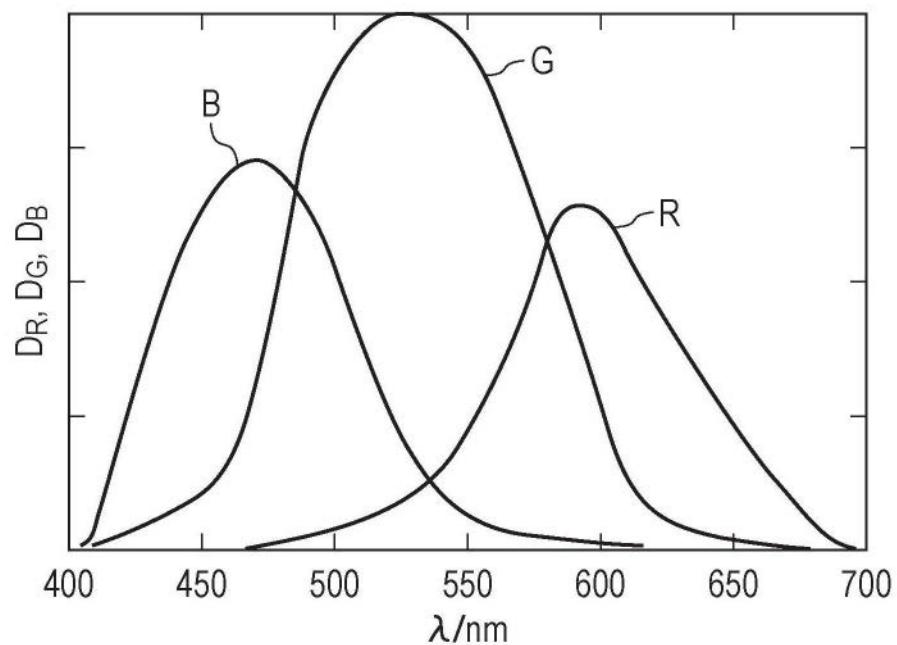


图2A

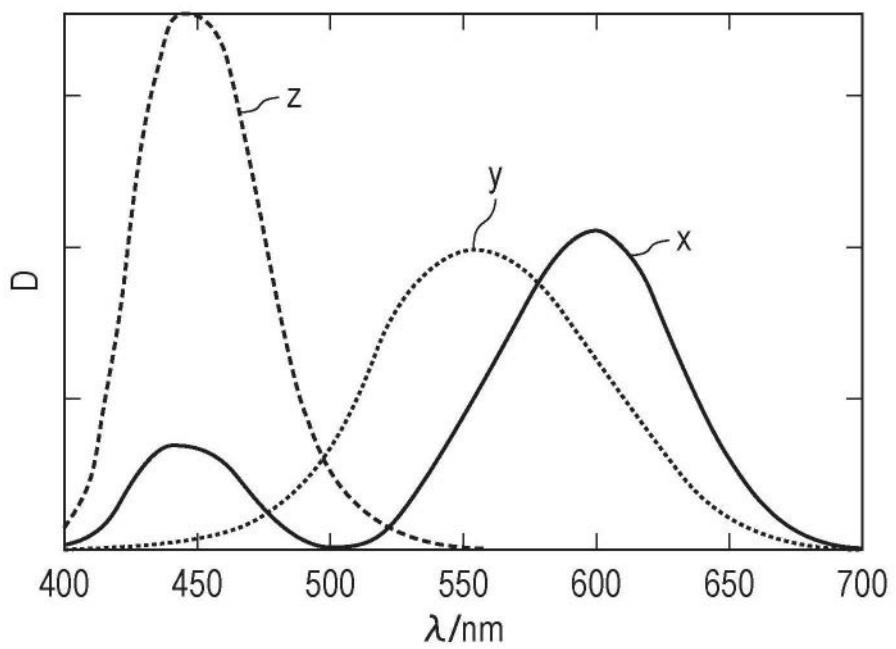


图2B

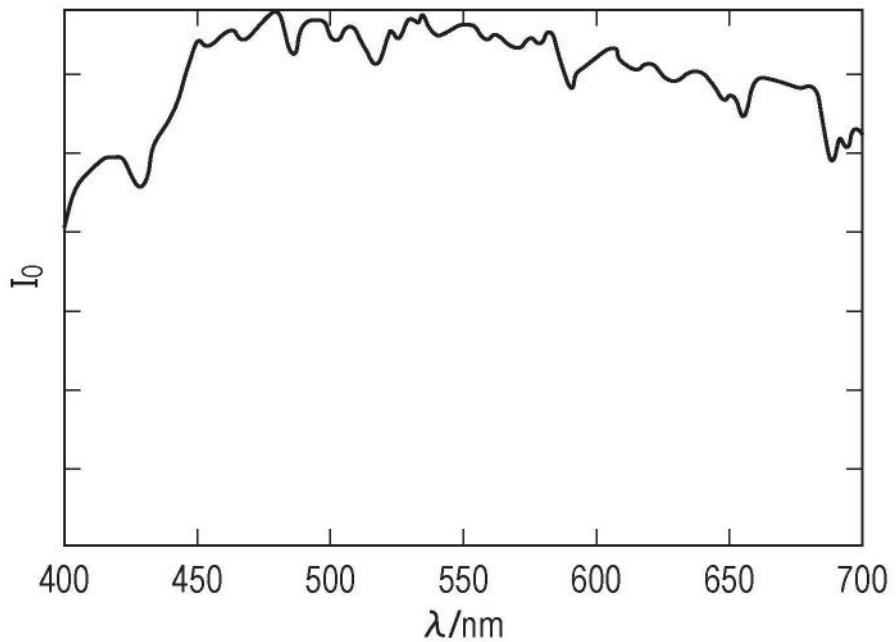


图3A

