

(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2018-132635

(P2018-132635A)

(43) 公開日 平成30年8月23日(2018.8.23)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**G02F 1/15 (2006.01)** G02F 1/15 503 2K101  
 G02F 1/15 505

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-25943 (P2017-25943)  
 (22) 出願日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(71) 出願人 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100090527  
 弁理士 館野 千恵子  
 (72) 発明者 金 碩燦  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 八代 徹  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 ▲柳▼沼 秀和  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

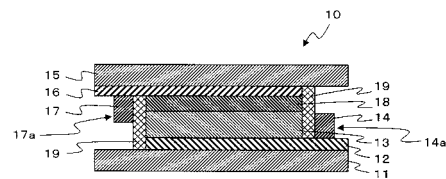
(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック装置及びエレクトロクロミック装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 取り出し電極の劣化を抑制し、良好な電気接続と安定的な発消色が可能なエレクトロクロミック装置を提供する。

【解決手段】 第1の基板11と、第1の電極層12と、エレクトロクロミック層13と、電解質層18と、第2の基板15と、第2の電極層16と、第1の電極層12と接し、かつ、第2の電極層16と接しないように形成されるとともに、エレクトロクロミック層13が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第1の取り出し電極層14と、第2の電極層16と接し、かつ、第1の電極層12と接しないように形成されるとともに、電解質層18が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第2の取り出し電極層17と、第1の取り出し電極層14と電解質層18の間、及び、第2の取り出し電極層17と電解質層18の間に設けられた電気絶縁性の隔壁19と、を有することを特徴とする。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第 1 の基板と、  
前記第 1 の基板上に形成された第 1 の電極層と、  
前記第 1 の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、  
前記エレクトロクロミック層上に形成された電解質層と、  
前記第 1 の基板と対向する第 2 の基板と、  
前記第 2 の基板側に前記第 1 の電極層と対向するように形成された第 2 の電極層と、  
前記第 1 の電極層と接し、かつ、前記第 2 の電極層と接しないように形成されるとともに、前記エレクトロクロミック層が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第 1 の取り出し電極層と、  
前記第 2 の電極層と接し、かつ、前記第 1 の電極層と接しないように形成されるとともに、前記電解質層が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第 2 の取り出し電極層と、  
前記第 1 の取り出し電極層と前記電解質層の間、及び、前記第 2 の取り出し電極層と前記電解質層の間に設けられた電気絶縁性の隔壁と、  
を有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】**

前記第 1 の基板又は第 2 の基板側に凸となる曲面形状を有し、凸となった基板とは反対側の基板に光学レンズが配置されてい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】**

前記第 1 の取り出し電極層及び第 2 の取り出し電極層の端面は、外部回路に電氣的に接続されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエレクトロクロミック装置。

**【請求項 4】**

前記第 1 の取り出し電極層は前記第 2 の基板と接してい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装置。

**【請求項 5】**

前記第 2 の取り出し電極層は前記第 1 の基板と接していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエレクトロクロミック装置。

**【請求項 6】**

前記エレクトロクロミック装置に対する前記隔壁の剥離強度は、前記エレクトロクロミック装置に対する前記電解質層の剥離強度よりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエレクトロクロミック装置。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエレクトロクロミック装置の製造方法であって、  
前記第 1 の基板上に前記第 1 の電極層を形成する工程と、  
前記第 1 の電極層上に前記エレクトロクロミック層を形成する工程と、  
前記第 1 の電極層上に前記第 1 の取り出し電極層を形成する工程と、  
前記第 2 の基板上に前記第 2 の電極層を形成する工程と、  
前記第 2 の電極層上に前記第 2 の取り出し電極層を形成する工程と、  
前記エレクトロクロミック層、前記第 1 の取り出し電極層及び前記第 2 の取り出し電極層が形成される箇所に穴をあけたシート状の樹脂からなる前記隔壁を形成する工程と、  
前記シート状の隔壁を前記第 1 の基板に貼り付ける工程と、  
前記エレクトロクロミック層上に前記電解質層を形成する工程と、  
前記第 1 の基板と前記第 2 の基板を貼り合わせる工程と、  
を有することを特徴とするエレクトロクロミック装置の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は、エレクトロクロミック装置及びエレクトロクロミック装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電圧を印加することで、可逆的に酸化還元反応が起こり、可逆的に色が変化する現象をエレクトロクロミズムという。前記エレクトロクロミズムを利用した装置がエレクトロクロミック装置である。前記エレクトロクロミック装置は、前記エレクトロクロミズムの特徴に由来する応用が実現できるとして、今日まで多くの研究がなされている。

## 【0003】

前記エレクトロクロミック装置に用いられるエレクトロクロミック材料としては、有機材料と無機材料がある。前記有機材料は、その分子構造により様々な色彩発色が可能であることから、カラー表示装置として有望である。一方、前記無機材料は、色彩の制御に課題があるが、この特徴を利用し、色彩度が低いことが利点となるアプリケーションとして調光ガラスやNDフィルタへの実用化が検討されている。

## 【0004】

また、ヘルスケア用途への応用技術の一つとして調光メガネがある。調光メガネでは、レンズ表面又は中にエレクトロクロミック装置を設置することで、電気信号によりレンズの透過率を制御することが可能となっている。ユーザーが自身の感覚や周囲の環境に応じて、自由に透過率を制御できるというメリットがあるとして活発に開発が行われている。

## 【0005】

エレクトロクロミック装置を実用化する上で、電源及び駆動回路との電氣的接続をいかに安定して確保するかが課題の一つとして挙げられる。電氣的接続を安定させるために、エレクトロクロミック装置と電源及び駆動回路との接続を低抵抗にすることが有効であり、そのためには、エレクトロクロミック装置の電極の一部に取り出し電極を用いることが有効である。

