

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6874389号
(P6874389)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月26日(2021.4.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 7 C 217/92	(2006.01)	C O 7 C 217/92	C S P
C O 7 D 209/86	(2006.01)	C O 7 D 209/86	
C O 7 D 307/77	(2006.01)	C O 7 D 307/77	
C O 7 D 307/91	(2006.01)	C O 7 D 307/91	
C O 7 D 333/76	(2006.01)	C O 7 D 333/76	

請求項の数 3 (全 80 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-12438 (P2017-12438)
(22) 出願日	平成29年1月26日(2017.1.26)
(65) 公開番号	特開2018-118933 (P2018-118933A)
(43) 公開日	平成30年8月2日(2018.8.2)
審査請求日	令和1年11月8日(2019.11.8)

(73) 特許権者	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	100107766 弁理士 伊東 忠重
(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(72) 発明者	後藤 大輔 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	匂坂 俊也 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化合物、エレクトロクロミック組成物およびエレクトロクロミック素子

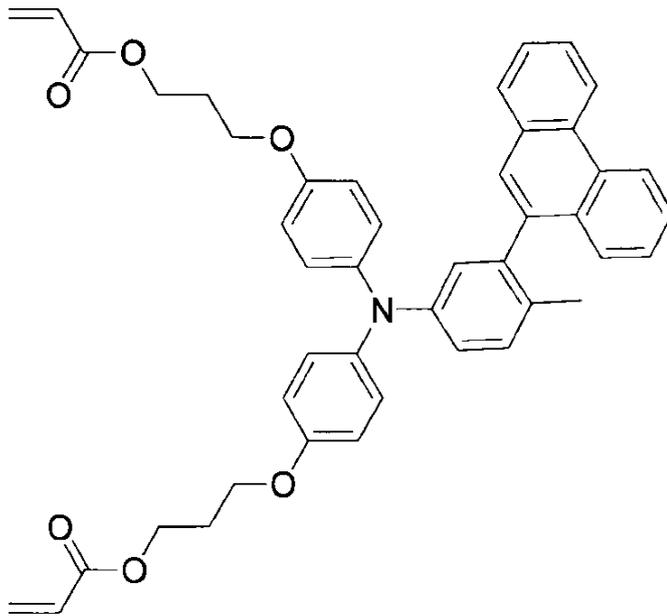
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の構造式で表される化合物のいずれかであることを特徴とするエレクトロクロミック化合物。