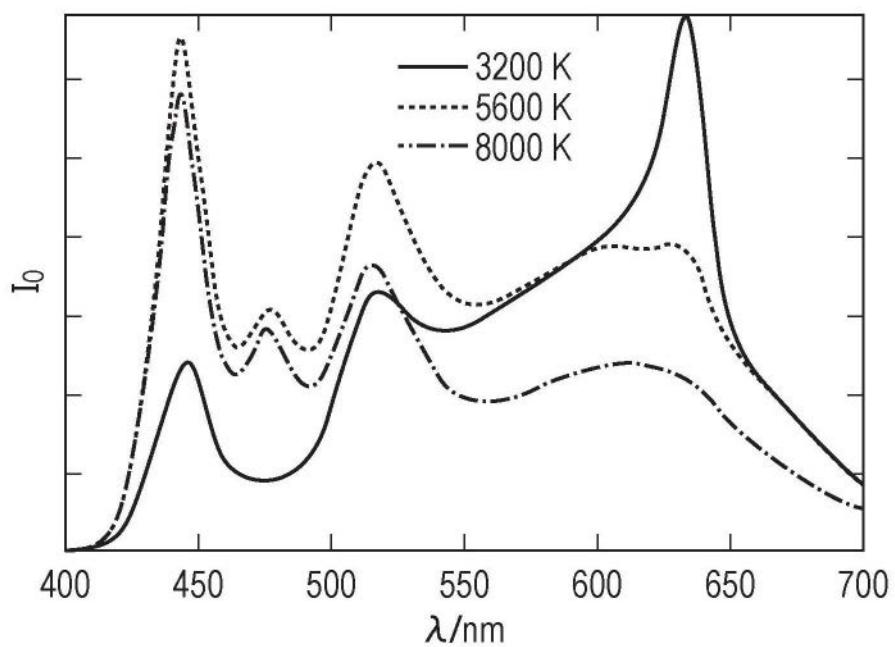


图3B

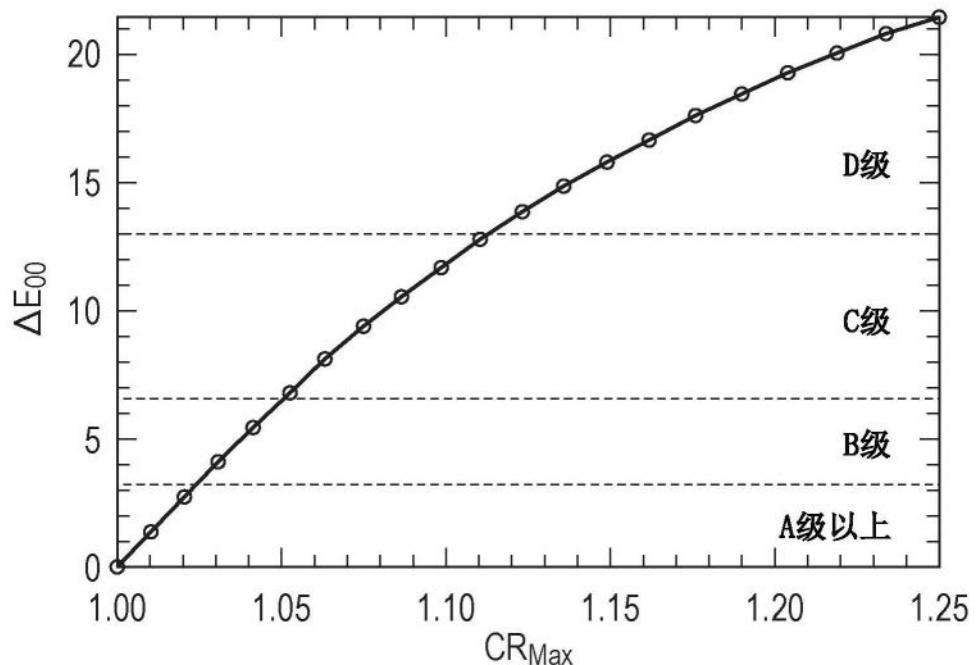


图4

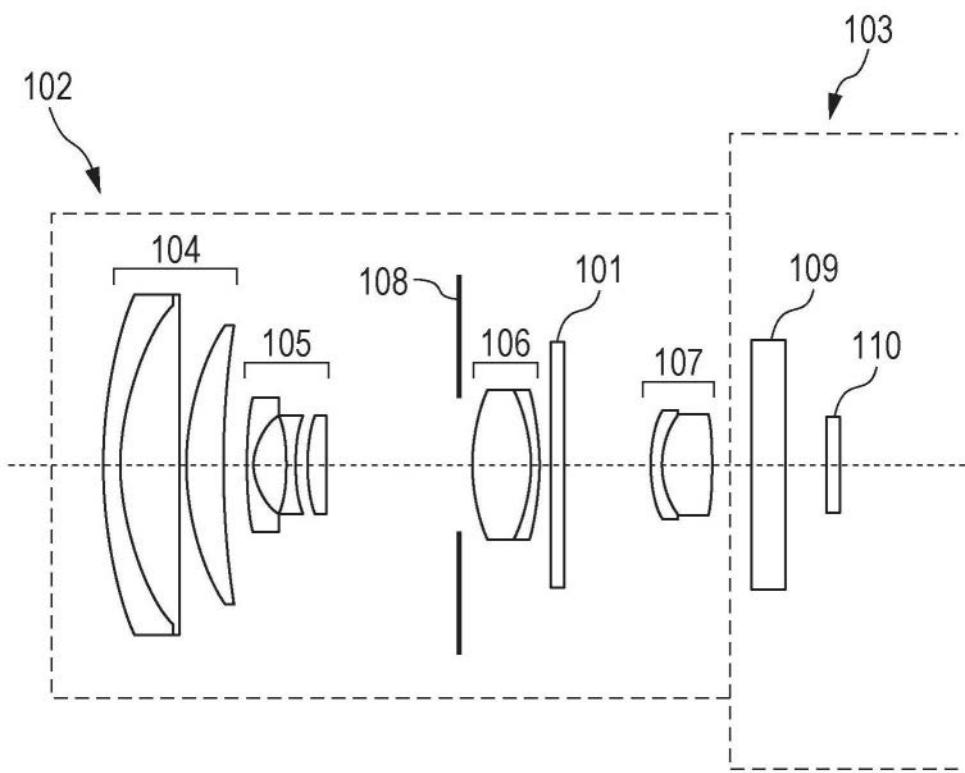


图5A

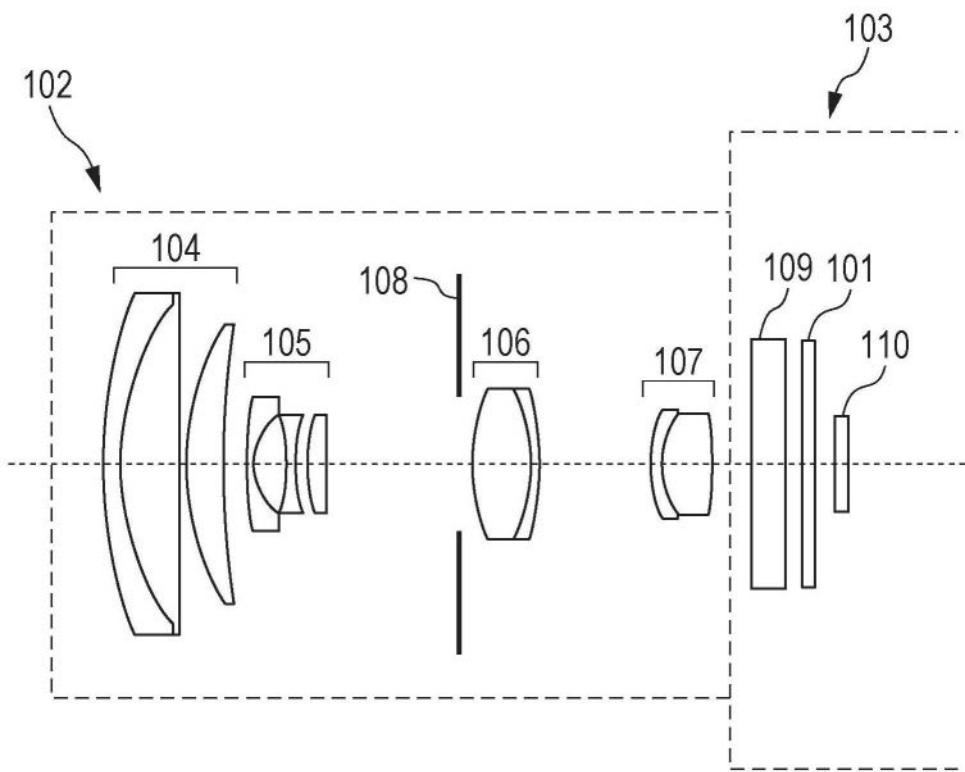