## 【0006】

しかしながら、エレクトロクロミズム現象では酸化還元のため、液体、固体、半固体の電解質が用いられ、電解質の影響で取り出し電極が腐食し、長期にわたって低抵抗な状態を保つことは難しい。また、エレクトロクロミック装置と電源及び駆動回路との接続部の機械的な強度自体にも課題がある。これにより安定的な発消色に影響が生じてしまう。

## 【0007】

これに対して例えば以下の技術が提案されている。

特許文献1では、エレクトロクロミック素子の端面に露出させている電極取り出し端子に、エレクトロクロミック素子の周縁を保持する導電性のリムを圧着させることにより、前記リムを介して前記エレクトロクロミック素子と電源とを電氣的に接続したエレクトロクロミック装置が提案されている。

また、特許文献2では、電極パッドとリムとの間に、異方導電性ゴムを挟持させて、エレクトロクロミック素子と電源とを電氣的に接続したエレクトロクロミック装置が提案されている。

## 【0008】

しかしながら、特許文献1の方法では、特許文献2で指摘されているように、リムを閉め込むねじが緩むと導通不良が発生するという問題があった。また、特許文献2の方法では、レンズ側の電極パターンが非常に細いことに起因して生じる電気接触の不良を解消するためにレンズ部電極パッドを形成しているが、電極パターンの間隔や位置に制限があり、レンズ部電極パッドの形成に制限が生じてしまう。これにより、レンズ部電極パッドの形状が小さくなったり、厚みが非常に薄くなったりしてしまふことから、導電性ゴムとの接触面積が小さくなることもあり、安定した導通に問題が生じることがある。このため、安定した導通を確保できる技術が求められている。

## 【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、取り出し電極の劣化を抑制し、良好な電気接続と安定的な発消色が可能な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】

上記課題を解決するために、本発明のエレクトロクロミック装置は、第1の基板と、前記第1の基板上に形成された第1の電極層と、前記第1の電極層上に形成されたエレクトロクロミック層と、前記エレクトロクロミック層上に形成された電解質層と、前記第1の基板と対向する第2の基板と、前記第2の基板側に前記第1の電極層と対向するように形成された第2の電極層と、前記第1の電極層と接し、かつ、前記第2の電極層と接しないように形成されるとともに、前記エレクトロクロミック層が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第1の取り出し電極層と、前記第2の電極層と接し、かつ、前記第1の電極層と接しないように形成されるとともに、前記電解質層が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第2の取り出し電極層と、前記第1の取り出し電極層と前記電解質層の間、及び、前記第2の取り出し電極層と前記電解質層の間に設けられた電気絶縁性の隔壁と、を有することを特徴とする。

10

## 【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、取り出し電極の劣化を抑制し、良好な電気接続と安定的な発消色が可能なエレクトロクロミック装置を提供することができる。

20

## 【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係るエレクトロクロミック装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に係るエレクトロクロミック装置の分解図の一例を示す概略図である。

【図3】本発明に係るエレクトロクロミック装置の他の例を示す概略図である。

【図4】本発明に係るエレクトロクロミック装置の製造方法の一例及び加工の一例を示す概略図である。

【図5】本発明に係るエレクトロクロミック装置の加工の一例における作製途中の一時点を示す図である。

30

【図6】本発明に係るエレクトロクロミック装置の他の例を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に係るエレクトロクロミック装置及びエレクトロクロミック装置の製造方法について図面を参照しながら説明する。なお、本発明は以下に示す実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、修正、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

【0014】

(第1の実施形態)

40

図1に本発明の第1の実施形態に係るエレクトロクロミック装置の概略断面図を示す。

本実施形態のエレクトロクロミック装置は、第1の基板11と、第1の基板11上に形成された第1の電極層12と、第1の電極層12上に形成されたエレクトロクロミック層13と、エレクトロクロミック層13上に形成された電解質層18と、第1の基板11と対向する第2の基板15と、第2の基板15側に第1の電極層12と対向するように形成された第2の電極層16と、第1の電極層12と接し、かつ、第2の電極層16と接しないように形成されるとともに、エレクトロクロミック層13が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第1の取り出し電極層14と、第2の電極層16と接し、かつ、第1の電極層12と接しないように形成されるとともに、電解質層18が形成されていない領域の少なくとも一部に形成された第2の取り出し電極層17と、第1の取り出し電

50

極層 14 と電解質層 18 の間、及び、第 2 の取り出し電極層 17 と電解質層 18 の間に設けられた電気絶縁性の隔壁 19 と、を有する。

【0015】

本実施形態では、電解質層と取り出し電極層との間に電気絶縁性の隔壁が設けられているため、取り出し電極が電解質の影響を受けることを防ぐことができる。このように、化学的耐久性の観点から電氣的な接続の耐久性を向上させることができ、取り出し電極の劣化を抑制し、安定的な発消色が可能となる。

【0016】

また、取り出し電極層を用いることで、外部回路と接続される電極部の面積を大きくすることができ、電氣的に低抵抗に接続させることができるため、良好な電気接続と安定的な発消色が可能となる。このように、電氣的に低抵抗に接続することができるため、機械的耐久性の観点から電氣的な接続の耐久性を向上させることができ、取り出し電極の劣化を抑制することができる。

10

【0017】

本実施形態のエレクトロクロミック装置は、更に必要に応じてその他の層を有していてもよい。その他の層としては、例えば、保護層、劣化防止層、バリア層、剥離防止層、クッション層、逆反応層、補助電極層、平坦化層、屈折率調整層などが挙げられる。