< 例示化合物 1 >

【化 1】

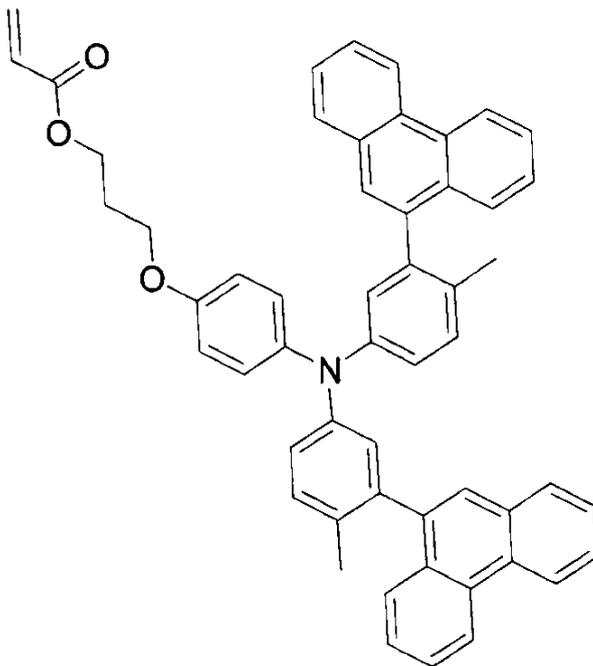


10

20

< 例示化合物 2 >

【化 2】

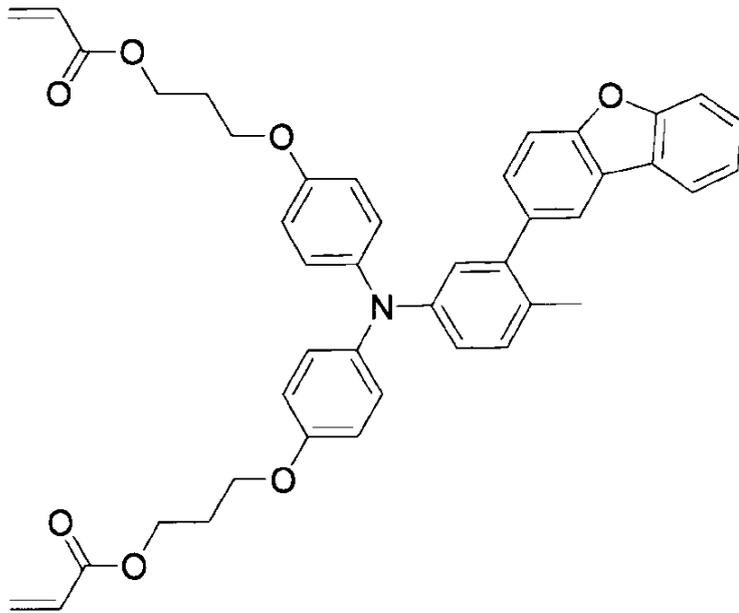


30

40

< 例示化合物 3 >

【化 3】

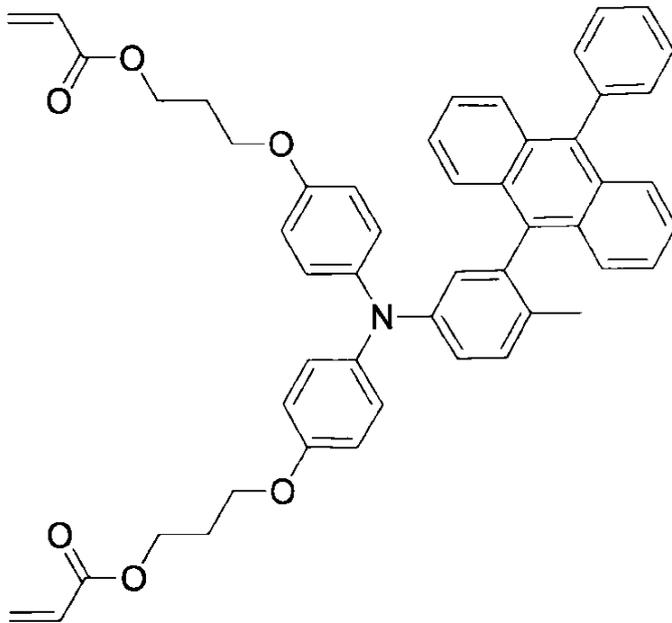


10

20

< 例示化合物 4 >

【化 4】

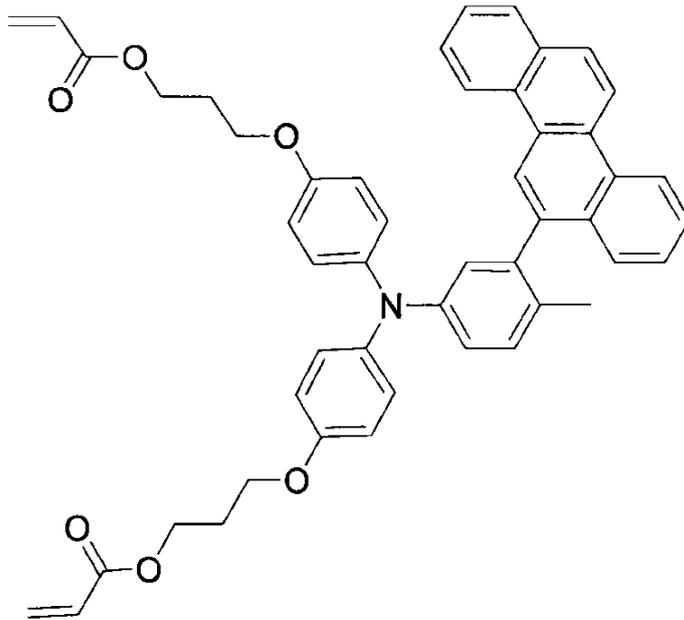


30

40

< 例示化合物 5 >

【化 5】

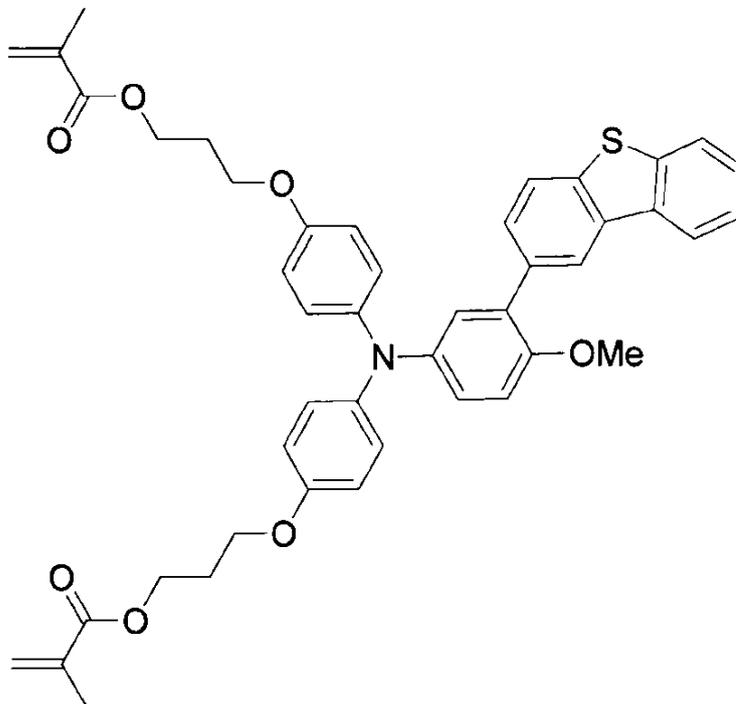


10

20

< 例示化合物 6 >

【化 6】



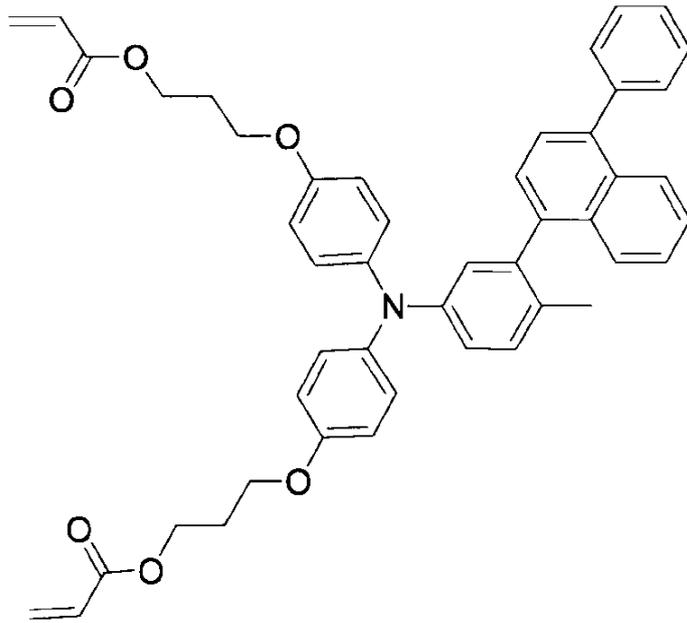
30

40

< 例示化合物 7 >

50

【化7】

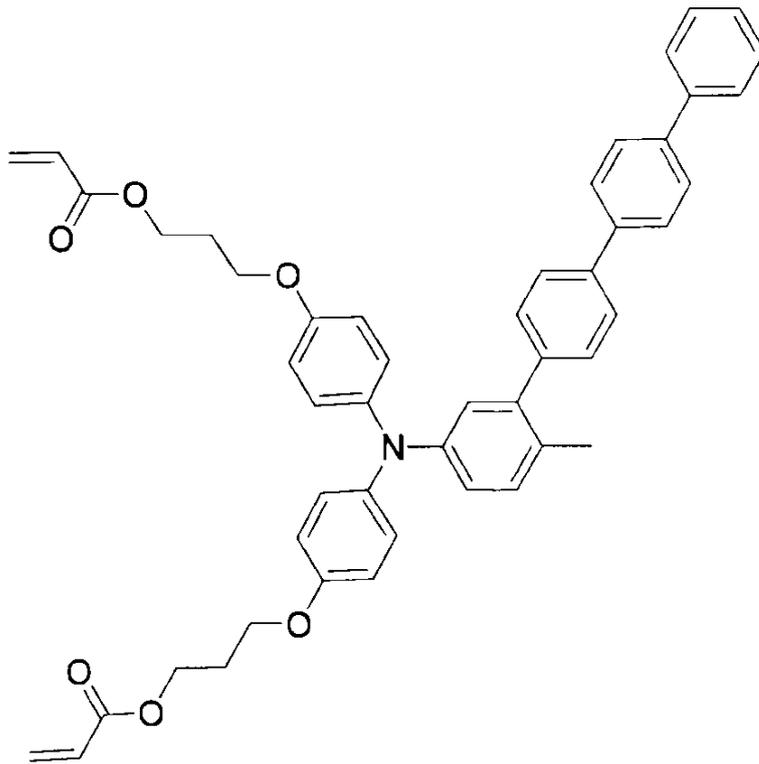


10

20

< 例示化合物 8 >

【化 8】

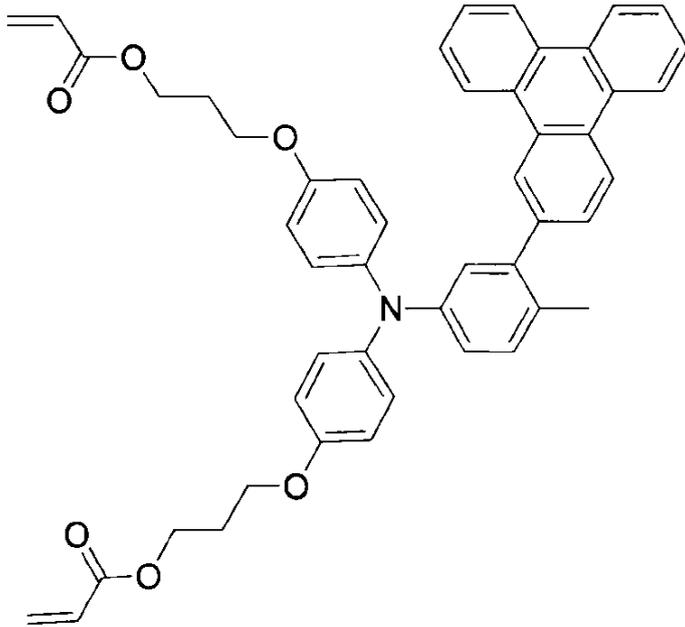


10

20

< 例示化合物 9 >

【化 9】

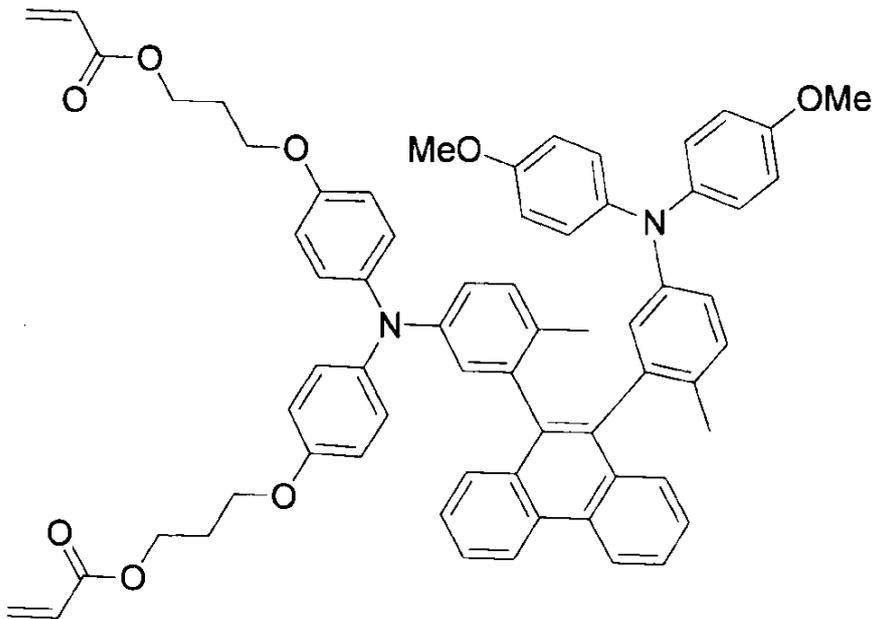


10

20

< 例示化合物 1 0 >

【化 1 0】

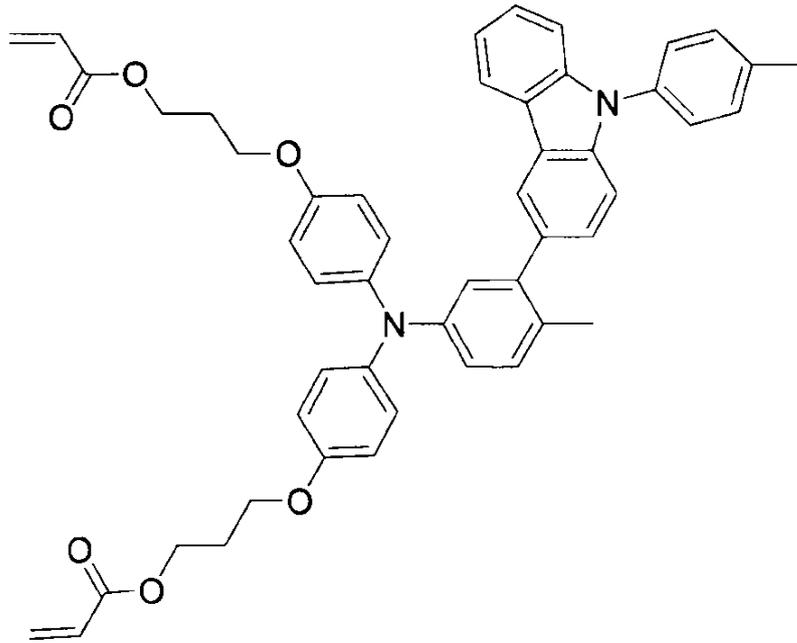


30

40

< 例示化合物 1 1 >

【化 1 1】

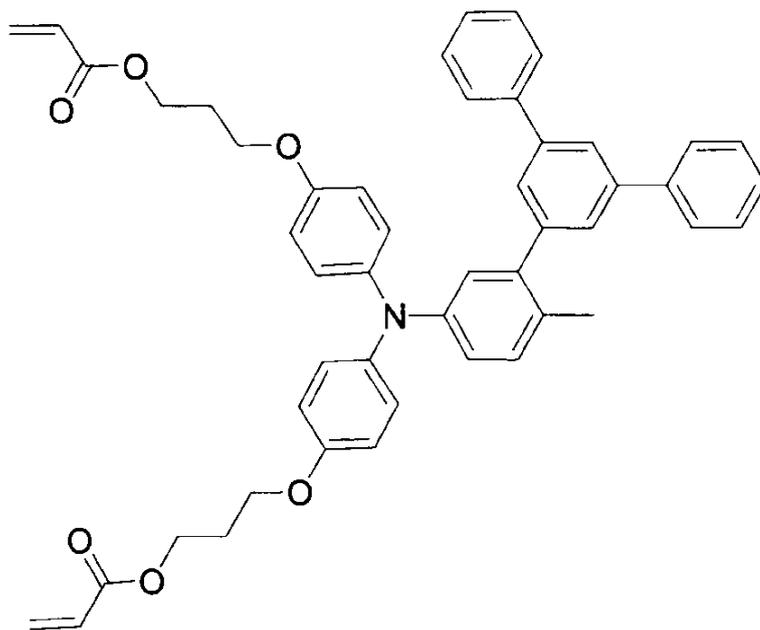


10

20

< 例示化合物 1 2 >

【化 1 2】

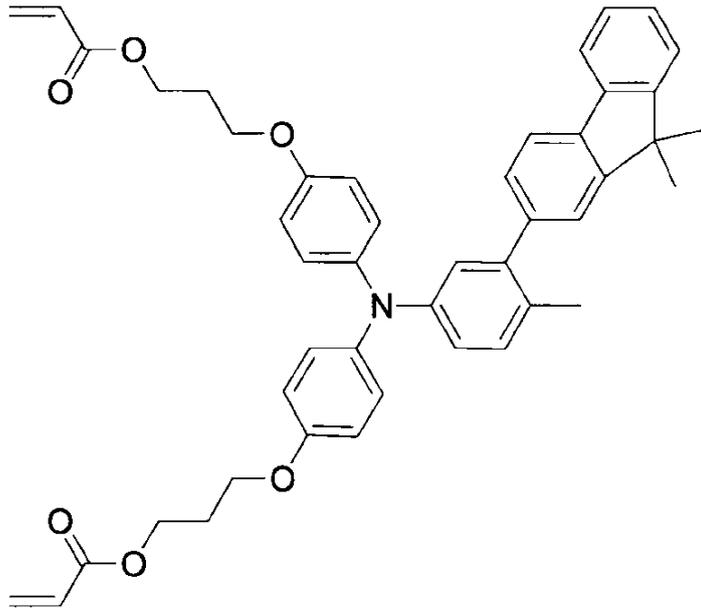


30

40

< 例示化合物 1 3 >

【化 1 3】

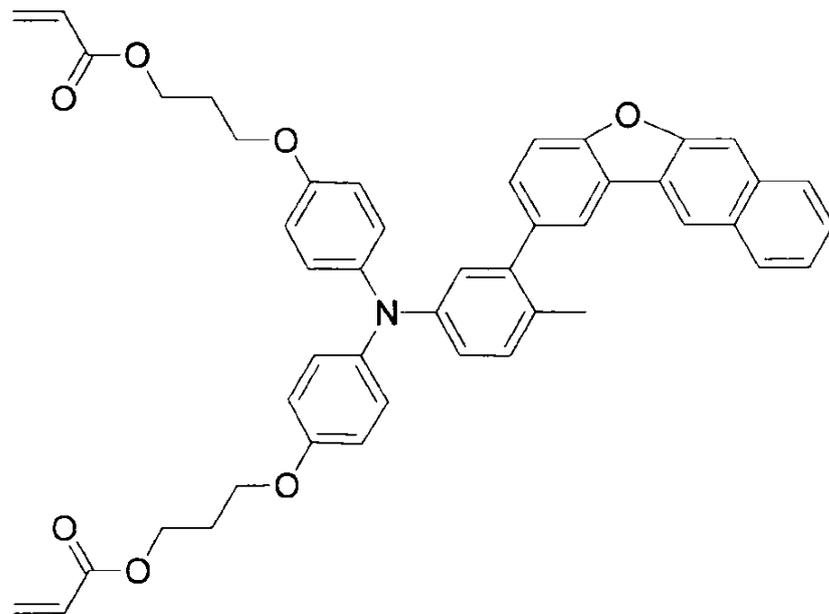


10

20

< 例示化合物 1 4 >

【化 1 4】

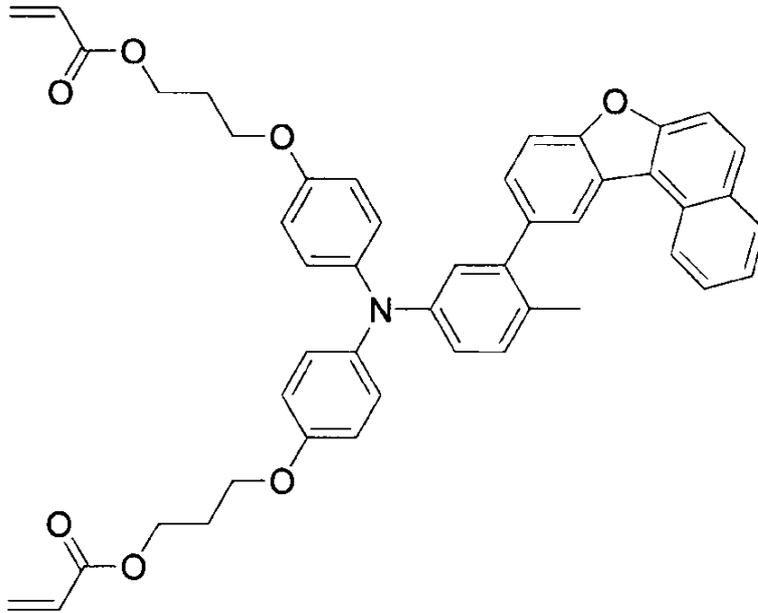


30

40

< 例示化合物 1 5 >

【化 1 5】

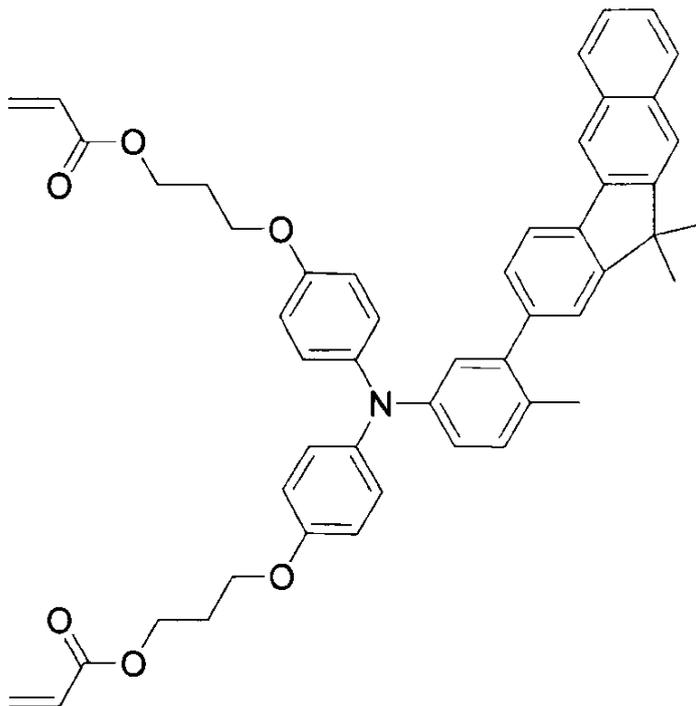


10

20

< 例示化合物 1 6 >

【化 1 6】



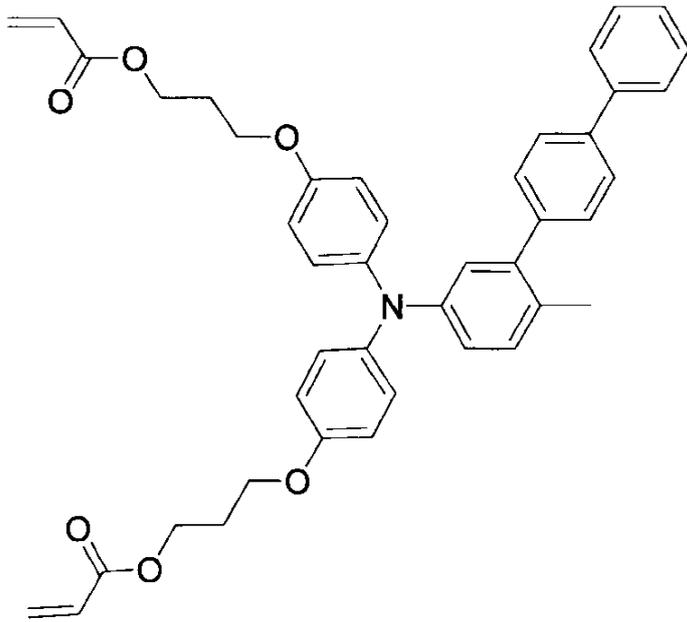
30

40

< 例示化合物 1 7 >

50

【化 1 7】

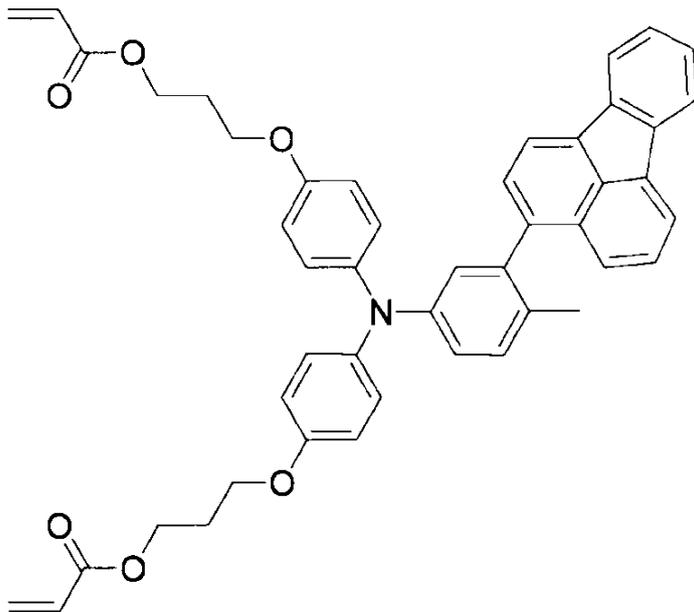


10

20

< 例示化合物 1 8 >

【化 1 8】

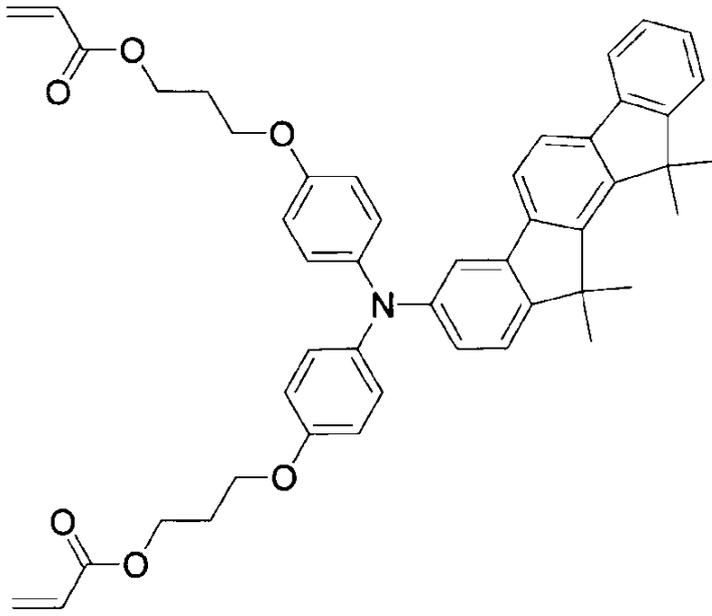


30

40

< 例示化合物 1 9 >

【化 1 9】

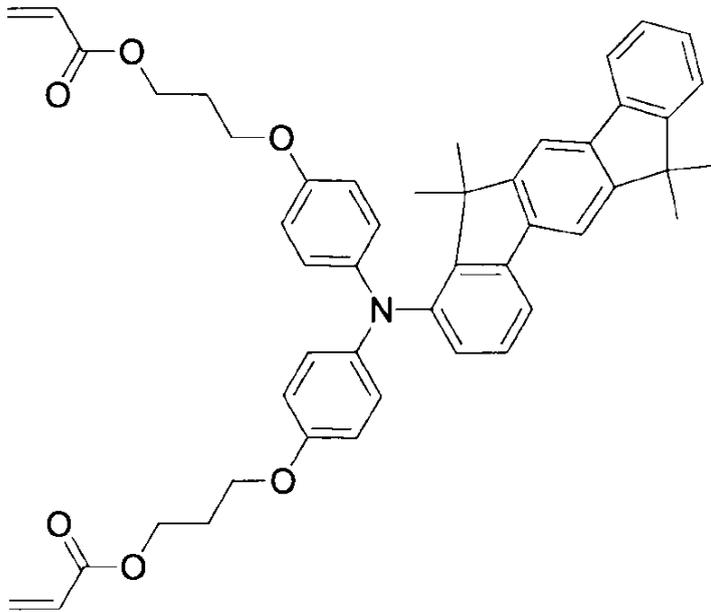


10

20

< 例示化合物 2 0 >

【化 2 0】

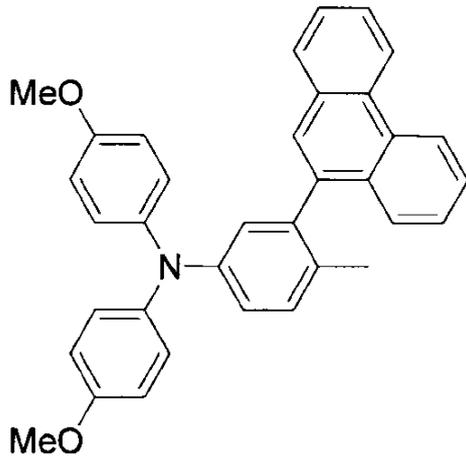


30

40

< 例示化合物 M 1 >

【化 2 1】

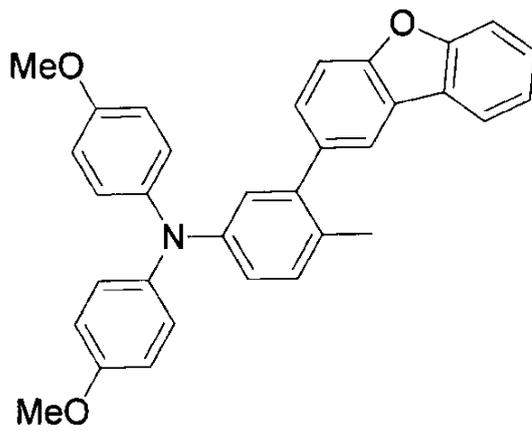


10

< 例示化合物 M 2 >

【化 2 2】

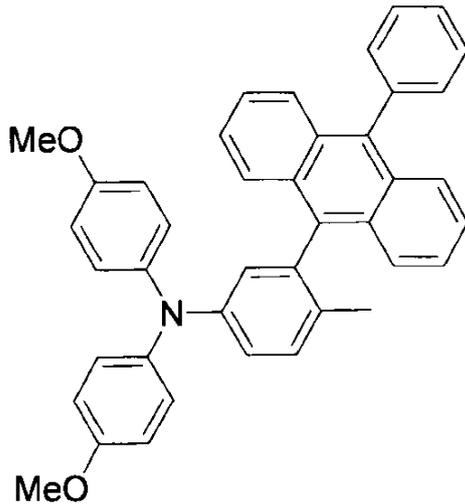
20



30

< 例示化合物 M 3 >

【化 2 3】



10

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエレクトロクロミック化合物と、他のラジカル重合性化合物とを含むことを特徴とするエレクトロクロミック組成物。