图5B

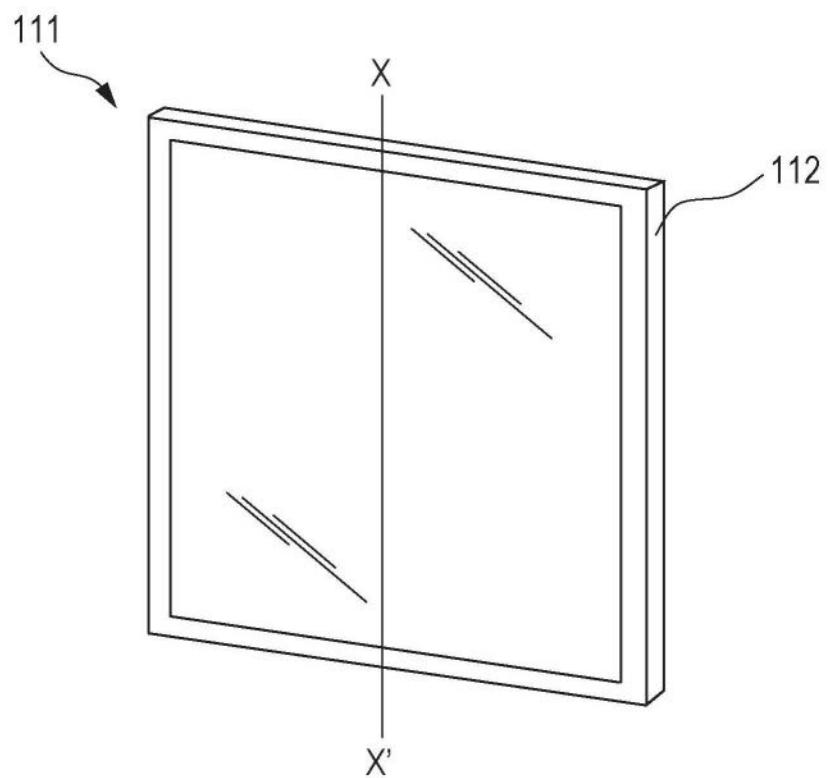


图6A

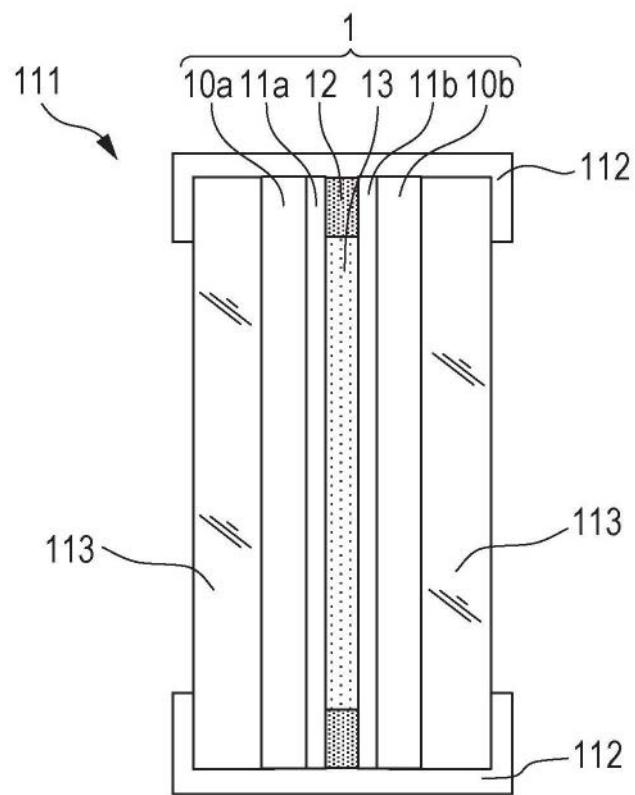


图6B

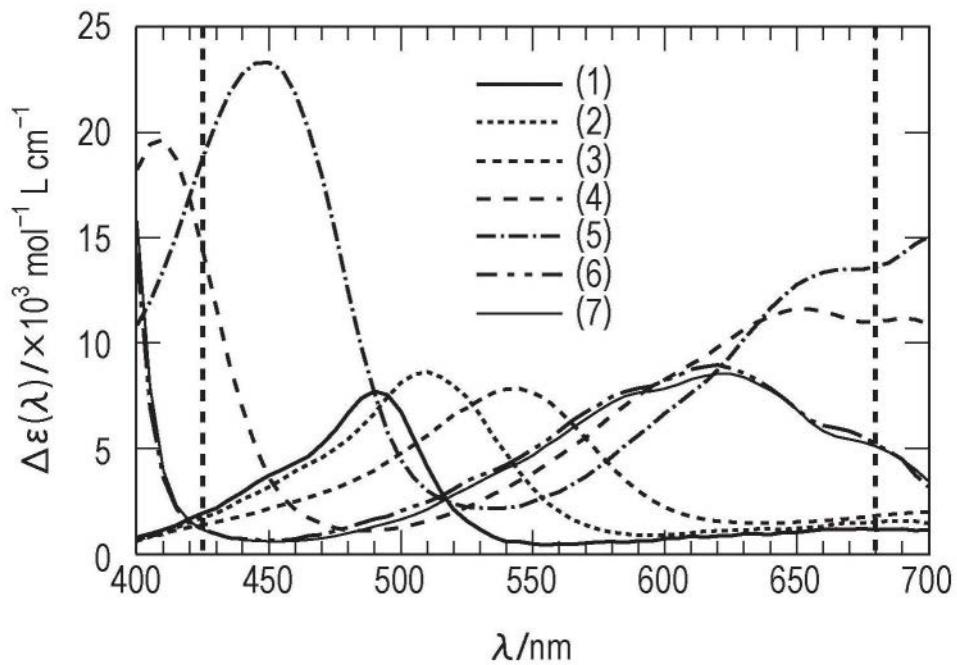


图7