【0018】

また、図 2 に本実施形態に係るエレクトロクロミック装置の分解図の一例を示す。図 2 では隔壁 19 がシート状に加工された樹脂である場合の例が示されている。なお、図 2 に示されるエレクトロクロミック装置は更に所望の形状に加工してもよい。

20

【0019】

また、本実施形態のエレクトロクロミック装置の製造方法は、第 1 の基板 11 上に第 1 の電極層 12 を形成する工程と、第 1 の電極層 12 上にエレクトロクロミック層 13 を形成する工程と、第 1 の電極層 12 上に第 1 の取り出し電極層 14 を形成する工程と、第 2 の基板 15 上に第 2 の電極層 16 を形成する工程と、第 2 の電極層 16 上に第 2 の取り出し電極層 17 を形成する工程と、エレクトロクロミック層 13、第 1 の取り出し電極層 14 及び第 2 の取り出し電極層 17 が形成される箇所に穴をあけたシート状の樹脂からなる隔壁 19 を形成する工程と、前記シート状の隔壁 19 を第 1 の基板 11 に貼り付ける工程と、エレクトロクロミック層 13 上に電解質層 18 を形成する工程と、第 1 の基板 11 と第 2 の基板 15 を貼り合わせる工程と、を有する。

30

【0020】

< 基板 >

第 1 の基板 11、第 2 の基板 15 としては、周知の熱成型可能な樹脂材料をそのまま用いることができる。例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂基板を用いてもよい。

【0021】

< 第 1 及び第 2 の電極層 >

第 1 の電極層 12 及び第 2 の電極層 16 の材料としては、透明かつ導電性を有する材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、スズをドーブした酸化インジウム（以下、ITO）、フッ素をドーブした酸化スズ（以下、FTO）、アンチモンをドーブした酸化スズ（以下、ATO）などが挙げられる。これらの中でも、真空成膜により形成されたインジウム酸化物（以下、In 酸化物という）、スズ酸化物（以下、Sn 酸化物という）、及び亜鉛酸化物（以下、Zn 酸化物という）のいずれか 1 つを含む無機材料であることが好ましい。

40

【0022】

前記 In 酸化物、Sn 酸化物、及び Zn 酸化物は、スパッタ法により、容易に成膜が可能な材料であると共に、良好な透明性と電気伝導度が得られる材料である。これらの中でも、InSnO、GaZnO、SnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO が特に好ましい。

50

更には、透明性を有する銀、金、カーボンナノチューブ、金属酸化物等のネットワーク電極やこれらの複合層も有用である。

【0023】

なお、「電極層」と表記した場合、第1の電極層と第2の電極層とを区別するものではなく、両者のうちのどちらか一方又は両方を示す。

【0024】

前記電極層の厚みは、特に制限はなく、エレクトロクロミックの酸化還元反応に必要な電気抵抗値が得られるように調整され、例えばITOを用いた場合には、50nm~500nmが好ましい。

【0025】

<エレクトロクロミック層>

エレクトロクロミック層13は、エレクトロクロミック材料を含み、更に必要に応じてその他の成分を含んでいる。

前記エレクトロクロミック材料としては、無機エレクトロクロミック化合物及び有機エレクトロクロミック化合物のいずれを用いても構わない。また、エレクトロクロミズムを示すことで知られる導電性高分子も用いることができる。

【0026】

前記無機エレクトロクロミック化合物としては、例えば、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化イリジウム、酸化チタンなどが挙げられる。

【0027】

前記有機エレクトロクロミック化合物としては、例えば、ピオロゲン、希土類フタロシアニン、スチリルなどが挙げられる。

【0028】

前記導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、又はそれらの誘導体などが挙げられる。

【0029】

前記エレクトロクロミック層13としては、導電性又は半導体性微粒子に有機エレクトロクロミック化合物を担持した構造を用いることが好ましい。

具体的には、電極表面に粒径5nm~50nm程度の微粒子を焼結し、前記微粒子の表面にホスホン酸やカルボキシル基、シラノール基等の極性基を有する有機エレクトロクロミック化合物を吸着した構造である。

前記構造は、微粒子の大きな表面効果を利用して、効率よく有機エレクトロクロミック化合物に電子が注入されるため、従来のエレクトロクロミック表示素子と比較して高速応答する。

【0030】

更に、微粒子を用いることで表示層として透明な膜を形成することができるため、エレクトロクロミック色素の高い発色濃度を得ることができる。

なお、複数種類の有機エレクトロクロミック化合物を導電性又は半導体性微粒子に担持することもできる。

【0031】

前記エレクトロクロミック材料としては、具体的には、ポリマー系、色素系のエレクトロクロミック化合物として、アゾベンゼン系、アントラキノン系、ジアリールエテン系、ジヒドロプレン系、ジピリジン系、スチリル系、スチリルスピロピラン系、スピロオキサジン系、スピロチオピラン系、チオインジゴ系、テトラチアフルバレン系、テレフタル酸系、トリフェニルメタン系、トリフェニルアミン系、ナフトピラン系、ピオロゲン系、ピラゾリン系、フェナジン系、フェニレンジアミン系、フェノキサジン系、フェノチアジン系、フタロシアニン系、フルオラン系、フルギド系、ベンゾピラン系、メタロセン系等の低分子系有機エレクトロクロミック化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