【請求項 3】

第 1 の電極と、

前記第 1 の電極に対して間隔をおいて対向する第 2 の電極と、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に設けられる電解質層と、

を有するエレクトロクロミック素子であって、

請求項 1 に記載のエレクトロクロミック化合物が、前記第 1 の電極または前記電解質層に含まれることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

30

【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化合物、エレクトロクロミック組成物およびエレクトロクロミック素子に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミズムを引き起こすエレクトロクロミック材料（エレクトロクロミック化合物）の発色 / 消色（以下、発消色ということがある）を用いたエレクトロクロミック素子は、電子ペーパーや遮光手段などの表示装置の有力な候補として、研究開発が行われている。

40

【0003】

エレクトロクロミック素子は、一对の電極間に電解質層とエレクトロクロミック層と含んでいる。エレクトロクロミック素子では、順電圧または逆電圧を印加することにより、エレクトロクロミック化合物の発消色が行われる。

【0004】

エレクトロクロミック素子は、原理的に無色の状態と、カラー発色状態とを可逆的に変化させることができる。エレクトロクロミック素子は、例えば、シアン（C）、マゼンタ（M）、およびイエロー（Y）など多層の発色層を積層させることによって様々な色を発色できるため、多色カラー表示が可能な素子として期待されている。そこで、エレクトロ

50

クロミック素子を透明な表示デバイスや多色カラー表示が可能なデバイスに用いるためには、エレクトロクロミック化合物は、消色状態において無色透明の状態を有する材料により構成されていることが必要である。

【0005】

中性状態が透明であり、酸化状態で発色するエレクトロクロミック材料としては、例えば、トリアリールアミンを含むエレクトロクロミック組成物を重合した重合物を用いたエレクトロクロミック素子が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1のエレクトロクロミック素子では、光の透過率の低下を抑える光耐久性の改善について記載されているが、発消色を繰り返し行っても発色の低下を抑える繰返し耐久性を向上させることについては記載されていない。

【0007】

本発明の一態様は、優れた繰返し耐久性および光耐久性を有するエレクトロクロミック化合物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】