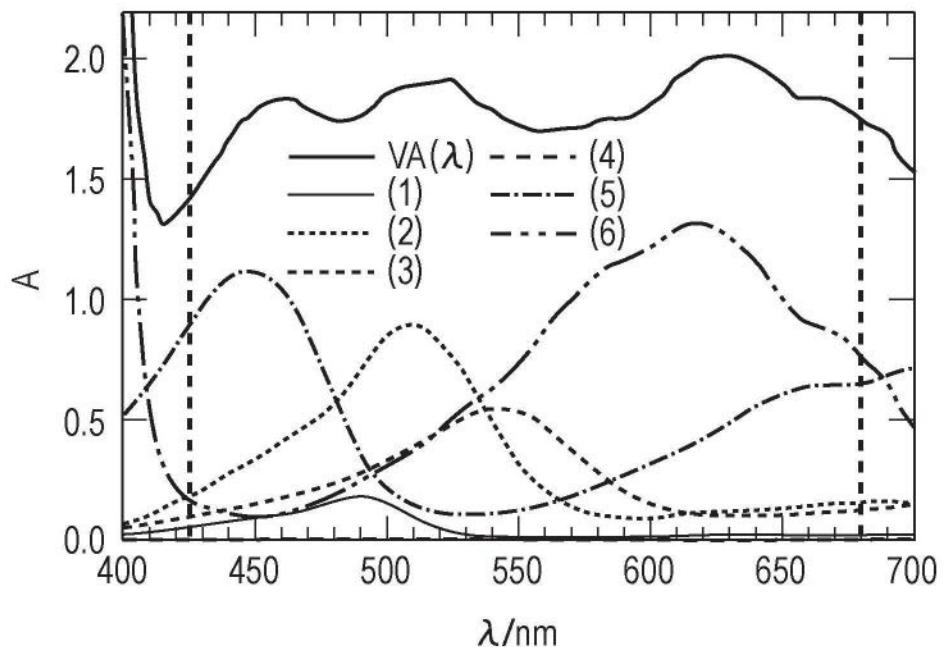


图8A

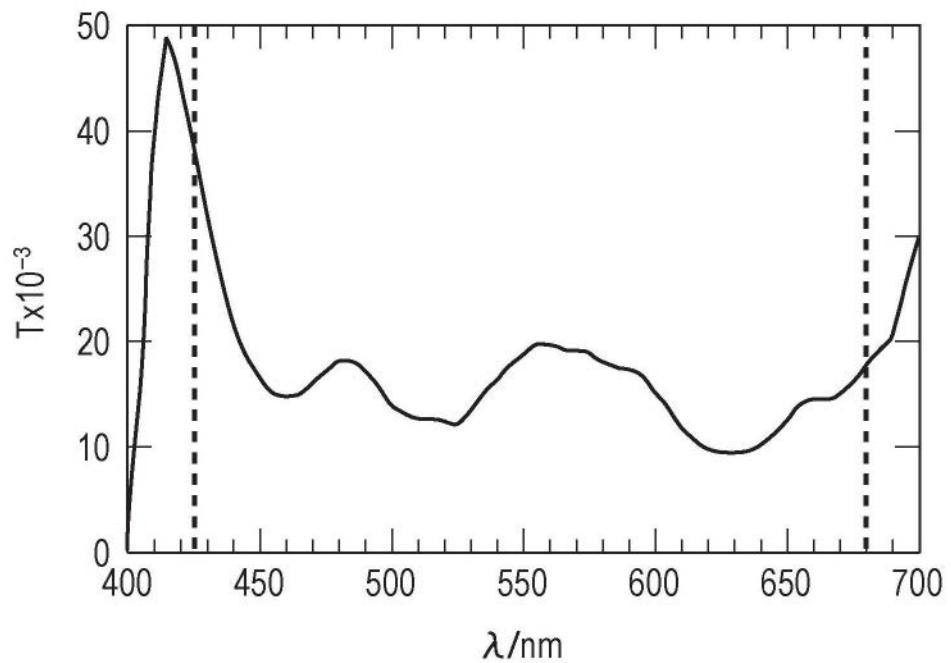


图8B

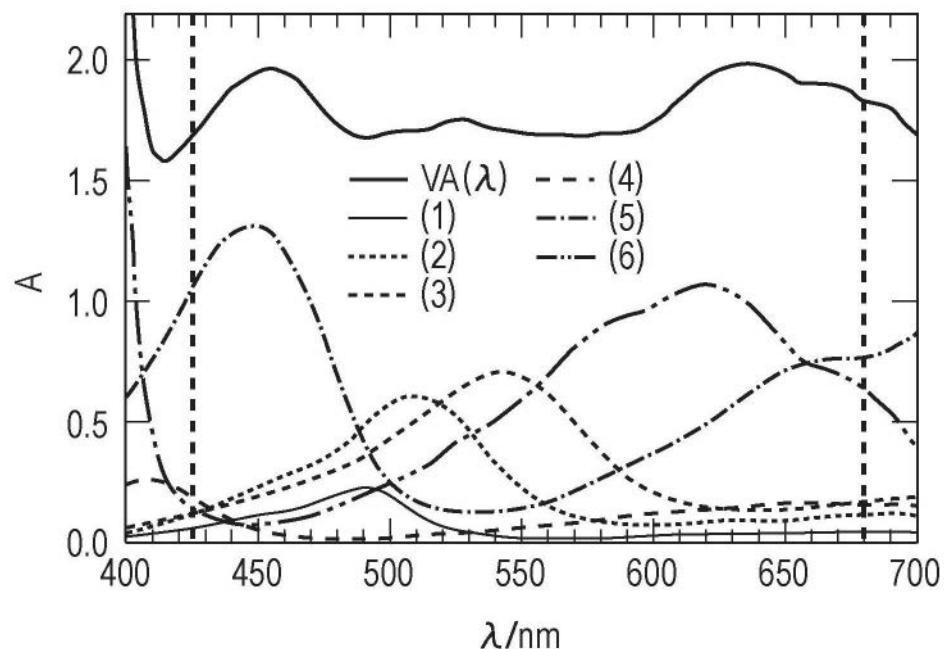


图9A

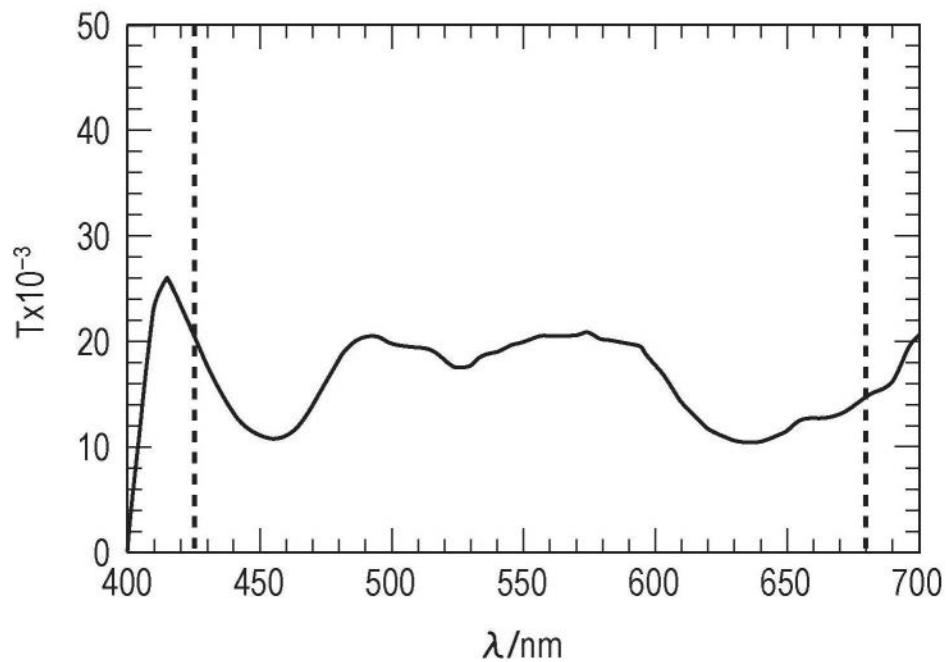