これらの中でも、発消色電位が低く、良好な色値を示す点から、ピオロゲン系化合物又

10

20

30

40

50

はジピリジン系化合物が好ましい。

【0032】

前記ピオロゲン系化合物としては、例えば、特許第3955641号公報、特開2007-171781号公報に記載の化合物などが挙げられる。

【0033】

前記ジピリジン系化合物としては、例えば、特開2007-171781号公報、特開2008-116718号公報に記載の化合物などが挙げられる。

これらの中でも、良好な発色の色値を示す点から、下記一般式1で表されるジピリジン系化合物が好ましい。

【0034】

前記ピオロゲン系化合物としては、例えば、特許第3955641号公報、特開2007-171781号公報に記載の化合物などが挙げられる。

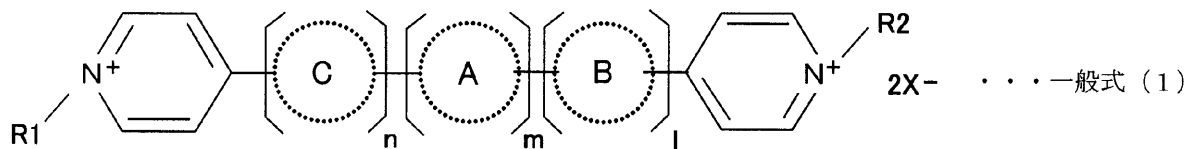
【0035】

前記ジピリジン系化合物としては、例えば、特開2007-171781号公報、特開2008-116718号公報に記載の化合物などが挙げられる。

これらの中でも、良好な発色の色値を示す点から、下記一般式(1)で表されるジピリジン系化合物が好ましい。

【0036】

【化1】



【0037】

ただし、前記一般式1中、R1及びR2は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、又はアシル基を表し、R1及びR2の少なくとも一方は、COOH、PO(OH)2、及びSi(OC<sub>k</sub>H<sub>2k+1</sub>)<sub>3</sub>(ただし、kは、1から20)から選ばれる置換基を有する。

Xは1価のアニオンを表し、例えば、カチオン部と安定に対を成すものであれば特に限定されるものではないが、Brイオン(Br<sup>-</sup>)、Clイオン(Cl<sup>-</sup>)、ClO<sub>4</sub>イオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、PF<sub>6</sub>イオン(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、BF<sub>4</sub>イオン(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。

n、m、及びlは、0、1又は2を表す。

A、B、及びCは、それぞれ独立に置換基を有してもよい炭素数1~20のアルキル基、アシル基、又は複素環基を表す。

【0038】

金属錯体系、金属酸化物系のエレクトロクロミック化合物としては、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化インジウム、酸化イリジウム、酸化ニッケル、プルシアンブルー等の無機系エレクトロクロミック化合物が用いられる。

【0039】

導電性又は半導体性微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、金属酸化物が好ましい。

【0040】

前記金属酸化物の材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、酸化カルシウム、フェライト、酸化ハフニウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、アルミノケイ酸、リン酸カルシウム、アルミノシリケート等を主成分とする金属酸化物が用いられる。これらは

、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0041】

電気伝導性等の電気的特性や光学的性質等の物理的特性を鑑みるに、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化インジウム、酸化タンゲステンから選ばれる1種又はそれらの混合物が用いられたとき、発消色の応答速度に優れた色表示が可能である。

とりわけ、酸化チタンが用いられたとき、より発消色の応答速度に優れた色表示が可能である。

【0042】

また、導電性又は半導体性微粒子の形状は、特に制限されるものではないが、エレクトロクロミック化合物を効率よく担持するために、単位体積当たりの表面積（以下、比表面積という）が大きい形状が用いられる。

10

【0043】

例えば、微粒子が、ナノ粒子の集合体であるときは、大きな比表面積を有するため、より効率的にエレクトロクロミック化合物が担持され、発消色の表示コントラスト比が優れる。

【0044】

前記エレクトロクロミック層13の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $5.0\ \mu\text{m}$ が好ましい。前記厚みが、 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であると、発色濃度が得にくくなることがあり、 $5.0\ \mu\text{m}$ を超えると、製造コストが増大すると共に、着色によって視認性が低下しやすいことがある。

20

前記エレクトロクロミック層13及び導電性又は半導体性微粒子層は真空製膜により形成することも可能であるが、生産性の点で粒子分散ペーストとして塗布形成することが好ましい。

【0045】

<電解質層>

電解質層18は固体電解質層であることが好ましいが、これに限られず、半固体状や液体状であってもよい。固体電解質層である場合、例えば光又は熱硬化樹脂中に電解質を保持した膜として形成される。

【0046】

電解質層18は、電解質層の層厚を制御する無機微粒子を混合していることが好ましい。このような電解質層は前記無機微粒子と硬化型樹脂、電解質を混合した溶液としてエレクトロクロミック層13上にコートした後、光又は熱で硬化した膜とすることが好ましいが、その他の手法でもよい。例えば、あらかじめ多孔質の無機微粒子層を形成した後、無機微粒子層に浸透するように、硬化型樹脂、電解質を混合した溶液としてコートした後、光又は熱で硬化した膜とすることもできる。更に、エレクトロクロミック層13が導電性又は半導体性ナノ粒子にエレクトロクロミック化合物が担持された層である場合は、エレクトロクロミック層13に浸透するように、硬化型樹脂、電解質を混合した溶液としてコートした後、光又は熱で硬化した膜とすることもできる。

30

【0047】

前記電解液としては、イオン液体等の液体電解質、又は固体電解質を溶媒に溶解した溶液が用いられる。

電解質の材料としては、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩、4級アンモニウム塩や酸類、アルカリ類の支持塩を用いることができる。具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{COO}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ などが挙げられる。

40

【0048】

前記溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-

50



メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、ポリエチレングリコール、アルコール類やそれらの混合溶媒等を用いることができる。