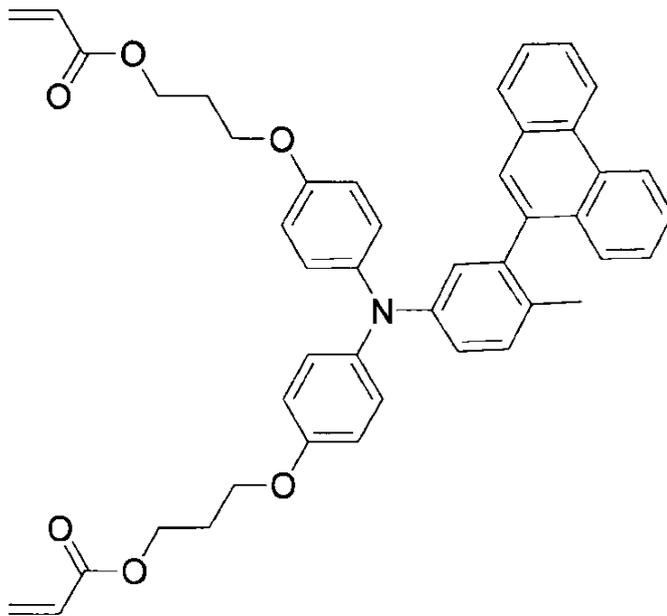
【0008】

本発明の一態様によるエレクトロクロミック化合物は、以下の構造式で表される化合物のいずれかである。

【0009】

< 例示化合物 1 >

【化1】



< 例示化合物 2 >

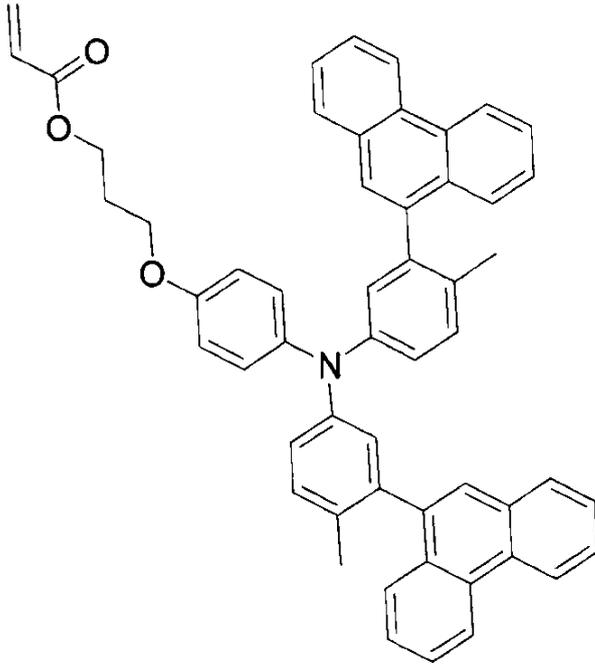
10

20

30

40

【化 2】

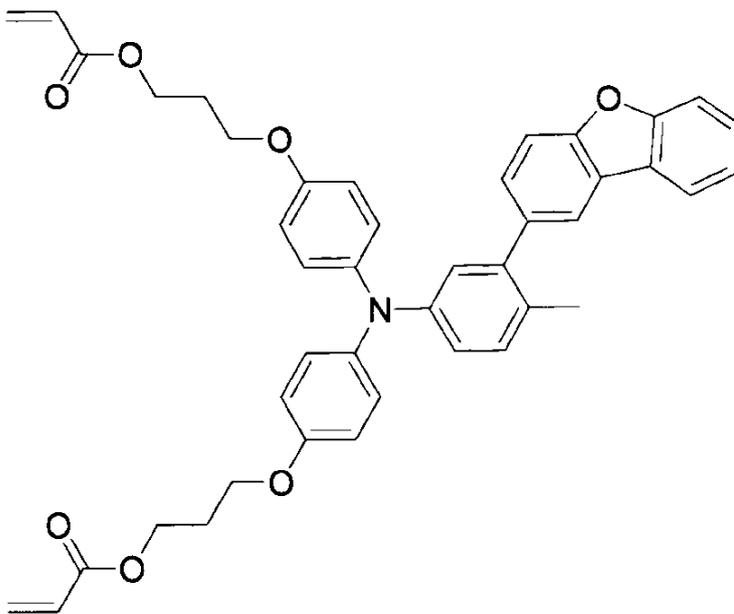


10

20

< 例示化合物 3 >

【化 3】

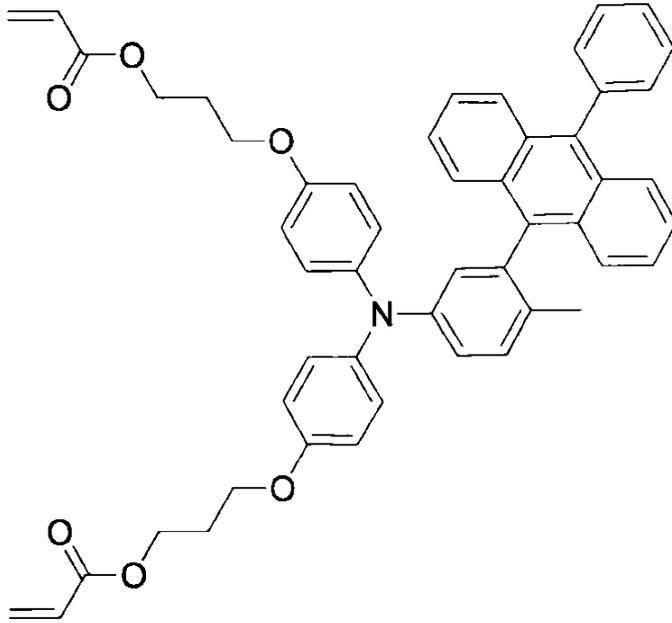


30

40

< 例示化合物 4 >

【化 4】

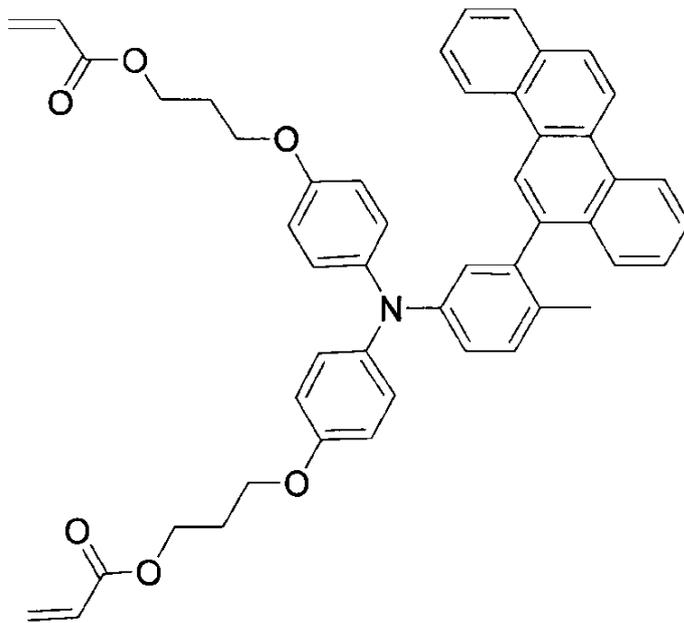


10

20

< 例示化合物 5 >

【化 5】

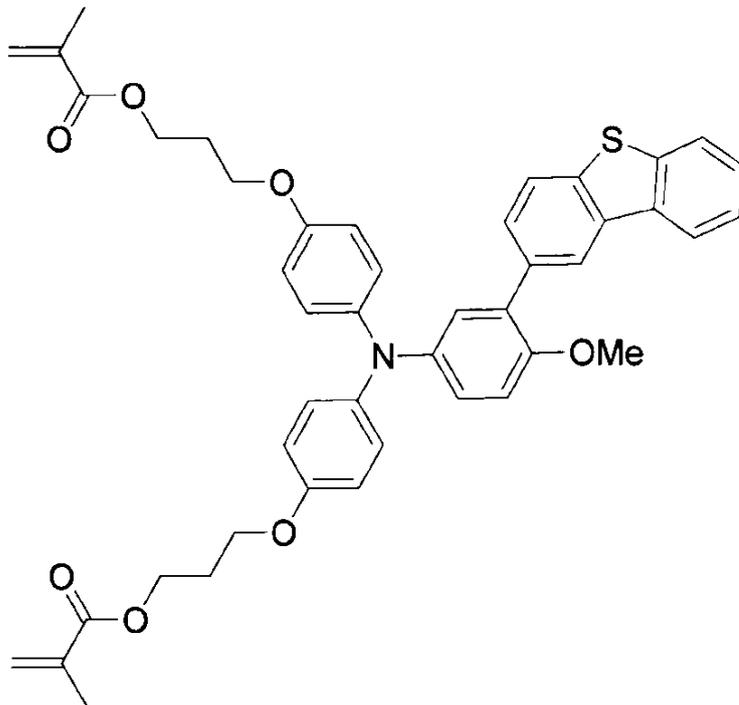


30

40

< 例示化合物 6 >

【化 6】

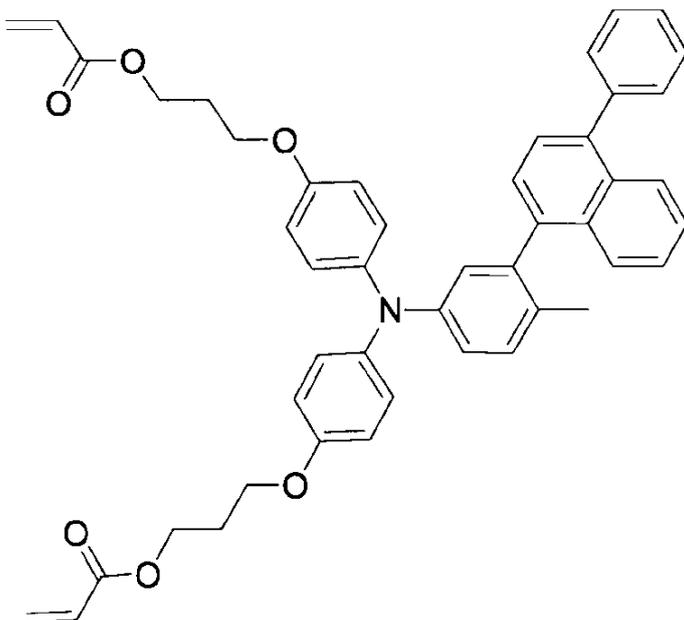


10

20

< 例示化合物 7 >

【化 7】



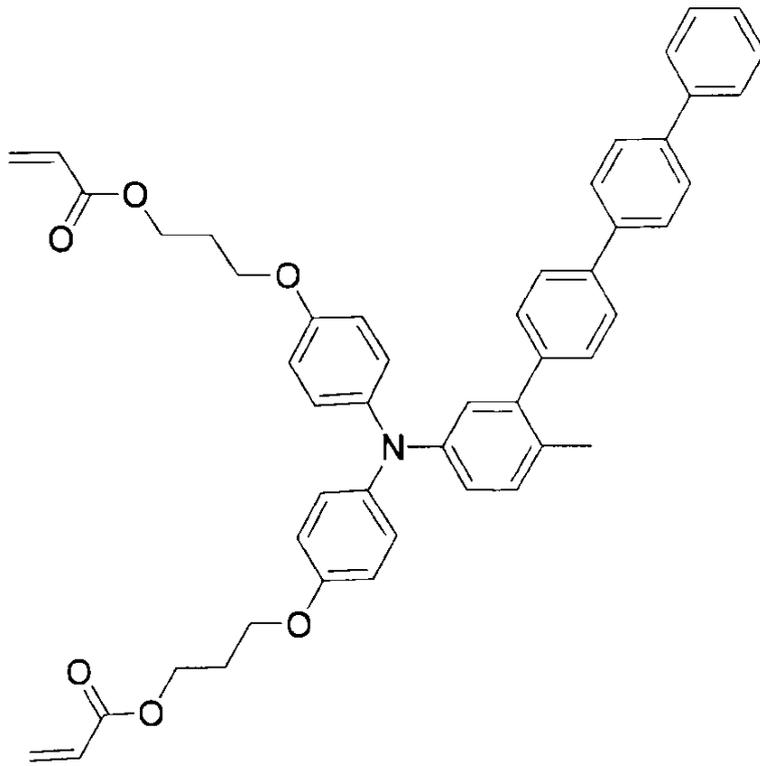
30

40

< 例示化合物 8 >

50

【化 8】

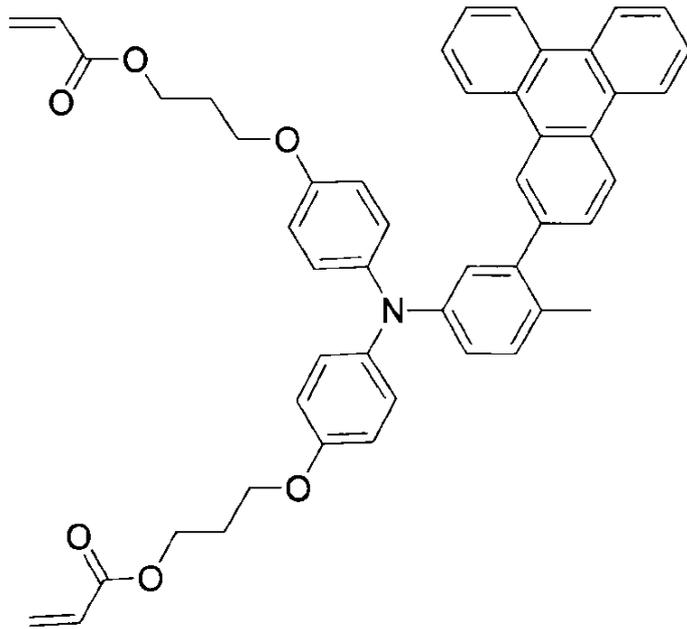


10

20

< 例示化合物 9 >

【化 9】

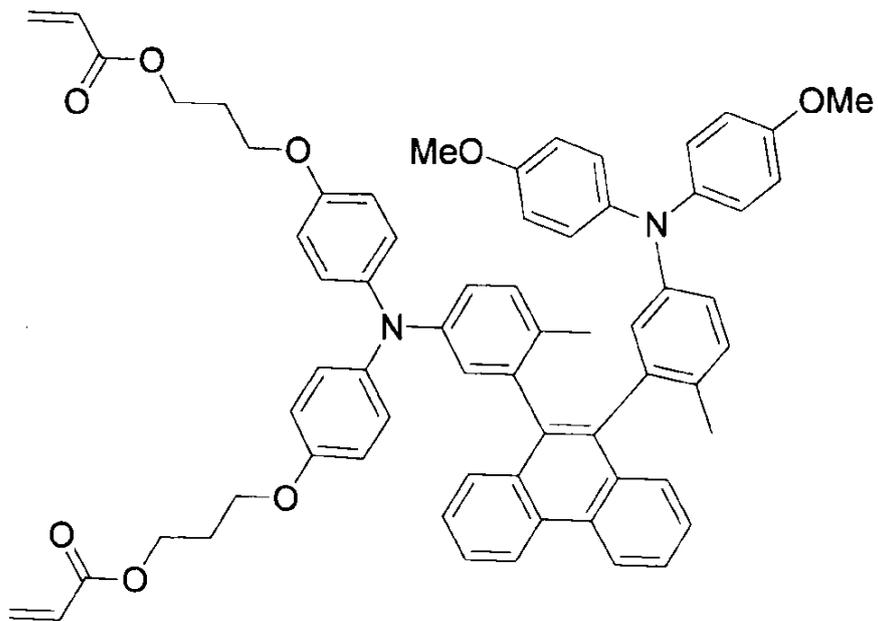


10

20

< 例示化合物 1 0 >

【化 1 0】

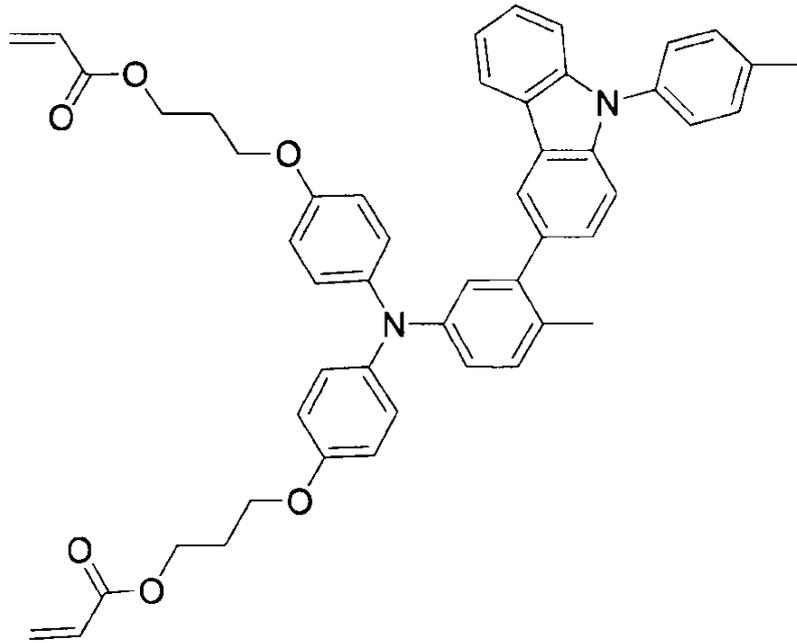


30

40

< 例示化合物 1 1 >

【化 1 1】

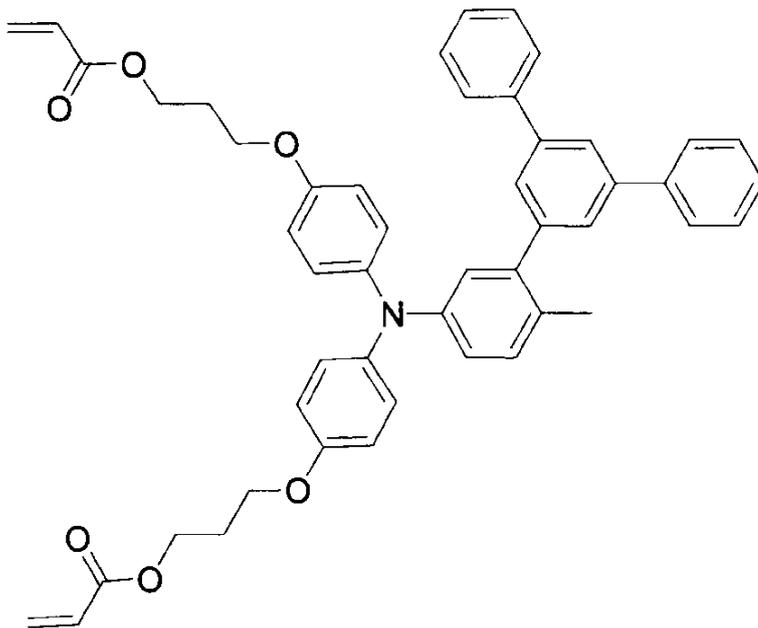


10

20

< 例示化合物 1 2 >

【化 1 2】

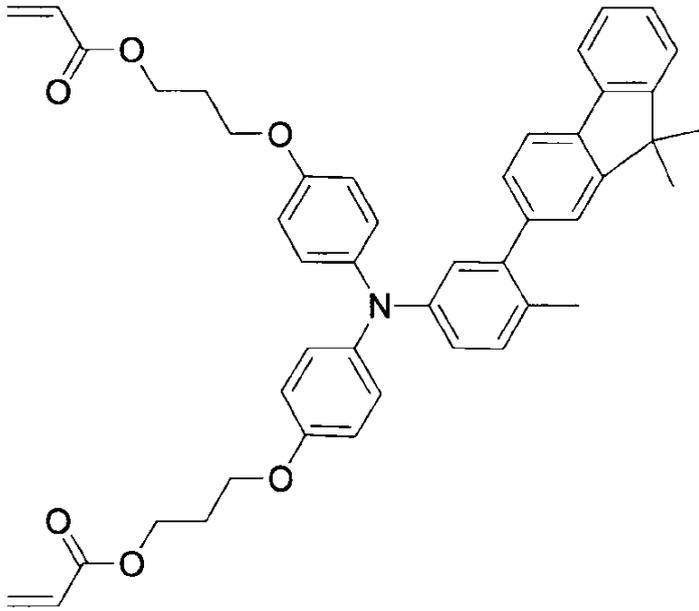


30

40

< 例示化合物 1 3 >

【化 1 3】

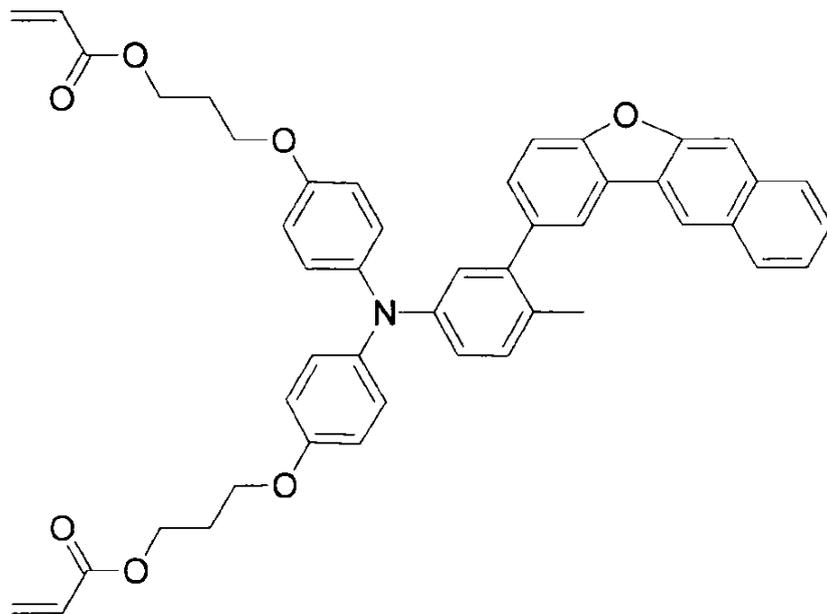


10

20

< 例示化合物 1 4 >

【化 1 4】

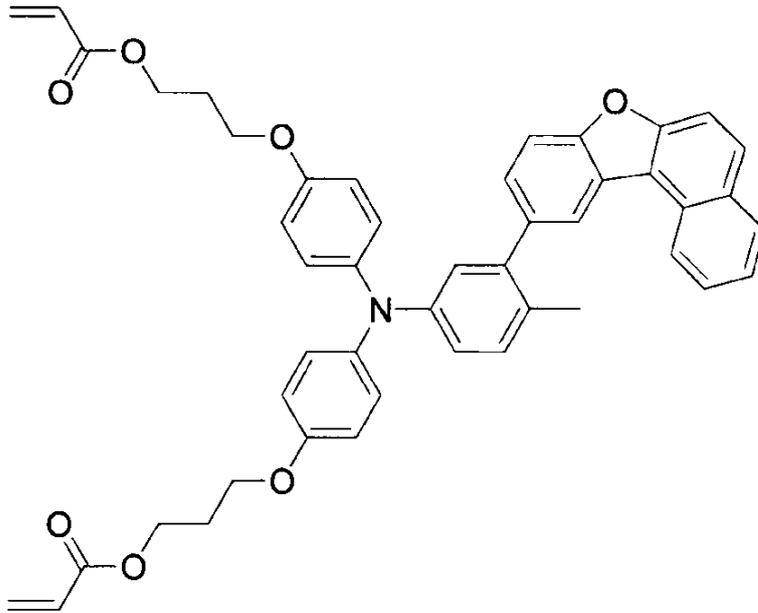


30

40

< 例示化合物 1 5 >

【化 1 5】

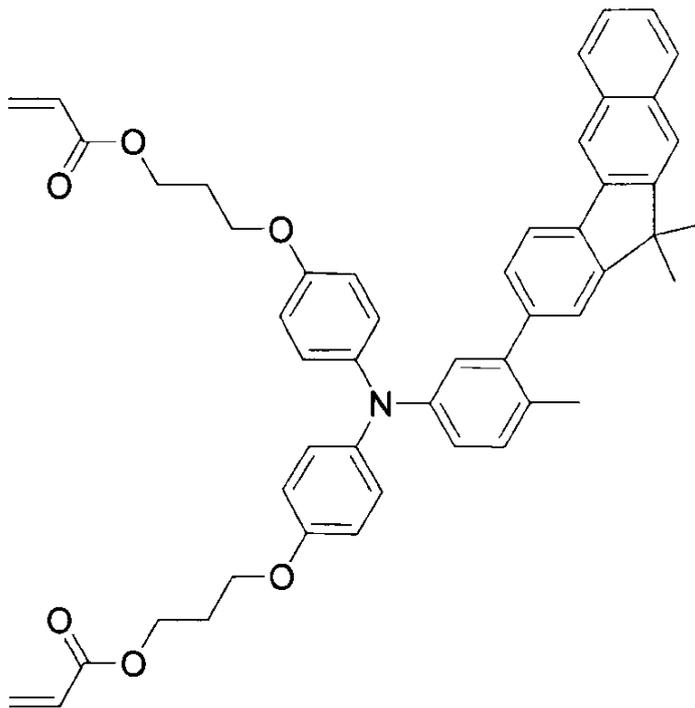


10

20

< 例示化合物 1 6 >

【化 1 6】



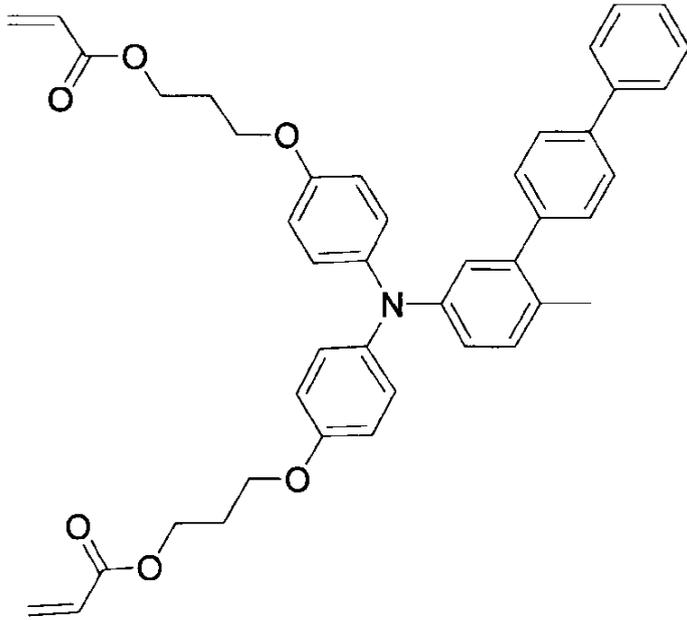
30

40

< 例示化合物 1 7 >

50

【化 1 7】

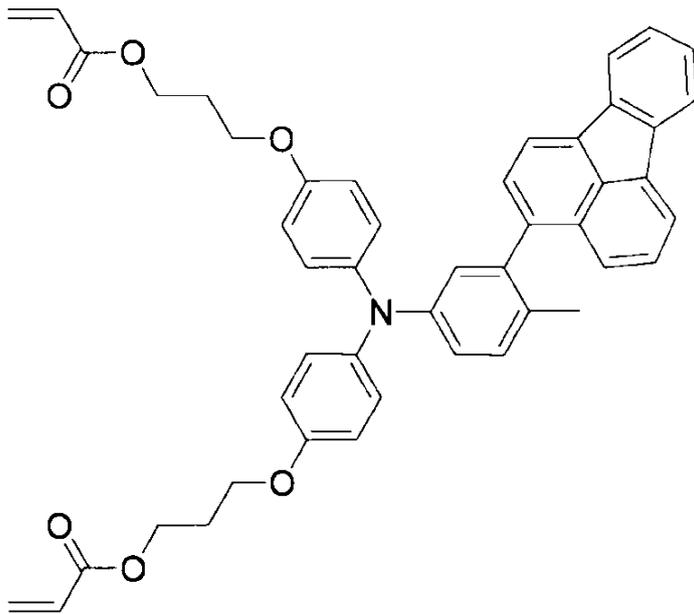


10

20

< 例示化合物 1 8 >

【化 1 8】

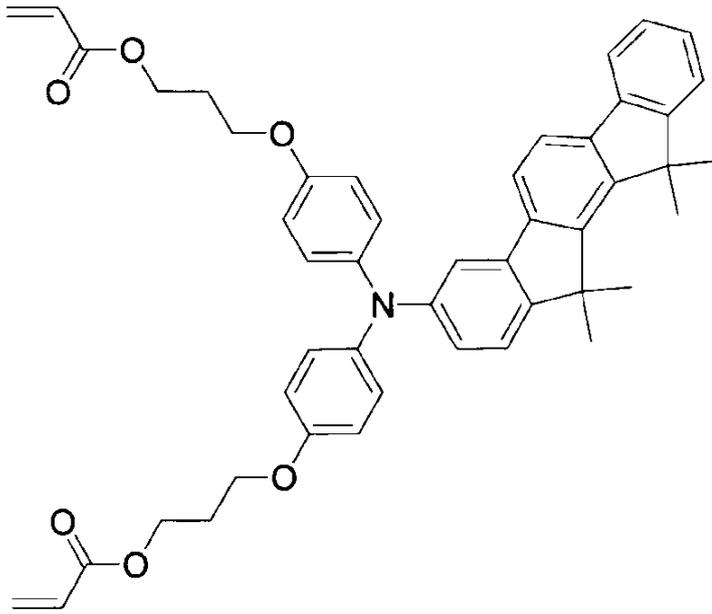


30

40

< 例示化合物 1 9 >

【化 1 9】

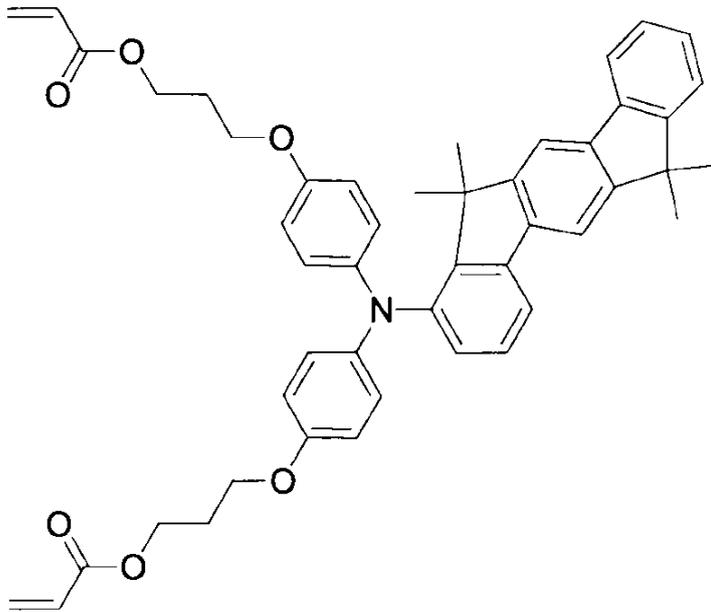


10

20

< 例示化合物 2 0 >

【化 2 0】

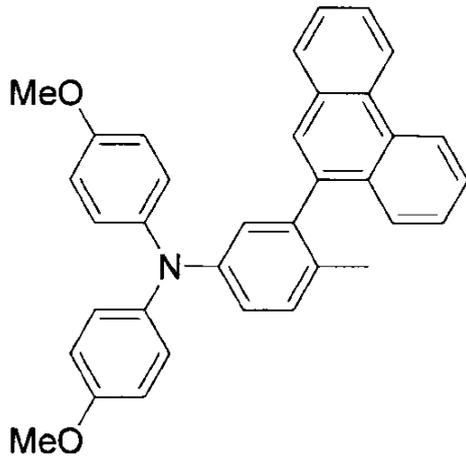


30

40

< 例示化合物 M 1 >

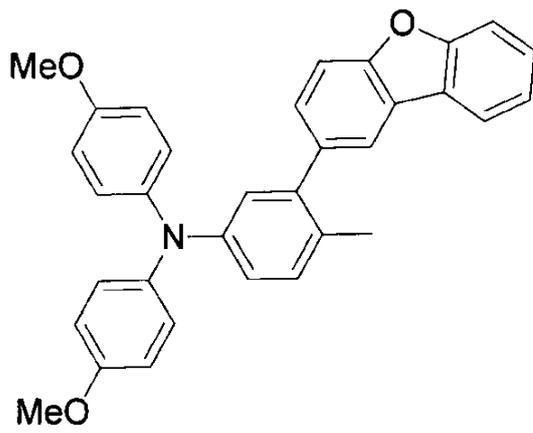
【化 2 1】



10

< 例示化合物 M 2 >
【化 2 2】

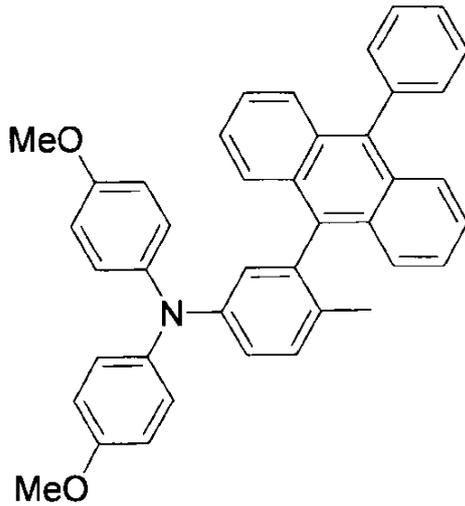
20



30

< 例示化合物 M 3 >

【化 2 3】



10

20

で表される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一態様によるエレクトロクロミック化合物は、優れた繰返し耐久性および光耐久性を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の一例を示す図である。

【図2】図2は、第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の一例を示す概略図である。

30

【図3】図3は、実施例1-1のエレクトロクロミック素子の消色時および発色時における透過スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、実施形態について詳細に説明する。なお、実施形態は以下の記述によって限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0013】

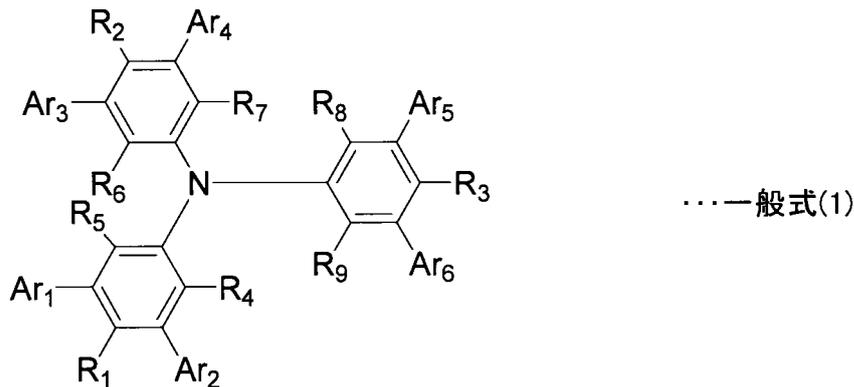
<エレクトロクロミック化合物>

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、下記一般式(1)で表され、トリアリールアミン骨格を有するラジカル重合性化合物である。

40

【0014】

【化2】



10

【0015】

ただし、一般式(1)中、 R_1 から R_9 は、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、アリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基、アリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基、または重合性官能基からなる群から選択されるいずれかを表す。 Ar_1 から Ar_6 は、水素原子、ハロゲン原子、一価の有機基、アリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基、アリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基、重合性官能基からなる群から選択されるいずれかである。 Ar_1 から Ar_6 のいずれか一つ以上は、アリール基、ヘテロアリール基、一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基、または一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が互いに縮環している基である。

20

【0016】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0017】

一価の有機基としては、例えば、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、アミド基、アミノカルボニル基、スルホン酸基、スルホニル基、スルホンアミド基、アミノスルホニル基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリール基などが挙げられる。これらは、置換基を有していてもよい。

30

【0018】

置換基を有してもよい基としては、例えば、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、モノアルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、モノアリールアミノカルボニル基、ジアリールアミノカルボニル基などのカルボニル基；アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、モノアルキルアミノスルホニル基、ジアルキルアミノスルホニル基、モノアリールアミノスルホニル基、ジアリールアミノスルホニル基などのスルホニル基；モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基などのアルキルアミノ基；アルキル基、アルケニル基；アルキニル基；アリール基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アルキルチオ基；アリールチオ基；ヘテロアリール基などが挙げられる。

40

【0019】

これらの置換基を有してもよい基の中でも、炭素数1以上のアルキル基、炭素数2以上のアルケニル基、炭素数2以上のアルキニル基、炭素数6以上のアリール基、炭素数2以上のヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基が好ましい。

50

【 0 0 2 0 】

炭素数 1 以上のアルキル基としては、例えば、原料の入手性の点から、直鎖または分岐鎖、或いは環状の炭素数 1 以上 3 0 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 1 以上 1 8 以下のアルキル基がより好ましい。

【 0 0 2 1 】

炭素数 1 以上のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-ブチルオクチル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、またはアダマンチル基などが挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

炭素数 2 以上のアルケニル基としては、例えば、炭素数 1 以上のアルキル基と同様に、直鎖、分岐鎖、または環状の炭素数 2 以上 3 0 以下のアルケニル基が好ましく、炭素数 1 以上 1 8 以下のアルケニル基がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

炭素数 2 以上のアルケニル基は、炭素数 1 以上のアルキル基の任意の水素を 2 つ取り去った置換基である。炭素数 2 以上のアルケニル基としては、例えば、ビニル基（エテニル基）、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプタニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、またはシクロヘキセニル基などが挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