图9B

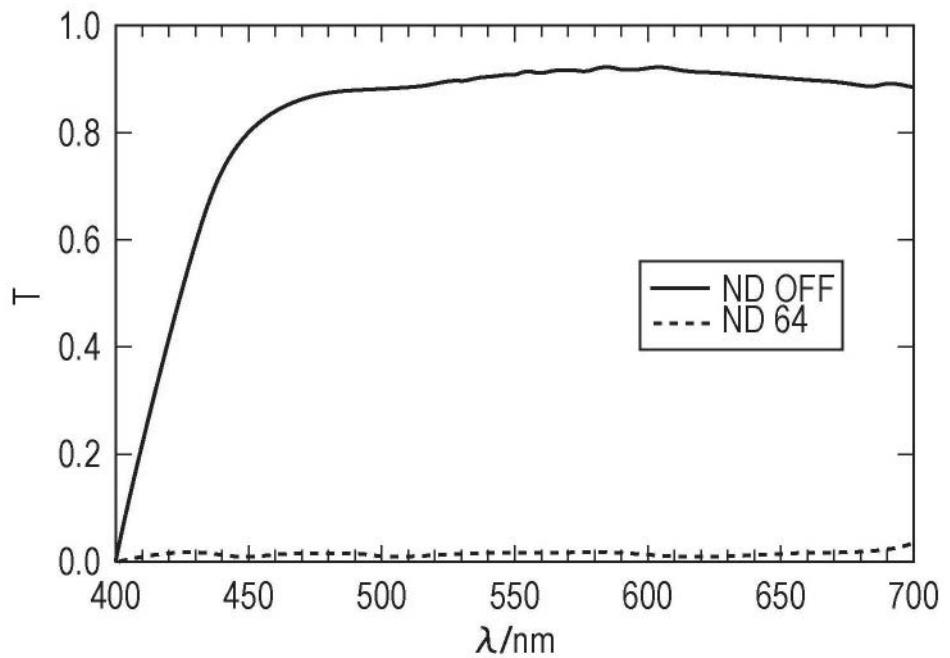


图10A

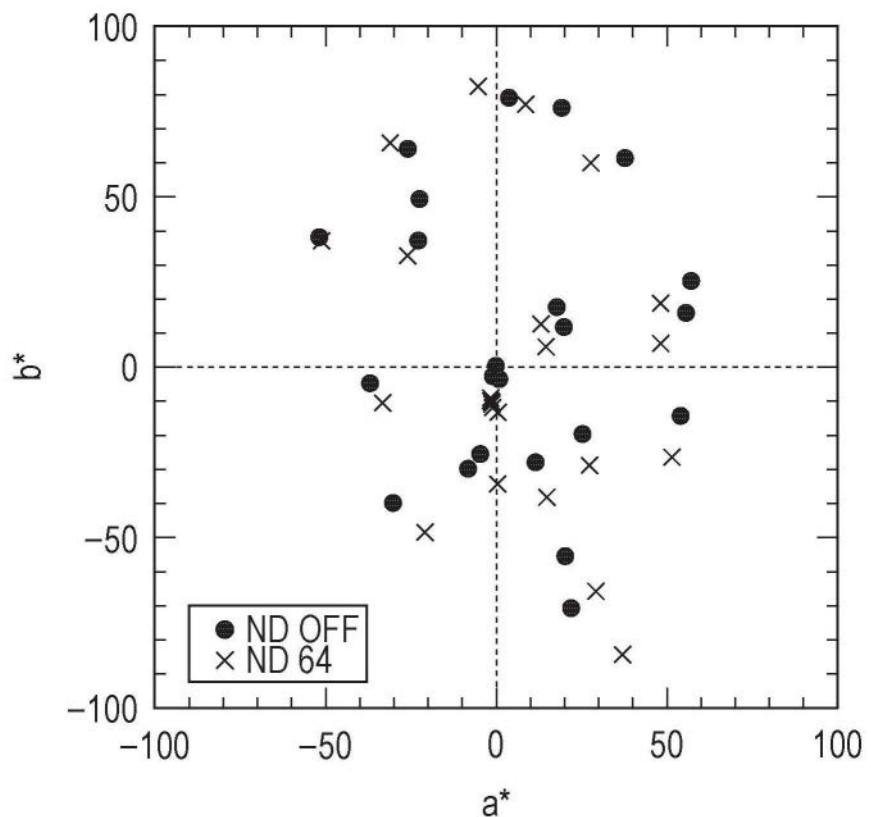


图10B

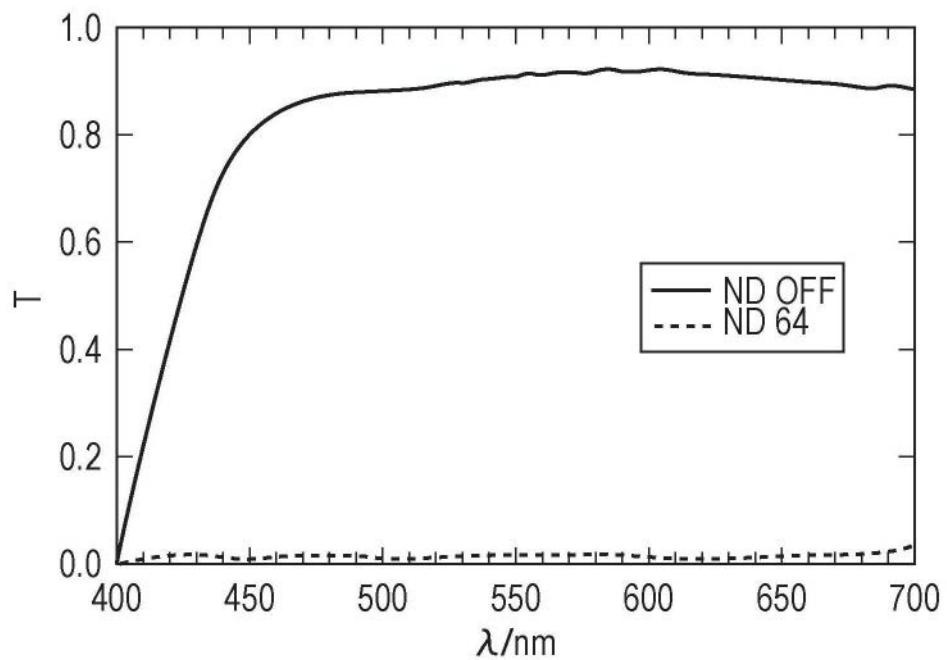


图11A