【0049】

前記硬化樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、エチレン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂などの一般的な材料を挙げることができるが、電解質との相溶性が高い材料が好ましい。このような構造としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエチレングリコールの誘導体が好ましい。また、前記硬化樹脂としては、光硬化可能な樹脂を用いることが好ましい。熱重合や、溶剤を蒸発させることにより薄膜化する方法に比べて、低温かつ短時間で素子を製造できるためである。

10

【0050】

特に好ましい組み合わせは、オキシエチレン鎖やオキシプロピレン鎖を含有するマトリックスポリマーとイオン液体との固溶体で構成されている電解質層である。この構成を用いることにより、硬度と高いイオン伝導度を両立しやすい。

【0051】

前記無機微粒子としては、多孔質層を形成して電解質と硬化樹脂を保持することができる材料であれば特に限定されるものではないが、エレクトロクロミック反応の安定性、視認性の点から、絶縁性、透明性、耐久性が高い材料が好ましい。具体的な材料としては、シリコン、アルミニウム、チタン、亜鉛、錫等の酸化物又は硫化物、あるいはそれらの混合物を挙げることができる。

20

【0052】

前記無機微粒子の大きさ(平均粒径)は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10nm~10μmが好ましく、10nm~100nmがより好ましい。

【0053】

<第1及び第2の取り出し電極層>

前記第1の取り出し電極層14及び第2の取り出し電極層17は、適宜変更することが可能であるが、例えばAu、Ag、Al、Sn、Zn、Zr、Ge、Pt、Pd、Ni、W、Pd、Cr、Mo、Rh等からなる群から選択される導電性材料を使用することができる。これらの材質を用いて、前記電極層に接触しかつレンズの一部領域、好ましくはレンズの光学指定領域外にパターンニング形成することで、前記電極層と外部回路との良好なコンタクト性、信頼性を得ることができる。

30

【0054】

なお、「取り出し電極層」と表記した場合、第1の取り出し電極層と第2の取り出し電極層とを区別するものではなく、両者のうちのどちらか一方又は両方を示す。

【0055】

前記取り出し電極層は、これらの導電性材料を真空製膜により形成することが可能である。また、これらの導電性材料を原料としたインクを用いて、塗布形成することも可能である。

40

【0056】

前記取り出し電極層の厚みは、適宜変更することが可能であるが、エレクトロクロミック装置における各層の積層方向(図の上下方向)については、1μm以上であることが好ましい。また、基板の面方向(図の左右方向)における前記取り出し電極層の幅は、50μm以上であることが好ましい。

【0057】

前記第1の取り出し電極層及び第2の取り出し電極層の端面(符号14a、17a)は、外部回路に電氣的に接続されることが好ましい。この場合、エレクトロクロミック装置の実装が容易になり、更に省スペースにすることができる。

【0058】

50

## &lt; 隔壁 &gt;

前記隔壁 19 は、前記取り出し電極層と前記電解質層 18 を隔てるようにして設けられる。特に電解質層 18 が液体、半固体の場合は、電解質層 18 を取り囲むように形成することで、エレクトロクロミック装置からの漏洩を防ぐことができる。

## 【 0059 】

前記隔壁 19 は、例えば、紫外線硬化性や熱硬化性の絶縁性樹脂等を塗布し、その後硬化させることにより形成できる。または、紫外線硬化性や熱硬化性の絶縁性樹脂等をシート状に形成したものをあらかじめパターンニングしておき、これを貼り付け、その後硬化させることにより形成することができる。あるいは感圧型接着剤をシート状に形成したものをあらかじめパターンニングしておき、これを貼り付けることにより形成することができる。

10

## 【 0060 】

本実施形態の隔壁 19 は、図 2 に示される形状に形成されたシート状の樹脂からなり、エレクトロクロミック層 13、第 1 の取り出し電極層 14 及び第 2 の取り出し電極層 17 が形成される箇所に穴をあけて形成される。

## 【 0061 】

なお、隔壁 19 が水分バリア性あるいは酸素バリア性を有していることが好ましいが、隔壁 19 とは別に樹脂バリア層を形成することもバリア性向上の点で有利となる。

## 【 0062 】

隔壁 19 の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、各層の積層方向（図の上下方向）については、第 1 の電極層と第 2 の電極層とのギャップ（間隔）と同じであることが好ましい。

20

## 【 0063 】

エレクトロクロミック装置に対する前記隔壁 19 の剥離強度は、前記エレクトロクロミック装置に対する前記電解質層 18 の剥離強度よりも大きいことが好ましい。この場合、隔壁 19 がエレクトロクロミック装置の密着力を補強することができ、耐久性により優れたエレクトロクロミック装置を得ることができる。

## 【 0064 】

ここでいう剥離強度は、エレクトロクロミック装置における各層の積層方向、すなわち、エレクトロクロミック装置の厚み方向における剥がれにくさを表す。隔壁 19 の場合は、電極層や基板に対する剥がれにくさを表し、電解質層 18 の場合は、第 2 の電極層 16 やエレクトロクロミック層 13 に対する剥がれにくさを表す。

30

## 【 0065 】

剥離強度の測定方法としては、JIS Z 0237 (2009)「粘着テープ・粘着シート試験方法 10.粘着力」に記載のようにして測定できる。隔壁 19 の剥離強度と、電解質層 18 の剥離強度の数値を比較し、大きい方を剥離強度が大きいと判断する。なお、電解質層 18 が固体ではない場合は JIS Z 0237 (2009)「粘着テープ・粘着シート試験方法 14.傾斜式ボールタック」に記載のようにして剥離強度を比較する。