炭素数 2 以上のアルキニル基としては、例えば、炭素数 1 以上のアルキル基と同様に、直鎖または分岐鎖、或いは環状の炭素数 2 以上 3 0 以下のアルキニル基が好ましく、炭素数 1 以上 1 8 以下のアルキニル基がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

炭素数 2 以上のアルキニル基は、炭素数 1 以上のアルキル基の任意の水素を 4 つ取り去った置換基である。炭素数 2 以上のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、デシニル基、ドデシニル基、またはオクタデシニル基などが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

炭素数 6 以上のアリール基としては、例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-トリフルオロフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾピレニル基、またはクリセニル基が挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

炭素数 2 以上のヘテロアリール基としては、例えば、炭素数 2 以上 1 2 以下のヘテロアリールが好ましい。

【 0 0 2 8 】

炭素数 2 以上のヘテロアリール基の構成元素としては、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ケイ素原子、セレン原子などが挙げられる。これらの中でも、窒素原子、硫黄原子、および酸素原子から選択されるいずれか 1 種を含んでいることが好ましい。

40

【 0 0 2 9 】

炭素数 2 以上のヘテロアリール基としては、例えば、単環系ヘテロアリール基、多環系ヘテロアリール基などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

単環系ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、テトラジン、チオフェン環、フラン環、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール、オキサジアゾール環、トリアジン環、テトラゾール環、トリアゾール環などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

50

多環系ヘテロアリール基としては、例えば、キノリン基、イソキノリン基、キナリゾン基、フタラジン基、インドール基、ベンゾチオフェン基、ベンゾフラン基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチオジアゾール基、アクリジン基、フェノキサジン基、フェノチアジン基、カルバゾール基、ベンゾジチオフェン基、ベンゾジフラン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基などが挙げられる。

【0032】

アリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、アリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基としては、アリール基、ヘテロアリール基に加えて、ビフェニル基、ターフェニル基、1-フェニルナフタレン基、2-フェニルナフタレン基などが挙げられる。

10

【0033】

重合性官能基は、炭素-炭素2重結合を有し、重合可能な基であればいずれでもよい。重合性官能基としては、例えば、下記に示す、1-置換エチレン官能基、1,1-置換エチレン官能基などが挙げられる。

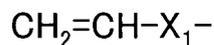
【0034】

(1) 1-置換エチレン官能基としては、例えば、下記一般式(i)で表される官能基が挙げられる。

【0035】

【化3】

20



…一般式(i)

【0036】

ただし、一般式(i)中、 X_1 は、アリーレン基、アルケニレン基、-CO-基、-COO-基、-CON(R_{100})-基(R_{100} は、水素、アルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。)、または-S-基を表す。アリーレン基、またはアルケニレン基は、置換基を有してもよい。

30

【0037】

アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。なお、フェニレン基は、置換基を有してもよい。

【0038】

アルケニレン基としては、例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基などが挙げられる。

【0039】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基などが挙げられる。

40

【0040】

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0041】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0042】

一般式(i)で表される重合性官能基の具体例としては、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基などが挙げられる。

【0043】

50

(2) 1, 1 - 置換エチレン官能基としては、例えば、下記一般式 (ii) で表される官能基が挙げられる。

【0044】

【化4】



…一般式(ii)

10

【0045】

ただし、一般式 (ii) 中、Y は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_{101}$ 基 (R_{101} は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、または $\text{CONR}_{102}\text{R}_{103}$ (R_{102} および R_{103} は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、またはアリール基を表し、互いに同一または異なってもよい。)) を表す。これらの基は、いずれも置換基を有していてもよい。また、 X_2 は、一般式 (i) の X_1 と同一の置換基および単結合、アルキレン基を表す。ただし、Y および X_2 の少なくともいずれか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、芳香族環である。

20

【0046】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基などが挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

【0047】

一般式 (ii) で表される重合性官能基の具体例としては、 $-\text{塩化アクリロイルオキシ}$ 基、 $-\text{メタクリロイルオキシ}$ 基、 $-\text{シアノエチレン}$ 基、 $-\text{シアノアクリロイルオキシ}$ 基、 $-\text{シアノフェニレン}$ 基、 $-\text{メタクリロイルアミノ}$ 基などが挙げられる。

【0048】

なお、これら X_1 、 X_2 、Y についての置換基に更に置換される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基などが挙げられる。

30

【0049】

重合性官能基の中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が特に好ましい。

【0050】

重合性官能基としては、酸化還元に対する耐性が高い点から、例えば、炭素数 1 以上のアルキル基；炭素数 6 以上のアリール基；構成炭素数 7 以上の、アルキル基で置換されたアリール基などの末端に置換されていることが好ましく、アルキル基の末端に置換されていることがより好ましい。

40

【0051】

重合性官能基が、本願の主骨格に少なくとも炭素数 2 以上のアルキル基を介して結合することが好ましい。

【0052】

さらに好ましくは、一価の有機基がハロゲン原子、炭素数 1 以上のアルキル基、炭素数 2 以上のアルケニル基、炭素数 2 以上のアルキニル基、炭素数 6 以上のアリール基、炭素数 2 以上のヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ

50

基である。

【0053】

重合膜として利用する形態の場合、エレクトロクロミック化合物に重合性を付与するために、 R_1 から R_9 のいずれか一つ以上が、重合性官能基であることが好ましい。

【0054】

さらに、 R_1 から R_9 は、色彩の変化が生じず、発色時に分子間で副反応が生じることを抑制する点から、アルキル基、アルコキシ基、または重合性官能基のいずれかであることが好ましい。

【0055】

更に好ましくは、 R_1 から R_3 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基のいずれかであることが好ましい。トリフェニルアミンの窒素原子のパラ位は電子密度が高く、反応活性であるため、この部位をこれらの置換基で置換していることが好ましいからである。

10

【0056】

一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基、または一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が互いに縮環している基は、合計炭素数が1～100であり、ヘテロ原子を含んでもよい基である。合計炭素数の上限値は50であることが好ましく、36であることがより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが挙げられる。