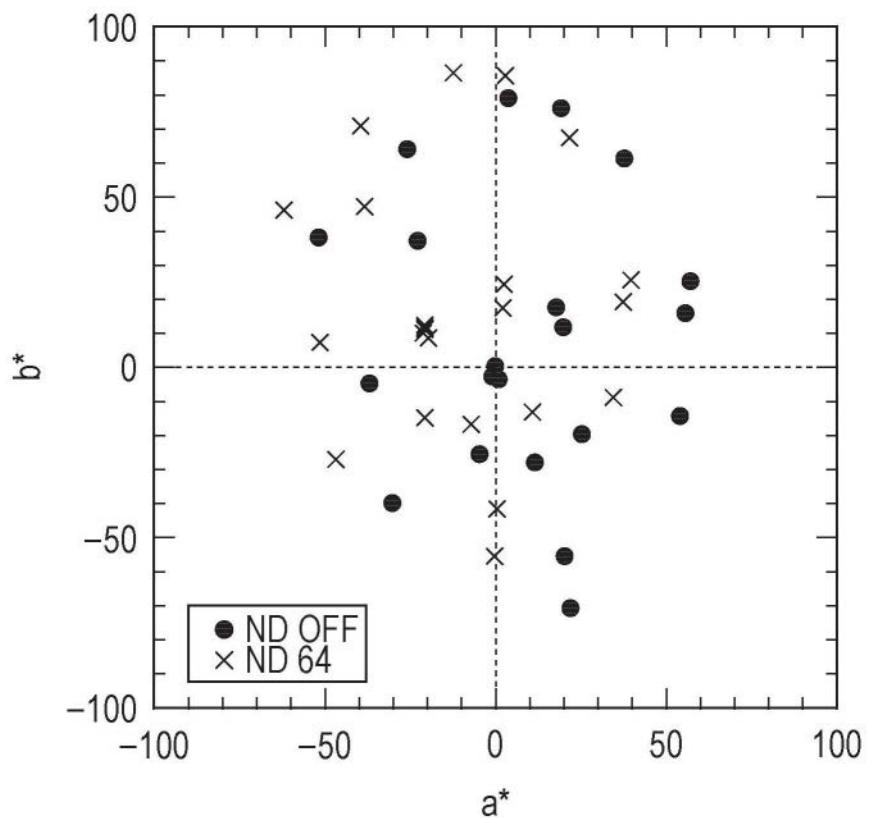


图11B

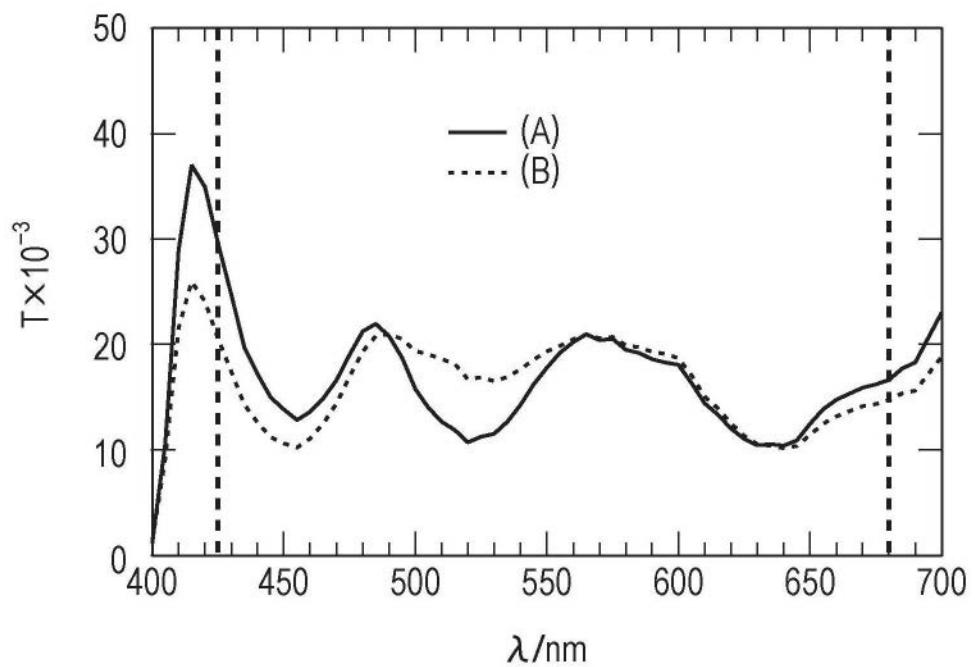


图12

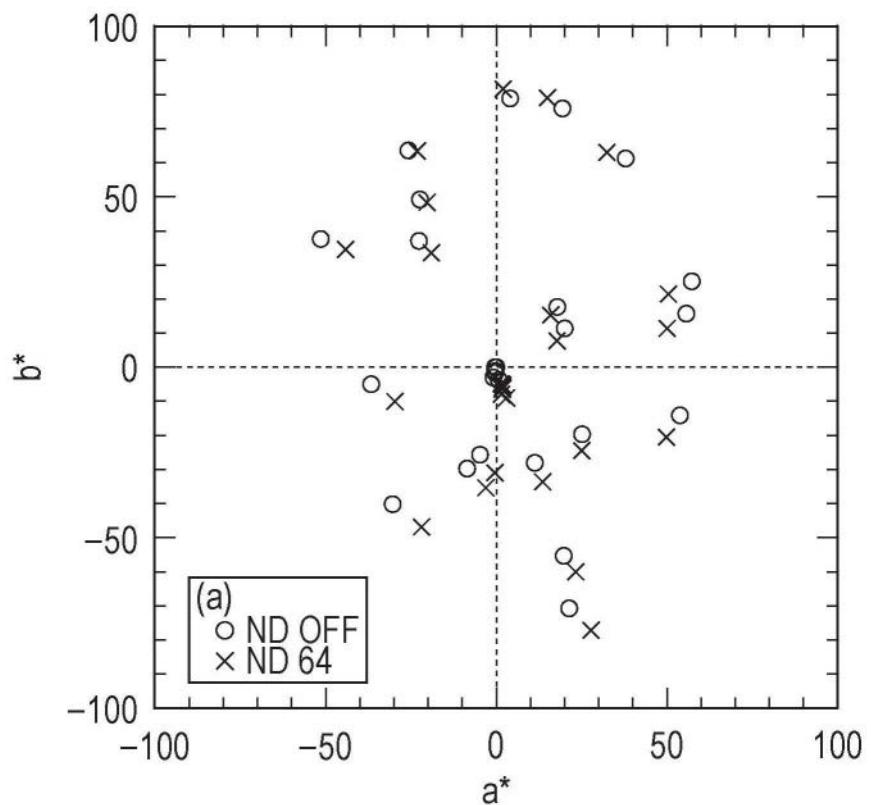


图13A