## 【 0066 】

40

## (第 2 の実施形態)

図 3 に本実施形態に係るエレクトロクロミック装置を示す。本実施形態に係るエレクトロクロミック装置は、前記第 1 の基板又は第 2 の基板側に凸となる曲面形状を有し、凸となった基板とは反対側の基板に曲面形状を有する光学レンズが配置されている。

なお、上記実施形態と共通する事項については説明を省略する。

## 【 0067 】

図 3 に示されるように、エレクトロクロミック装置 20 はエレクトロクロミック装置 10' の外側に光学レンズ 22 が配置されており、所望の曲面形状を有している。なお、エレクトロクロミック装置 10' は上述のエレクトロクロミック装置 10 に曲面形状を持たせたものである。

50

前記曲面形状は、曲率を有する曲面で構成された形状であり、適宜変更することが可能であるが、例えば、球状、円筒状、円錐状、各種三次元（3D）形状などが挙げられる。なお、前記曲面形状は、前記エレクトロクロミック装置の少なくとも一部であればよく、全部であっても構わない。

【0068】

<光学レンズ>

光学レンズ22の材料としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、アリルジグリコールカーボネート樹脂、ジアリルカーボネート樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ウレタン系樹脂、チオウレタン系樹脂、エピスルフィド系樹脂、メタクリレート系樹脂、シクロオレフィン系樹脂材料などの透明材料が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0069】

これらの透明樹脂を、一方の外側表面に接するようにして、溶融後再硬化させる、光又は熱を加えることにより硬化させる、光学透明粘着剤などで張り合わせる等により、光学レンズ22を接着形成することができる。ただし、光学レンズ22を接着形成する方法に関しては、これらの方法に限定されるものではない。例えば、インモールド射出成形、フィルム（シート）インサート射出成形、フィルム（シート）インサートキャスト成形、透明光学（光学透明）粘着/接着フィルムなどを用いて貼り合わせる等の工法が選択できる。

【0070】

硬化後の曲率半径を硬化収縮などによる変形を考慮しつつ設定することで、光学レンズ22の入射面の曲率及び/又は出射面の曲率を調整することにより、エレクトロクロミック装置に任意の度数を付与することが可能である。

20

【0071】

また、光学レンズ22を形成後、切削加工にて所望の曲面形状を形成することで、ユーザー固有の条件に合わせたレンズ加工（度数加工など）が可能になる。すなわち、製品形状ごとに金型や部材を準備することが不要となり、高精度な製品を多品種少量生産することが容易になる。

【0072】

<製造方法の一例>

本実施形態に係るエレクトロクロミック装置の製造方法の一例及び本実施形態に係るエレクトロクロミック装置の加工の一例について図4を用いて説明する。図4において、エレクトロクロミック装置10としては、例えば上記第1の実施形態により得られたものを用いる。上記エレクトロクロミック装置10を例えば熱成型し、光学レンズ22とシートインサートインジェクションにより合わせ、所望の加工線24を形成し、玉型加工する。

30

【0073】

このようにして得られたエレクトロクロミック装置は、側面部に第1の取り出し電極層14及び第2の取り出し電極層17が露出しており、これら取り出し電極層に対して例えば導電性ペーストを塗布し、駆動回路と接続するためのコンタクト部32を形成する。コンタクト部32は、図4の側面拡大図に示されるように側面部（端部）で露出しており、これを用いることで安定的に電氣的接続が可能になる。

40

なお、図4における加工線24を形成した場合の一例を図5に示す。

【0074】

（第3の実施形態）

図6に本実施形態に係るエレクトロクロミック装置の概略断面図を示す。

本実施形態に係るエレクトロクロミック装置は、第1の取り出し電極層14は第2の基板15と接しており、また、第2の取り出し電極層17は第1の基板11と接している。すなわち、本実施形態の取り出し電極層は対向する基板と接している。

なお、上記実施形態と共通する事項については説明を省略する。

【0075】

50

本実施形態では、取り出し電極層がエレクトロクロミック装置における積層方向に対して厚膜化されており、接続面積を大きくすることができるため、接触抵抗をより低下させることができ、接続の安定性を向上させることができる。

【0076】

図6に示される例では、第1の取り出し電極層14及び第2の取り出し電極層17が共に対向する基板に接しているが、これに限られるものではなく、第1の取り出し電極層14と第2の取り出し電極層17のどちらかが対向する基板に接していれば上記の効果が期待できる。

【0077】

なお、このように取り出し電極層を形成する方法としては、適宜変更することが可能であるが、例えば、金属粒子を含む導電性ペーストをディスペンス装置により塗布する方法等が挙げられる。

【実施例】

【0078】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0079】

(実施例1)

<第1の電極層、第1の取り出し電極層、エレクトロクロミック層の作製>

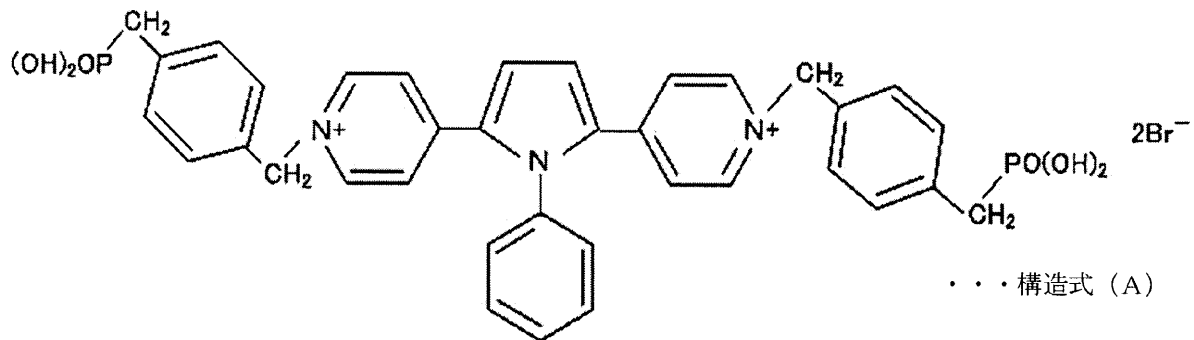
第1の基板11として最大長軸長さ75.5mm×最大短軸長さ54mm、厚み0.3mmの楕円ポリカーボネート基板を準備した。第1の基板11上に、ITO膜をスパッタ法により厚み約100nmに製膜して、第1の電極層12を形成した。その後、図2に示すパターンのシャドウマスクを用いて、Ag膜をスパッタ法により厚み約200nmに製膜して第1の取り出し電極層14を形成した。