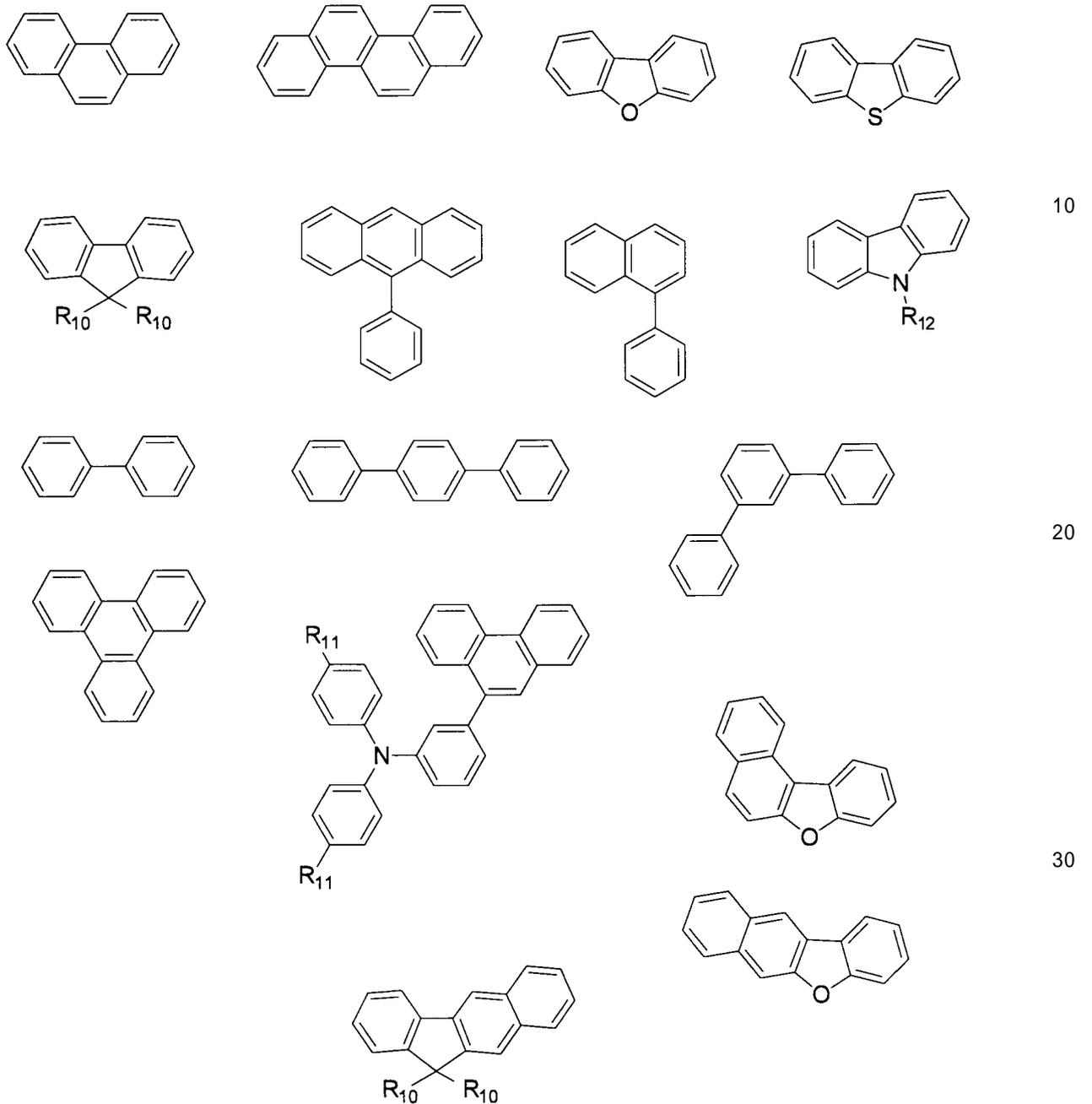
【0057】

20

一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、一つ以上のアリール基もしくはヘテロアリール基が互いに縮環している基は、下記のいずれかの化合物から分子中の外郭の任意の炭素から水素原子を除いた基であることが好ましい。一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基の三重項エネルギーは、トリフェニルアミン単量体（例えば、3.0 eV）の三重項エネルギーと比べて、比較的小さいためである。

【0058】

【化5】



【0059】

ここで、 R_{10} および R_{12} は、アルキル基またはアリール基、 R_{11} は、アルキル基、アルケニル基、またはアルコキシ基である。

【0060】

エレクトロクロミック化合物としての消色時の透明性を考慮すると、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基の単体での吸収端は、400 nm以下であることが好ましい。より好ましくは380 nm以下である。

【0061】

一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基は、トリフェニ

10

20

30

40

50

ルアミンを構成するベンゼン環の窒素原子に対するメタ位に導入されることが好ましい。メタ位に導入されると、立体障害や共役の拡張がそれほど起こらず、色彩を変化させることなく、その材料自身の光耐久性を向上させることができる。一方、オルト位に導入された場合は、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基や、一つ以上のアリール基およびヘテロアリール基は、互いに縮環している基の立体障害により、トリフェニルアミン環にねじれが生じ、酸化電位が著しく増大する場合がある。また、パラ位に導入された場合、共役が拡張され、エレクトロクロミック化合物として用いた際の色彩がトリフェニルアミン由来の青色から他の色へと変化することが多く見られる。

【0062】

10

アリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基か、アリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基の数は、1～6の間で選択することができるが、1～3が好ましく、より好ましくは1から2である。発色団に属するトリフェニルアミンに対して、発色に寄与しない、アリール基およびヘテロアリール基が共有結合を介して結合されている基や、アリール基およびヘテロアリール基が互いに縮環している基の著しい増大は、発色効率や材料コストの観点から好ましくない。

【0063】

一般式(1)で表される化合物としては、例えば、以下に示す例示化合物が挙げられる。なお、以下に示す例示化合物において、MeO-は、メトキシ基を表わす。また、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、これらに限定されるものではない。