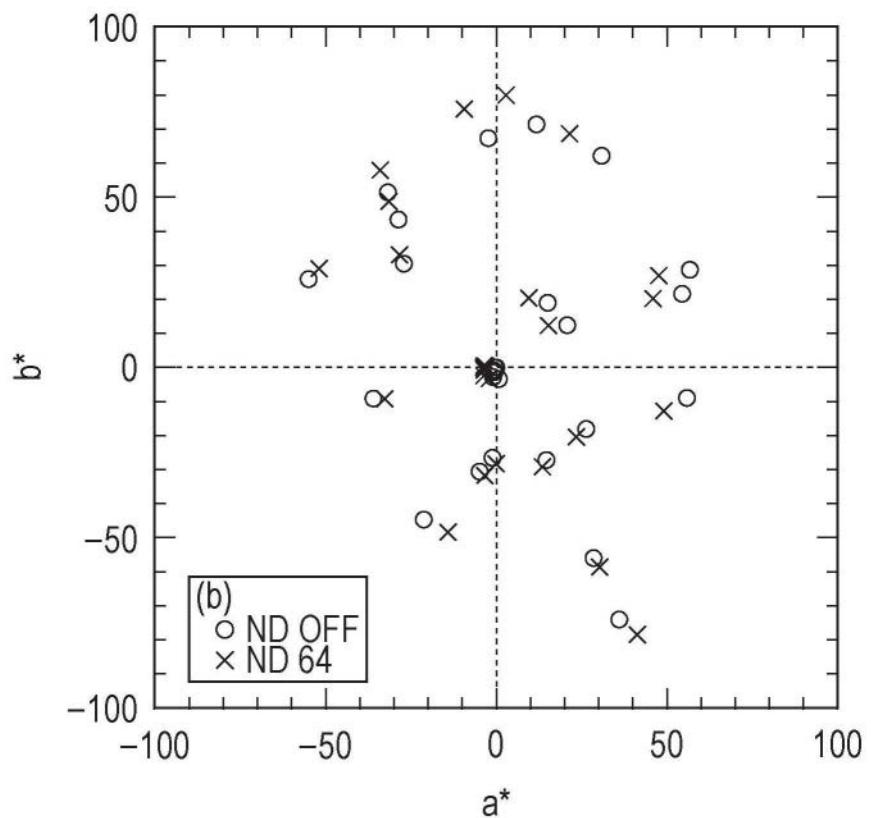


图13B

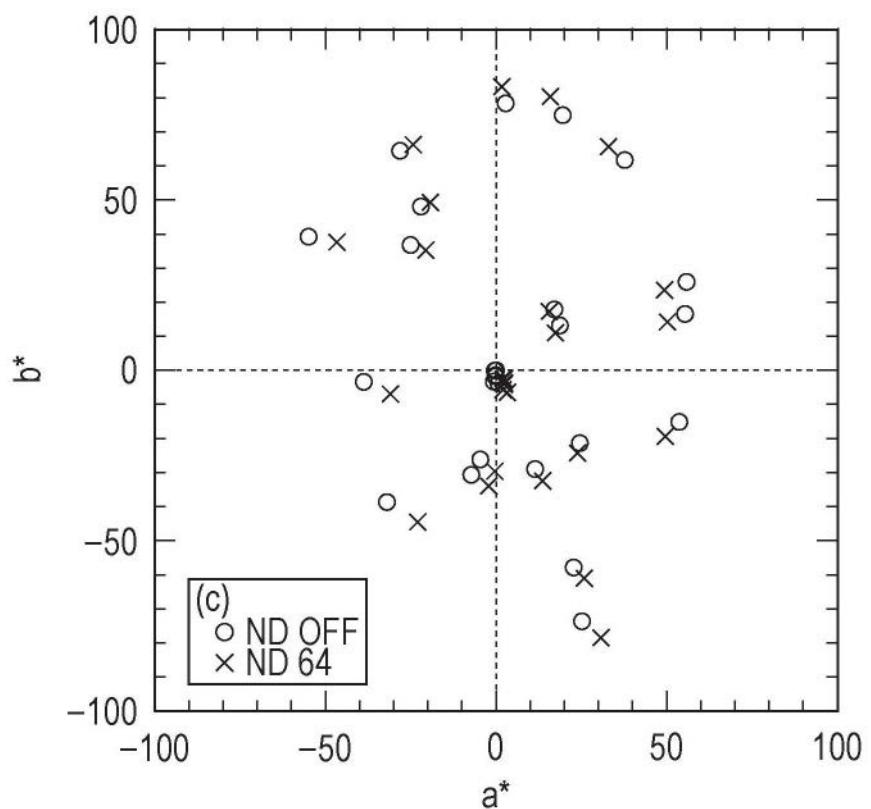


图13C

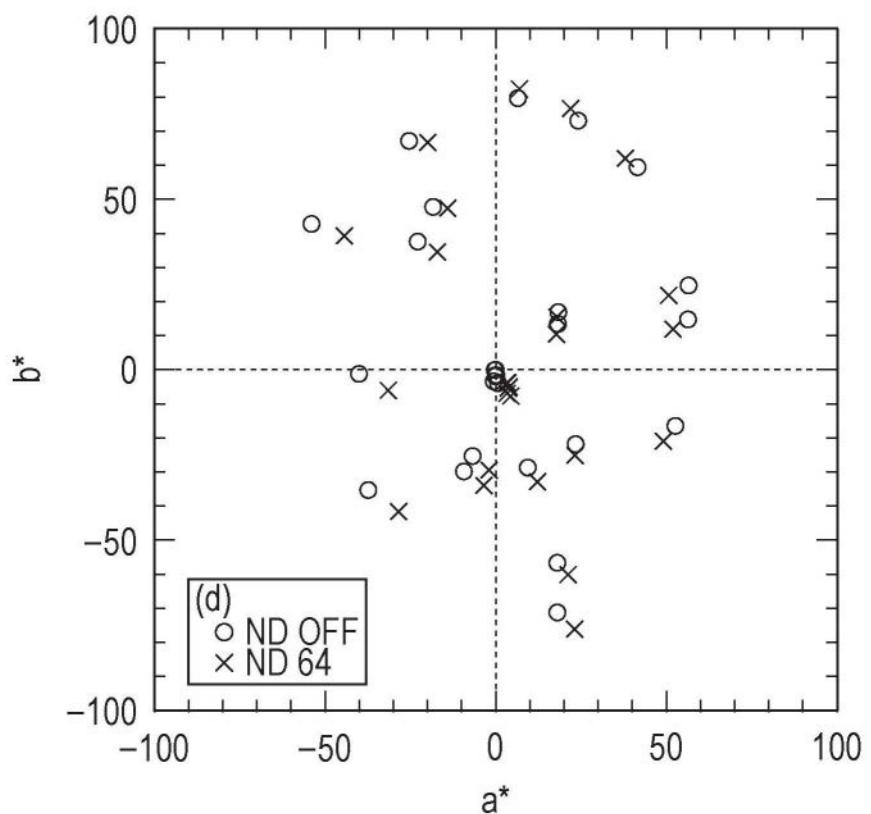


图13D

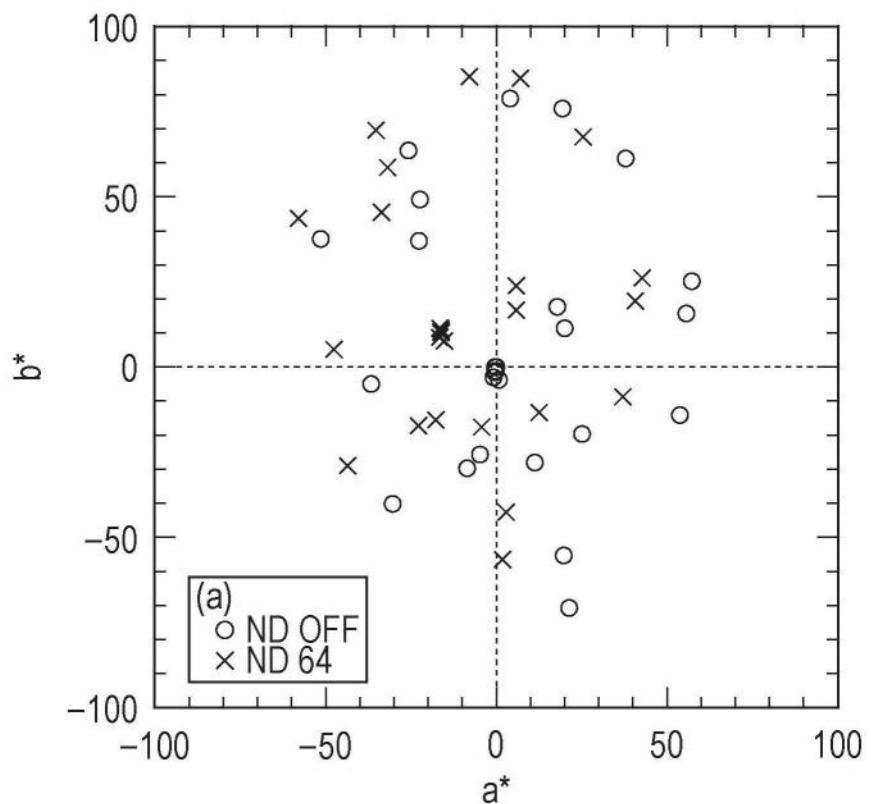