次に、前記ITO膜の表面に酸化チタンナノ粒子分散液(昭和タイタニウム社製SP210、平均粒子径:20nm)をスピコート法により塗布し、120℃で15分間アニール処理を行うことによって、厚み約1.0μmの酸化チタン粒子膜からなるナノ構造半導体材料を形成した。

続いて、下記構造式(A)で表されるエレクトロクロミック化合物を1.5質量%含む2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法により塗布した後、120℃で10分間アニール処理を行うことにより、前記酸化チタン粒子膜に担持(吸着)させて、エレクトロクロミック層13を形成した。

【0080】

【化2】



【0081】

次に、前記エレクトロクロミック層13上に、平均一次粒径20nmのSiO<sub>2</sub>微粒子分散液(シリカ固形分濃度24.8質量%、ポリビニルアルコール1.2質量%、及び水7.4質量%)をスピコートし、厚み2μmの絶縁性無機微粒子層を形成した。

【0082】

10

20

30

40

50

< 第 2 の電極層、第 2 の取り出し電極層の作製 >

第 2 の基板 1 5 として前記第 1 の基板 1 1 と同形状及び同厚みのポリカーボネート基板を準備した。第 2 の基板 1 5 上に、ITO 膜をスパッタ法により厚み約 1 0 0 nm に製膜して、第 2 の電極層 1 6 を形成した。その後、図 2 に示すパターンのシャドウマスクを用いて、Ag 膜をスパッタ法により厚み約 2 0 0 nm に製膜して第 2 の取り出し電極層 1 7 を形成した。

【 0 0 8 3 】

< 隔壁の形成 >

次に、隔壁 1 9 として、光学透明粘着シート（日東電工社製 LA - 5 0 ）を図 2 に示す形状に加工した後、第 1 の電極層 1 2 及びエレクトロクロミック層 1 3 を形成した第 1 の基板 1 1 上にラミネート装置を用いて貼りつけた。

10

【 0 0 8 4 】

< 電解質層の形成及び貼り合わせ >

次に、前記第 1 の基板 1 1 上の絶縁性無機微粒子層の表面に、ポリエチレングリコールジアクリレート（日本化薬社製 PEG 4 0 0 DA ）と、光重合開始剤（BASF 社製 IRG 1 8 4 ）と、電解質（1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩）とを質量比（1 0 0 : 5 : 4 0 ）で混合した溶液をディスペンス装置により塗布し、第 2 の基板 1 5 と真空貼り合せ装置を用いて貼り合わせ、紫外線（UV）硬化させて電解質層 1 8 を形成した。

【 0 0 8 5 】

上記のようにして得られたエレクトロクロミック装置 1 0 は、図 1、図 2 に示されるような構成であった。

20

【 0 0 8 6 】

< 加工 >

次に、上記のようにして得られたエレクトロクロミック装置について、図 4 のようにして加工を行う。

まず、得られたエレクトロクロミック装置を曲率半径約 1 3 0 mm の凸金型と凹金型に 1 4 6 で加熱しながら挟み込み、熱成型することで曲面形状を有するエレクトロクロミック装置 1 0 ' を得た。なお、エレクトロクロミック装置 1 0 ' は第 2 の基板 1 5 側が凸になっている。

作製したエレクトロクロミック装置に接着する光学レンズの材料として、ポリカーボネート樹脂のユーピロン CLS 3 4 0 0 （三菱エンジニアリングプラスチックス社製）を用い、エレクトロクロミック装置 1 0 ' をモールド内にインサートし、射出成形によりレンズ形状に一体成形した（シートインサートインジェクション成形）。そして、加工線 2 4 を形成した後、エレクトロクロミック装置に接着して形成した光学レンズ部の表面を切削加工により加工することでエレクトロクロミック装置 3 0 を得た。

30

【 0 0 8 7 】

このように、得られたエレクトロクロミック装置 3 0 には曲面形状を持たせることができた。また、エレクトロクロミック装置と光学レンズを共に切削加工することで、メガネフレームに収まる大きさに玉型加工することができた。

【 0 0 8 8 】

40

次に、外部回路に接続するコンタクト部を作製する。上記の玉型加工したエレクトロクロミック装置では側面部に第 1 の取り出し電極層 1 4 及び第 2 の取り出し電極層 1 7 が露出しており、これら取り出し電極層に対して導電性ペースト（藤倉化成社製ドータイト XA - 9 1 0 ）を塗布し、駆動回路と接続した後、オープンで 1 0 0 、 2 時間の熱処理を行った。これによりコンタクト部 3 2 を形成した。