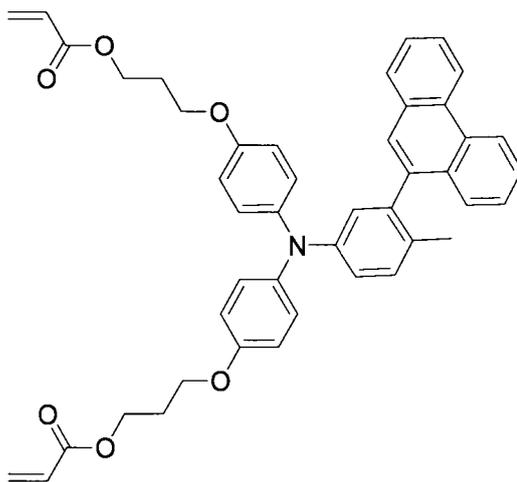
20

【0064】

<例示化合物1>

【0065】

【化6】



30

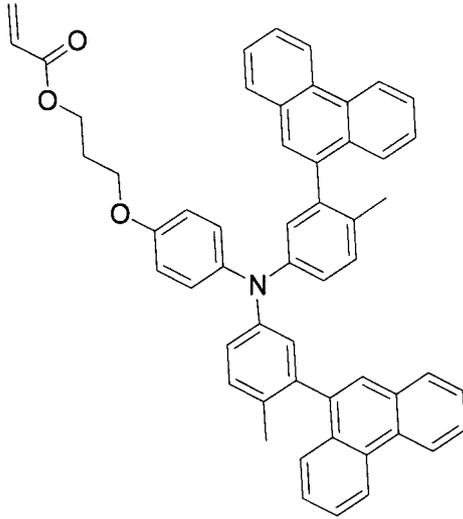
40

【0066】

<例示化合物2>

【0067】

【化7】



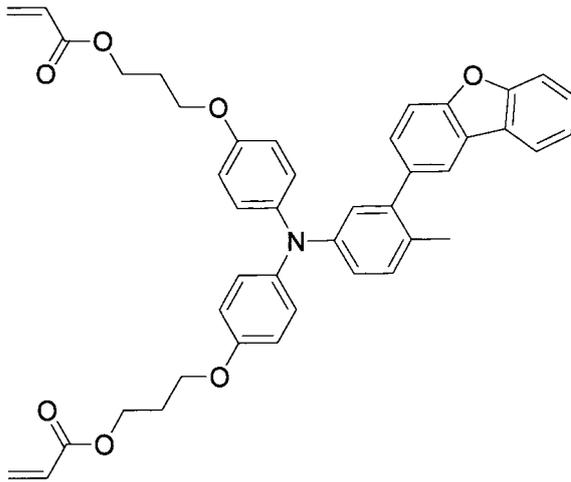
10

【0068】

< 例示化合物 3 >

【0069】

【化8】



30

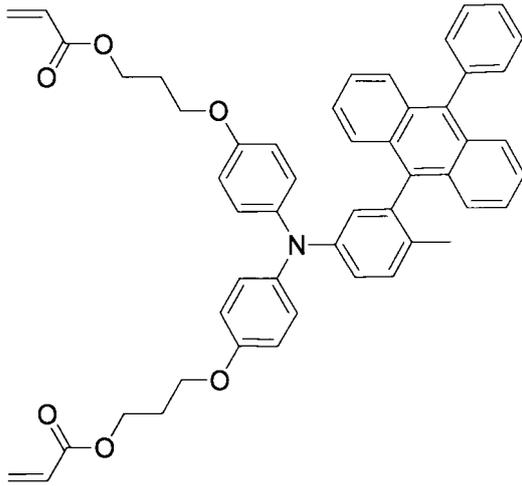
【0070】

< 例示化合物 4 >

【0071】

40

【化 9】



10

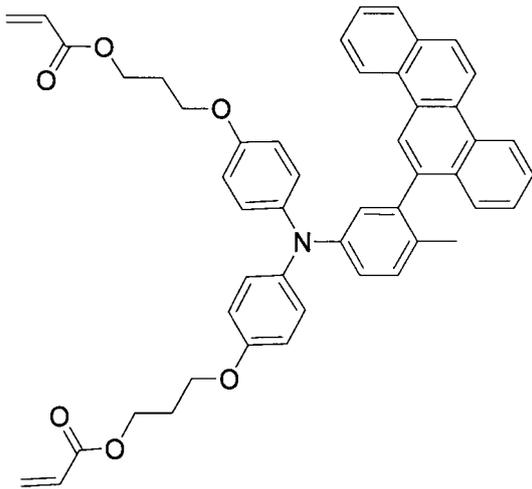
【 0 0 7 2 】

< 例示化合物 5 >

【 0 0 7 3 】

【化 1 0】

20



30

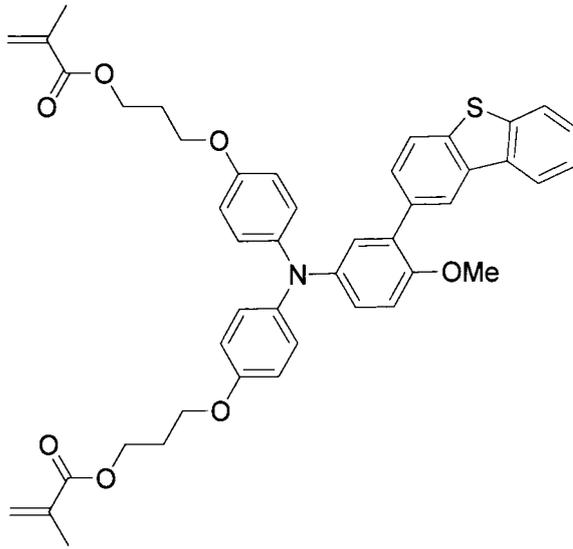
【 0 0 7 4 】

< 例示化合物 6 >

【 0 0 7 5 】

40

【化 1 1】



10

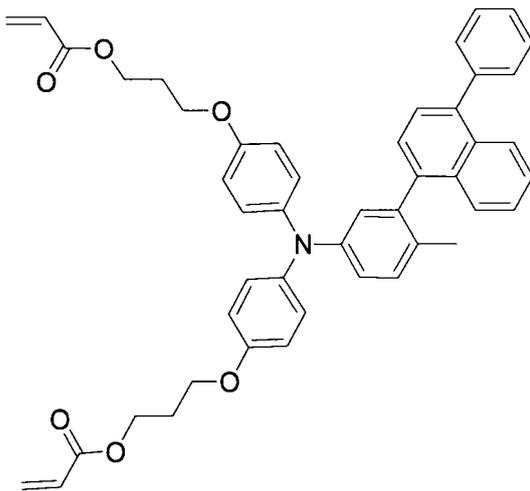
20

【0076】

< 例示化合物 7 >

【0077】

【化 1 2】



30

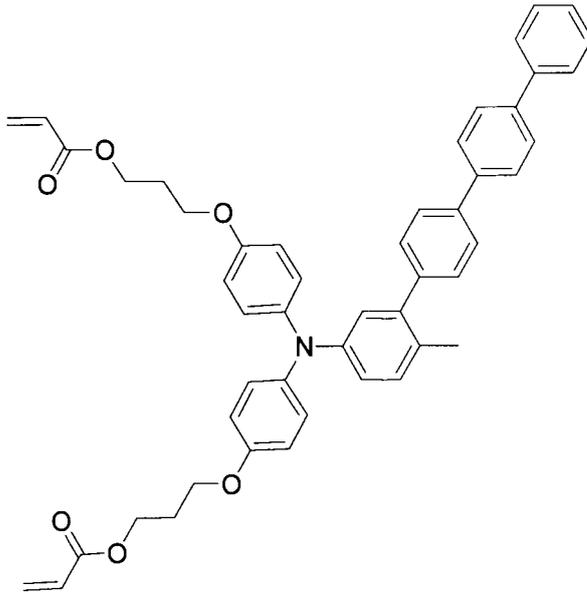
40

【0078】

< 例示化合物 8 >

【0079】

【化 1 3】



10

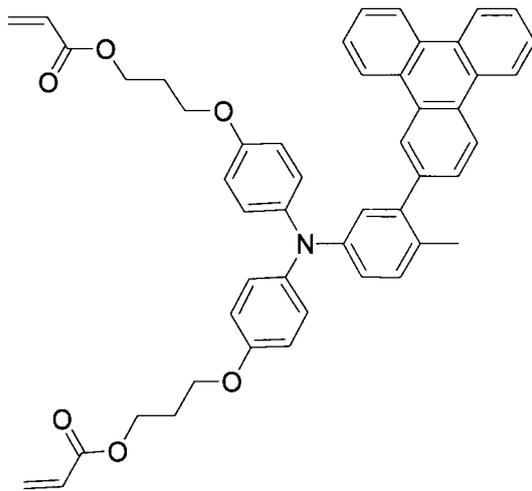
20

【 0 0 8 0】

< 例示化合物 9 >

【 0 0 8 1】

【化 1 4】



30

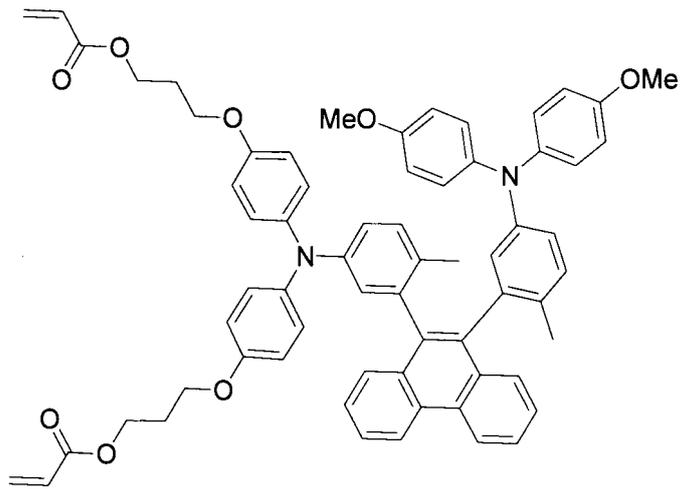
40

【 0 0 8 2】

< 例示化合物 1 0 >

【 0 0 8 3】

【化 1 5】



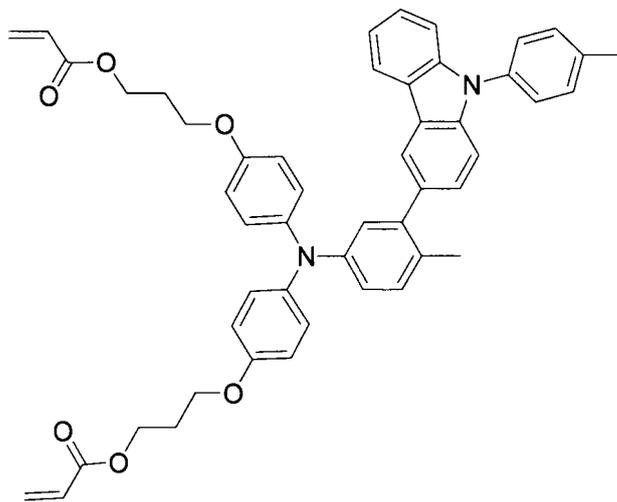
10

【 0 0 8 4】

< 例示化合物 1 1 >

【 0 0 8 5】

【化 1 6】



30

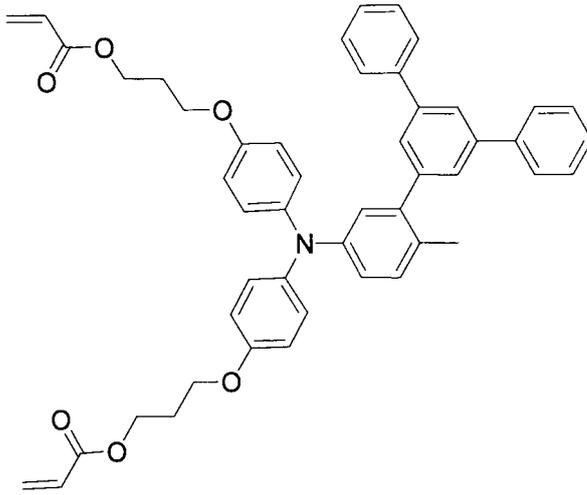
【 0 0 8 6】

< 例示化合物 1 2 >

【 0 0 8 7】

40

【化 1 7】



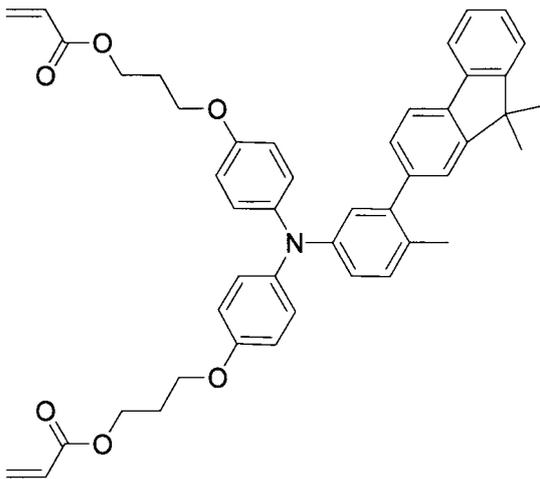
10

【 0 0 8 8】

< 例示化合物 1 3 >

【 0 0 8 9】

【化 1 8】



30

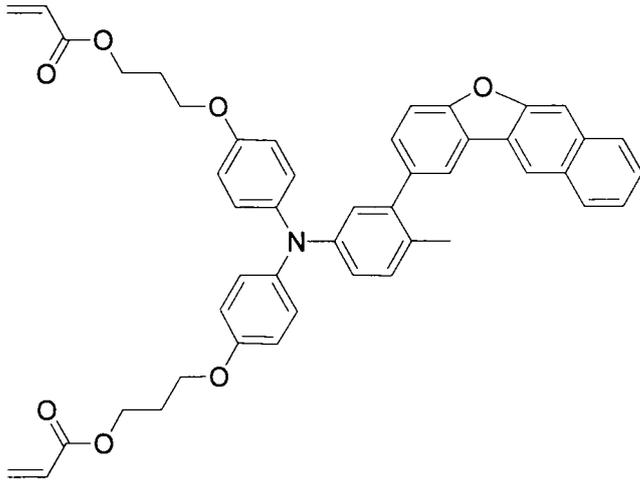
【 0 0 9 0】

< 例示化合物 1 4 >

【 0 0 9 1】

40

【化 1 9】



10

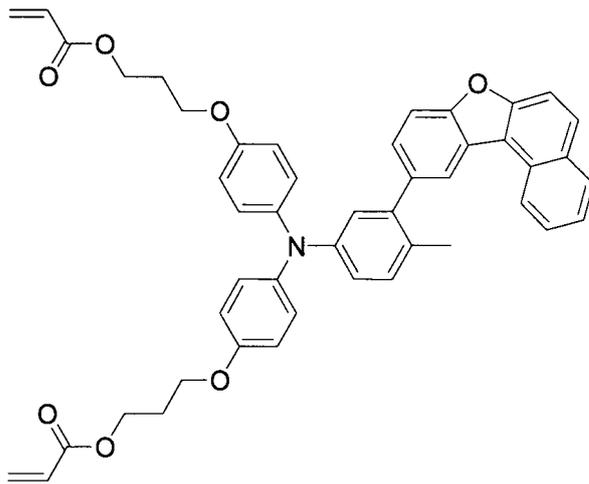
【 0 0 9 2】

< 例示化合物 1 5 >

【 0 0 9 3】

【化 2 0】

20



30

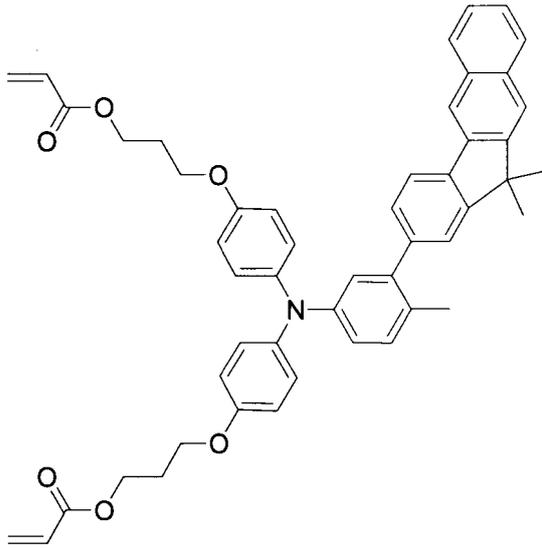
【 0 0 9 4】

< 例示化合物 1 6 >

【 0 0 9 5】

40

【化 2 1】



10

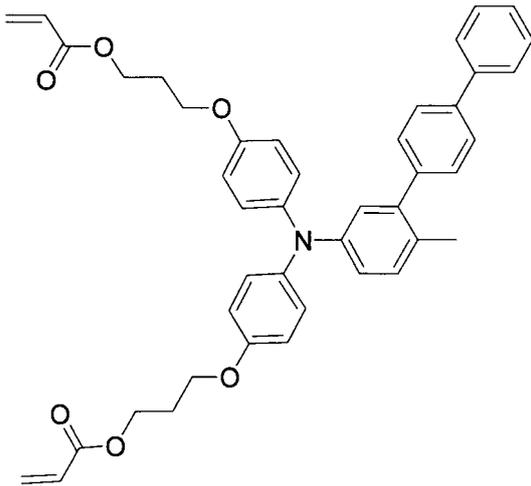
20

【0096】

< 例示化合物 17 >

【0097】

【化 2 2】



30

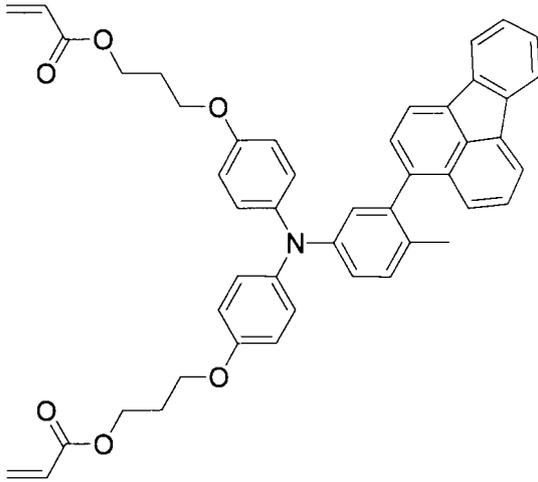
40

【0098】

< 例示化合物 18 >

【0099】

【化 2 3】



10

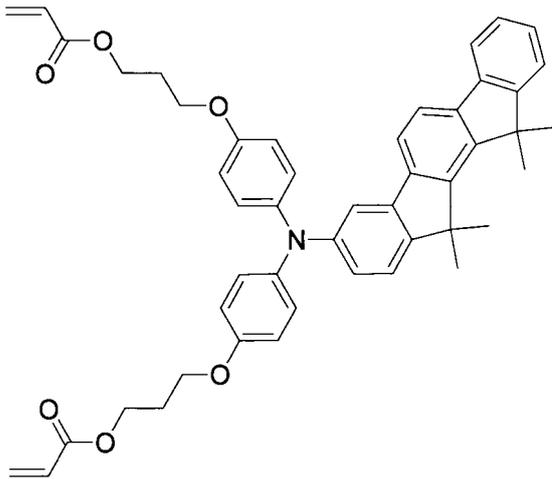
【 0 1 0 0】

< 例示化合物 1 9 >

20

【 0 1 0 1】

【化 2 4】



30

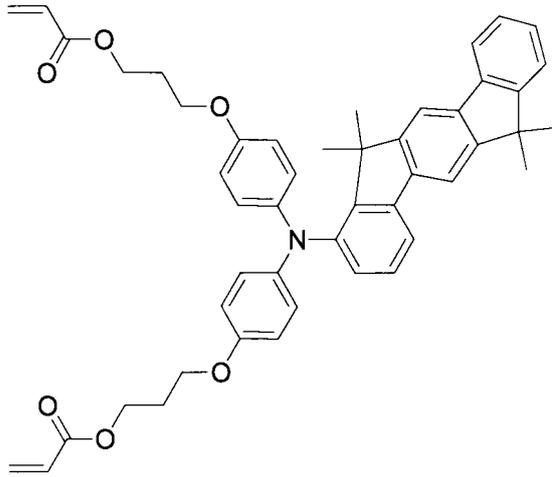
【 0 1 0 2】

< 例示化合物 2 0 >

40

【 0 1 0 3】

【化 2 5】



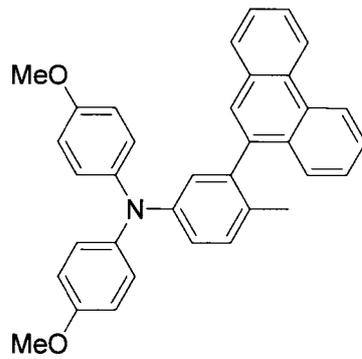
10

【 0 1 0 4】

< 例示化合物 M 1 >

【 0 1 0 5】

【化 2 6】



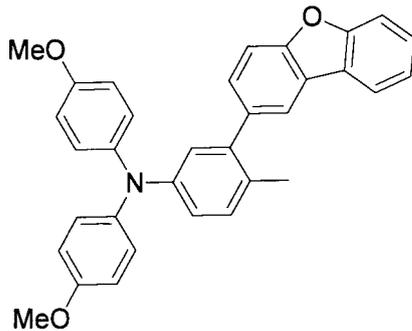
30

【 0 1 0 6】

< 例示化合物 M 2 >

【 0 1 0 7】

【化 2 7】



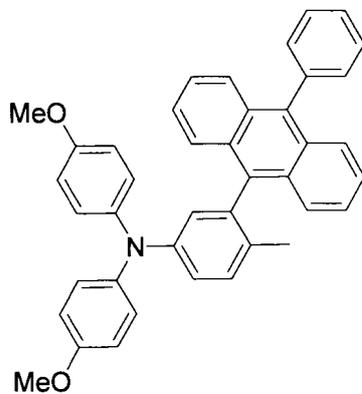
10

【 0 1 0 8】

< 例示化合物 M 3 >

【 0 1 0 9】

【化 2 8】



20

30

【 0 1 1 0】

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、トリアリールアミン化合物の骨格を有し、 R_1 から R_9 および Ar_1 から Ar_6 が所定の元素または基であり、かつ Ar_1 から Ar_6 のいずれか一つ以上が所定の基としている。これにより、光耐久性、および酸化還元プロセスに類似する静電的帯電除電の繰返し耐久性を高くすることができる。

【 0 1 1 1】

エレクトロクロミック化合物をエレクトロクロミック素子に適用するに当たり、エレクトロクロミック化合物はエレクトロクロミック素子の要求物性に適応する必要がある。エレクトロクロミック素子の要求物性としては、例えば、エレクトロクロミック組成物が中性状態で透明であること、エレクトロクロミック組成物が溶解性を有すること、エレクトロクロミック層が積層可能であることなどがある。実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、こうしたエレクトロクロミック素子の要求物性に適応することができる。

40

【 0 1 1 2】

< エレクトロクロミック組成物 >

実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物を有する。

【 0 1 1 3】

50

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、トリアリールアミン骨格を有するラジカル重合性化合物である。そのため、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、後述する実施形態に係るエレクトロクロミック素子の第1の電極の表面において酸化還元反応を有するエレクトロクロミック機能を付与するために重要である。

【0114】

実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物以外に、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物以外の他のラジカル重合性化合物を含むことが好ましい。

【0115】

(他のラジカル重合性化合物)

他のラジカル重合性化合物は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物とは異なり、少なくとも1つのラジカル重合性官能基を有する化合物である。他のラジカル重合性化合物としては、例えば、1官能のラジカル重合性化合物、2官能のラジカル重合性化合物、3官能以上のラジカル重合性化合物、機能性モノマー、ラジカル重合性オリゴマーなどが挙げられる。これらの中でも、2官能以上のラジカル重合性化合物が特に好ましい。他のラジカル重合性化合物におけるラジカル重合性官能基としては、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物におけるラジカル重合性官能基と同様であり、これらの中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が特に好ましい。

【0116】

1官能のラジカル重合性化合物としては、例えば、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。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。

【0117】

2官能のラジカル重合性化合物としては、例えば、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。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。

【0118】

3官能以上のラジカル重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETTA)、グリセロールトリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエ

10

20

30

40

50

リスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパントテトラアクリレート(DTMPTA)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、2,2,5,5-テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられる。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。なお、上記において、EO変性はエチレンオキシ変性を指し、PO変性はプロピレンオキシ変性を指す。

【0119】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの；特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報に記載のシロキサン繰り返し単位が20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー；アクリレート、またはメタクリレートなどが挙げられる。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。

【0120】

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系オリゴマー、ウレタンアクリレート系オリゴマー、ポリエステルアクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。

【0121】

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物および他のラジカル重合性化合物の少なくともいずれか一方がラジカル重合性官能基を2つ以上有していることが、架橋物を形成する点から好ましい。

【0122】

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物の含有量は、エレクトロクロミック組成物の全量に対して、10質量%以上100質量%以下が好ましく、30質量%以上90質量%以下がより好ましい。含有量が10質量%以上であると、後述するエレクトロクロミック素子における第1のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック機能が十分に発現でき、加電圧による繰り返し使用で耐久性が良好であり、発色感度が良好である。含有量が100質量%以下であれば、第1のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック機能は発現でき、厚みに対する発色感度も十分高い。なお、含有量が100質量%であると、電荷の授受に必要なイオン液体との相溶性が低くなる場合があるため、加電圧による繰り返し使用で耐久性の低下などによる電気特性が劣化する可能性がある。使用されるプロセスによって要求される電気特性が異なるが、発色感度と繰り返し耐久性の両特性のバランスを考慮すると、含有量は、30質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

【0123】

また、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、フィラーや重合開始剤を含有することが好ましい。

【0124】

(フィラー)

フィラーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機フィラー、無機フィラーなどが挙げられる。

【0125】

無機フィラーとしては、例えば、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末；二酸化ケイ素(シリカ)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、三酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーブした酸化錫(ATO)、錫をドーブした酸化インジウムなどの金属酸化物、フッ化錫、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムなどの金属フッ化物な

10

20

30

40

50

どが挙げられる。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。これらの中でも、透明性、安定性、および表面処理の容易性などの点から、金属酸化物が好ましく、シリカ、アルミナ、アンチモンをドーブした酸化錫（ATO）が特に好ましい。

【0126】

有機フィラーとしては、例えば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリオレフィン、シリコン、ポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂、脂肪酸などの低分子化合物、フタロシアニンなどの顔料などが挙げられる。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。これらの中でも、透明性および不溶性の点から、樹脂が好ましい。フィラーの平均一次粒径は、1 μm以下が好ましく、10 nm以上1 μm以下がより好ましい。フィラーの平均一次粒径が、1 μm以下であると、粗大粒子が存在せず、得られる膜の表面状態が良好であり、表面平滑性に優れている。

10

【0127】

フィラーの含有量は、ラジカル重合性化合物の全量100質量部に対して、固形分濃度で、0.3質量部以上1.5質量部以下が好ましく、0.6質量部以上0.9質量部以下がより好ましい。含有量が、0.3質量部以上であると、フィラー添加効果が十分に得られ、製膜性が良好であり、1.5質量部以下であると、トリアリールアミン化合物の割合が適切であり、作製したエレクトロクロミック素子の良好な電気化学特性が得られる。

【0128】

（重合開始剤）

第1のエレクトロクロミック組成物は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物と、他のラジカル重合性化合物との架橋反応を効率よく進行させるため、必要に応じて重合開始剤を含有することが好ましい。重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤などが挙げられるが、重合効率の観点から光重合開始剤が好ましい。