图14A

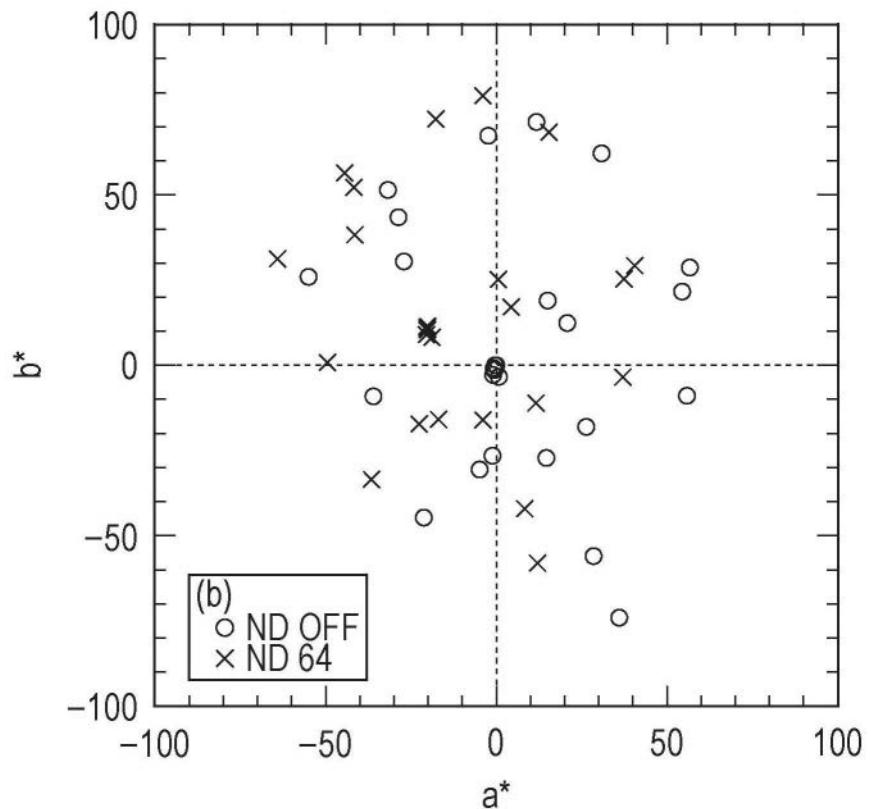


图14B

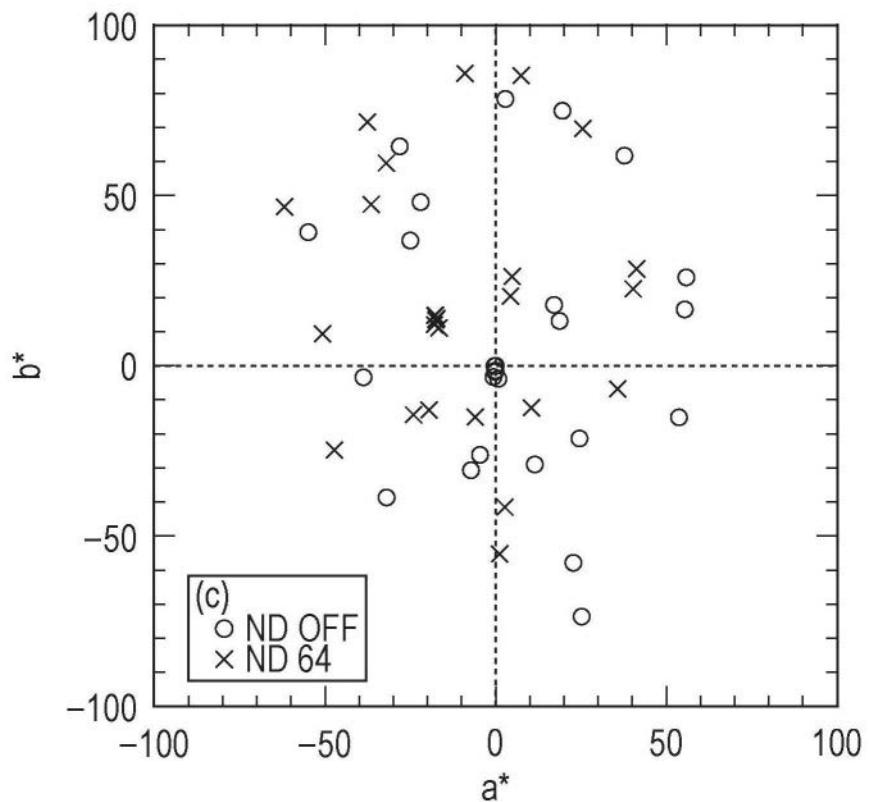


图14C

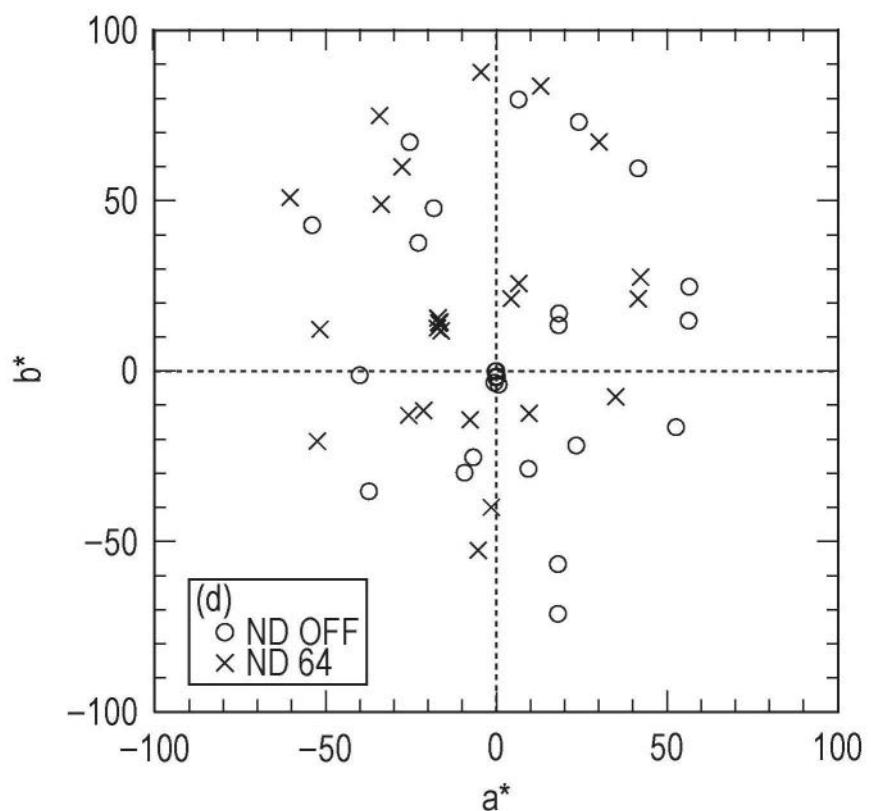


图14D