得られたコンタクト部 3 2 は、図 4 の側面拡大図に示されるように側面部（端部）で露出しており、安定的に電氣的接続が可能になるように加工することができた。

【 0 0 8 9 】

< 発消色駆動評価 >

上記のようにして得られたエレクトロクロミック装置 3 0 について、以下のようにして

50

発消色を確認した。

第1の電極層12と第2の電極層16との間に、-3.5Vの電圧を3秒間印加させたところ、エレクトロクロミック装置30が前記構造式(A)のエレクトロクロミック化合物に由来するマゼンタ色に安定的に発色することが確認できた。また、消色についても安定的に消色することが確認できた。

【0090】

(実施例2)

実施例1における隔壁19の作製について、Agフィラー入り導電性ペースト(藤倉化成社製ドータイトXA-910)をディスペンス装置により塗布し、図6に示されるように第1の取り出し電極層14及び第2の取り出し電極層17を形成した以外は実施例1と同様にしてエレクトロクロミック装置を作製した。

得られたエレクトロクロミック装置において、実施例1と同様に評価を行ったところ、前記構造式(A)のエレクトロクロミック化合物に由来するマゼンタ色に安定的に発色することが確認できた。また、消色についても安定的に消色することが確認できた。

【符号の説明】

【0091】

10、20、30、40 エレクトロクロミック装置

11 第1の基板

12 第1の電極層

13 エレクトロクロミック層

14 第1の取り出し電極層

15 第2の基板

16 第2の電極層

17 第2の取り出し電極層

18 電解質層

19 隔壁

22 光学レンズ

24 加工線

32 コンタクト部

【0092】

【特許文献1】実開平2-138720号公報

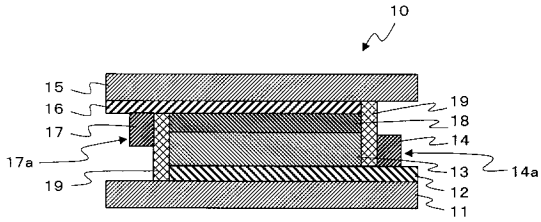
【特許文献2】特許第5511997号公報

10

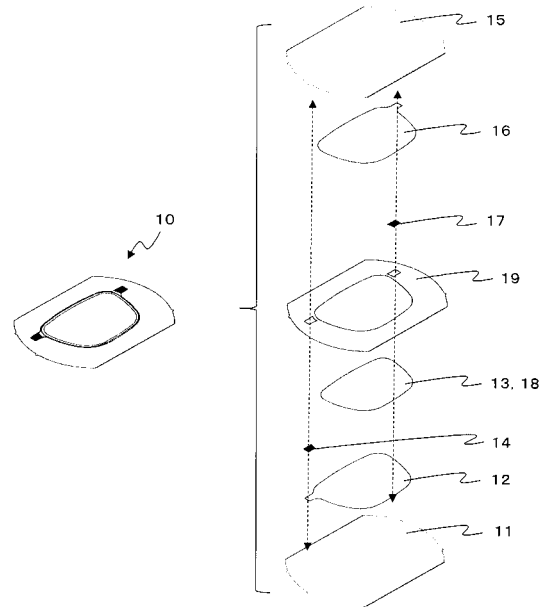
20

30

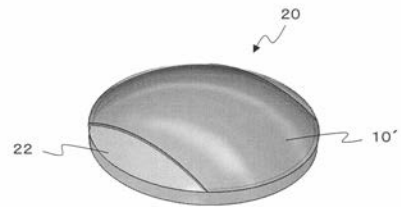
【 図 1 】



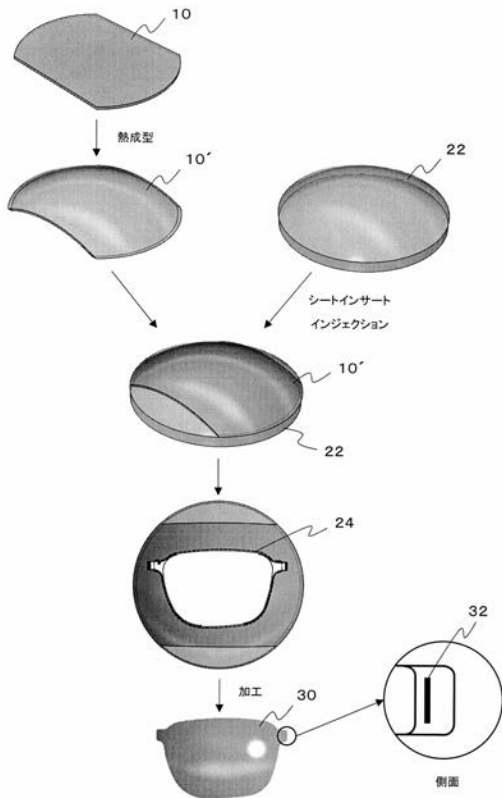
【 図 2 】



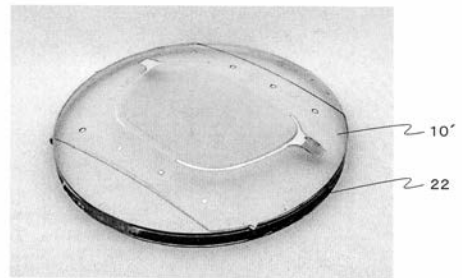
【 図 3 】



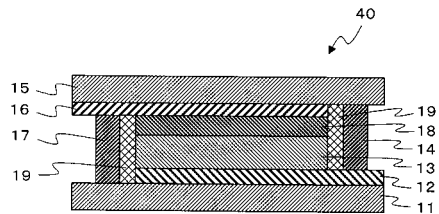
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 内城 禎久  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 竹内 弘司  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 高橋 泰裕  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 大島 淳  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB05 DB35 DC12 DC42 DC43 DC45 DC52 DC53  
DC54 DC55 EB42 EB47 EE01 EG27 EG52 EG56 EG62 EJ23  
EK04