20

【0129】

熱重合開始剤は、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。熱重合開始剤としては、例えば、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルベルオキシド、t-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの過酸化物系開始剤；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスクロヘキサカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミン塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤などが挙げられる。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。

30

【0130】

光重合開始剤は、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。光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシムなどのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系光重合開始剤；ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルピフェニル、4-ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4-ベンゾイルベンゼンなどのベンゾフェノン系光重合開始剤；2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-

40

50

ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系光重合開始剤などが挙げられる。

【0131】

その他の光重合開始剤としては、例えば、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物などが挙げられる。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。

【0132】

なお、光重合促進効果を有するものを単独または光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0133】

重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性化合物の全量100質量部に対して、0.5質量部以上40質量部以下が好ましく、1質量部以上20質量部以下がより好ましい。

【0134】

(その他の成分)

さらに、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、溶媒、可塑剤、レベリング剤、増感剤、分散剤、界面活性剤、酸化防止剤などが挙げられる。

【0135】

また、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、架橋剤を含み、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物を架橋した架橋物であってもよい。架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート類、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン類、エポキシ化合物、単官能(メタ)アクリレート、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能(メタ)アクリレート、アクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステルなどが挙げられる。中でも、イソシアネート類が好ましく、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネートが特に好ましい。

【0136】

実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物を含んでいるため、エレクトロクロミック素子の要求物性に適応することができる。エレクトロクロミック素子の要求物性としては、上記の通り、例えば、エレクトロクロミック組成物が中性状態で透明であること、溶解性を有すること、エレクトロクロミック層が積層可能であることなどである。

【0137】

<エレクトロクロミック素子>

実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に設けられる電解質層とを有してなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、第1の電極上に実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を含むエレクトロクロミック層を有するか、電解質層に実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を含んでいる。

【0138】

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物は、優れた光耐久性および繰返し耐久性を有し、エレクトロクロミック素子の要求物性を満たすことができる。そこで、実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物をエレクトロクロミック素子の最適な構成条件、構成位置で適用する。これにより、実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、従来のエレクトロクロミック素子技術よりも優れた効果

10

20

30

40

50

、特に、優れた繰返し耐久性および光耐久性を有することができる。

【0139】

以下、本実施形態では、実施形態に係るエレクトロクロミック素子が実施形態に係るエレクトロクロミック層を第1の電極上に有する場合を、第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子と称する。実施形態に係るエレクトロクロミック素子が実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を電解質層に含んでいる場合を、第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子と称する。以下、それぞれの実施形態に係るエレクトロクロミック素子について説明する。

【0140】

[第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子]

第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子について説明する。なお、理解の容易のため、図面における各部材の縮尺は実際とは異なる場合がある。また、層構造などの説明の便宜上、下記に示す例においては第1の支持体を下に配置した図と共に説明がなされるが、実施形態は、必ずしもこの配置で、製造または使用などがなされるわけではない。また、以下の説明において、第1の支持体の厚み方向の一方を上または上方といい、支持体の厚み方向の他方を下または下方という場合がある。

【0141】

図1は、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子の構成の一例を示す図である。図1に示すように、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aは、第1の支持体11と、表示電極(第1の電極)12と、第1のエレクトロクロミック層13と、電解質層14Aと、第2のエレクトロクロミック層15と、対向電極(第2の電極)16と、第2の支持体17とを有する。これらの部材は、第1の支持体11側からこの順に積層して構成される。

【0142】

第1の支持体11はその上面に表示電極12を設け、第1のエレクトロクロミック層13は表示電極12上に設けられている。一方、第2の支持体17は、その下面に対向電極16を設け、第2のエレクトロクロミック層15は、対向電極16の下面に設けられている。表示電極12と対向電極16とは、所定の間隔を有するように対向して設けられており、電解質層14Aは、両電極(表示電極12と対向電極16)間に設けられている。

【0143】

本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aでは、第1のエレクトロクロミック層13が表示電極12の表面で酸化還元反応により発消色し、第2のエレクトロクロミック層15が対向電極16の表面で酸化還元反応により発消色する。

【0144】

以下、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aを構成するそれぞれの部材について説明する。

【0145】

[第1のエレクトロクロミック層]

第1のエレクトロクロミック層は、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を含んでいる。なお、本実施形態においては、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物は、後述する第2のエレクトロクロミック組成物と区別するため、第1のエレクトロクロミック化合物と称する。

【0146】

本実施形態では、第1のエレクトロクロミック組成物は、上述の通り、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物と、他のラジカル重合性化合物とを含むことが、第1のエレクトロクロミック組成物の重合体の溶解性および耐久性の点から好ましい。

【0147】

第1のエレクトロクロミック層は、第1の電極上に一層積層されているが、これに限定されず、複数積層されていてもよい。

【0148】

10

20

30

40

50

第1のエレクトロクロミック層は第1の電極上の全面に積層されているが、これに限定されず、第1の電極上の一部に積層されていてもよい。

【0149】

第1のエレクトロクロミック層は、後述するエレクトロクロミック素子の製造方法により形成することができる。第1のエレクトロクロミック層の平均厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0150】

[第1の電極および第2の電極]

第1の電極および第2の電極の材料としては、導電性を有する透明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。第1の電極および第2の電極の材料としては、例えば、スズをドーピングした酸化インジウム（以下、「ITO」と称する）、フッ素をドーピングした酸化スズ（以下、「FTO」と称する）、アンチモンをドーピングした酸化スズ（以下、「ATO」と称する）、酸化亜鉛などの無機材料などが挙げられる。これらの中でも、 InSnO 、 GaZnO 、 SnO 、 In_2O_3 、 ZnO が好ましい。

【0151】

更に、透明性を有するカーボンナノチューブや、他のAu、Ag、Pt、Cuなど高導電性の非透過性材料などを微細なネットワーク状に形成して、透明度を保持したまま、導電性を改善した電極を用いてもよい。

【0152】

第1の電極および第2の電極の各々の厚みは、第1のエレクトロクロミック層または第2のエレクトロクロミック層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る。第1の電極および第2の電極の材料としてITOを用いた場合、第1の電極および第2の電極の各々の厚みは、例えば、 $50\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下が好ましい。

【0153】

第1の電極および第2の電極の各々の作製方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などを用いることができる。第1の電極および第2の電極の各々の材料が塗布形成できるものであれば特に制限はなく、例えば、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの各種印刷法を用いることができる。

【0154】

[電解質層]

電解質層は、第1の電極と第2の電極との間に充填された電解質により形成される。電解質は、例えば、第1の電極と第2の電極との間に設けられた複数の注入孔を有する封止材から挿入され、第1の電極と第2の電極との間に充填される。

【0155】

電解質としては、例えば、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、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、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 KCl 、 NaClO_3 、 NaCl 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ などが挙げられる。

【0156】

電解質の材料としては、イオン性液体を用いることもできる。これらの中でも、有機のイオン性液体は、室温を含む幅広い温度領域で液体を示す分子構造を有しているため、好ましい。有機のイオン性液体の分子構造として、カチオン成分としては、例えば、N,N-ジメチルイミダゾール塩、N,N-メチルエチルイミダゾール塩、N,N-メチルプロピルイミダゾール塩などのイミダゾール誘導体；N,N-ジメチルピリジニウム塩、N,N-メチルプロピルピリジニウム塩などのピリジニウム誘導体；トリメチルプロピルアン

10

20

30

40

50

モニウム塩、トリメチルヘキシルアンモニウム塩、トリエチルヘキシルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩などが挙げられる。また、アニオン成分としては、大気中での安定性を考慮して、フッ素を含んだ化合物を用いることが好ましく、例えば、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などが挙げられる。

【0157】

電解質の材料としては、カチオン成分とアニオン成分とを任意に組み合わせたイオン性液体を用いることが好ましい。イオン性液体は、光重合性モノマー、オリゴマー、および液晶材料のいずれかに直接溶解させてもよい。なお、溶解性が悪い場合は、少量の溶媒に溶解させて、該溶液を光重合性モノマー、オリゴマー、および液晶材料のいずれかと混合して用いればよい。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、
 - 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-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、またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。

10

【0158】

電解質は低粘性の液体である必要はなく、ゲル状や高分子架橋型、液晶分散型などの様々な形態をとることが可能である。電解質はゲル状、固体状に形成することで、素子強度向上、信頼性向上などの利点が見られる。固体化手法としては、電解質と溶媒をポリマー樹脂中に保持することが好ましい。これにより、高いイオン伝導度と固体強度が見られるためである。更に、ポリマー樹脂としては光硬化可能な樹脂が好ましい。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、低温かつ短時間でエレクトロクロミック素子を製造できるためである。電解質からなる電解質層の平均厚みは、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、100nm以上10μm以下が好ましい。

20

【0159】

[第2のエレクトロクロミック層]

第2のエレクトロクロミック層は、第2の電極の下面に一層積層されているが、これに限定されず、複数層積層されていてもよい。また、第2のエレクトロクロミック層は第2の電極の下面の全面に積層されているが、これに限定されず、第2の電極の下面の一部に積層されていてもよい。

【0160】

第2のエレクトロクロミック層は、下記一般式(I)で表される化合物(ピオロゲン化合物)で表される第2のエレクトロクロミック化合物を含む。第2のエレクトロクロミック層は、ピオロゲン化合物を導電性ナノ構造体または半導体性ナノ構造体(導電性乃至半導体性ナノ構造体)に含むエレクトロクロミック複合体を有する。一般式(I)で表されるピオロゲン化合物は、導電性乃至半導体性ナノ構造体に結合または吸着可能である。エレクトロクロミック複合体は、エレクトロクロミック素子に用いられたとき、主に青色を発光し、更に画像のメモリー性、即ち、発色画像保持特性に優れるものとなる。

30

【0161】

(ピオロゲン化合物)

ピオロゲン化合物について説明する。

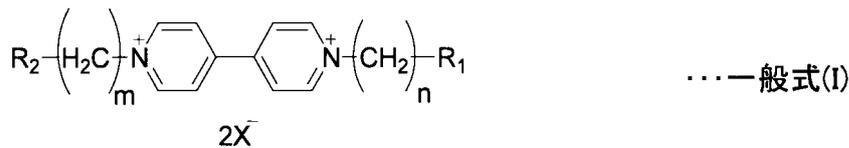
40

【0162】

<一般式(I)>

【0163】

【化 2 9】



10

【0164】

上記一般式(I)中、 R_1 、 R_2 は、各々水素原子、炭素原子数14までのアール基、ヘテロアール基、炭素原子数10までの分岐アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、または水酸基に対して結合することができる官能基を表す。 n 、 m は、それぞれ0または1~10の整数を表す。 X^- は、荷電を中和するイオンを表す。

【0165】

より好ましい形態としては、 R_1 または R_2 のいずれかが、水酸基に対して結合することができる官能基である。これにより、透明電極(例えば、ITO)などへの吸着、固定化が可能となる。また、透明電極上に金属酸化物による担持粒子を設けた場合にも、同様に、透明電極への吸着、固定化が可能となるため、有利である。更に好ましい形態としては、 R_1 および R_2 の両方が、水酸基に対して結合することができる官能基である。

20

【0166】

水酸基に対して結合することができる官能基としては、例えば、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホニル基、シリル基、シラノール基などが挙げられる。これらの中でも、合成の簡便さ、透明電極上に金属酸化物による担持粒子を設けた場合の担持粒子への吸着性、および化合物の安定性の点から、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基が好ましく、ホスホン酸基がより好ましい。

【0167】

ホスホン酸基としては、例えば、メチルホスホン酸基、エチルホスホン酸基、プロピルホスホン酸基、ヘキシルホスホン酸基、オクチルホスホン酸基、デシルホスホン酸基、ドデシルホスホン酸基、オクタデシルホスホン酸基、ベンジルホスホン酸基、フェニルエチルホスホン酸基、フェニルプロピルホスホン酸基、ピフェニルホスホン酸基などが挙げられる。

30

【0168】

リン酸基としては、例えば、メチルリン酸基、エチルリン酸基、プロピルリン酸基、ヘキシルリン酸基、オクチルリン酸基、デシルリン酸基、ドデシルリン酸基、オクタデシルリン酸基、ベンジルリン酸基、フェニルエチルリン酸基、フェニルプロピルリン酸基、ピフェニルリン酸基などが挙げられる。

【0169】

カルボン酸基としては、例えば、メチルカルボン酸基、エチルカルボン酸基、プロピルカルボン酸基、ヘキシルカルボン酸基、オクチルカルボン酸基、デシルカルボン酸基、ドデシルカルボン酸基、オクタデシルカルボン酸基、ベンジルカルボン酸基、フェニルエチルカルボン酸基、フェニルプロピルカルボン酸基、ピフェニルカルボン酸基、4-プロピルフェニルカルボン酸基、4-プロピルピフェニルカルボン酸基などが挙げられる。

40

【0170】

スルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、デシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基、オクタデシルスルホニル基、ベンジルスルホニル基、フェニルエチルスルホニル基、フェニルプロピルスルホニル基、ピフェニルスルホニル基などが挙げられる。

50

【0171】

シリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ドデシルシリル基、オクタデシルシリル基、ベンジルシリル基、フェニルエチルシリル基、フェニルプロピルシリル基、ピフェニルシリル基などが挙げられる。

【0172】

シラノール基としては、例えば、メチルシラノール基、エチルシラノール基、プロピルシラノール基、ヘキシルシラノール基、オクチルシラノール基、デシルシラノール基、ドデシルシラノール基、オクタデシルシラノール基、ベンジルシラノール基、フェニルエチルシラノール基、フェニルプロピルシラノール基、ピフェニルシラノール基などが挙げられる。

10

【0173】

上記一般式(Ⅰ)中の、荷電を中和するイオン X^- は、それぞれ1価のアニオンを表し、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。荷電を中和するイオン X^- としては、例えば、Brイオン(Br^-)、Clイオン(Cl^-)、Iイオン(I^-)、OTf(トリフラート)イオン、(OTf^-) ClO_4 イオン(ClO_4^-)、 PF_6 イオン(PF_6^-)、 BF_4 イオン(BF_4^-)などが好ましい。

【0174】

ビオロゲン化合物は、一定長のアルキル鎖を有した対称系であることが好ましい。このとき、一般式(Ⅰ)において、mおよびnは、いずれも4以上10以下であることが好ましく、mとnが等しい整数であることが好ましい。

20

【0175】

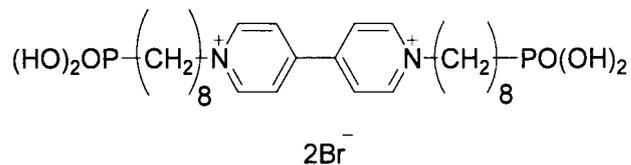
ビオロゲン化合物の具体的な例示化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、ビオロゲン化合物はこれらに限定されるものではない。

【0176】

<例示化合物A>

【0177】

【化30】



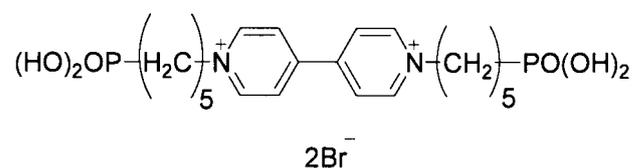
30

【0178】

<例示化合物B>

【0179】

【化31】



40

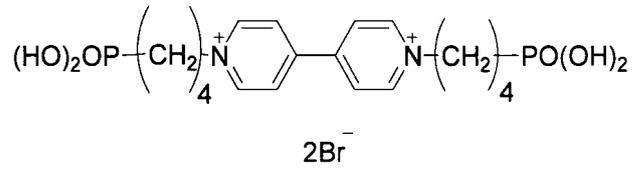
50

【 0 1 8 0 】

< 例示化合物 C >

【 0 1 8 1 】

【 化 3 2 】



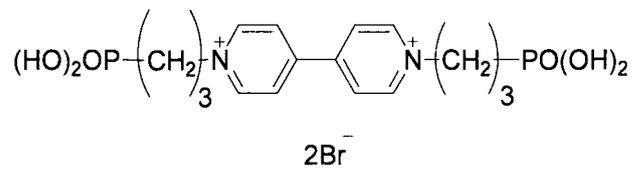
10

【 0 1 8 2 】

< 例示化合物 D >

【 0 1 8 3 】

【 化 3 3 】



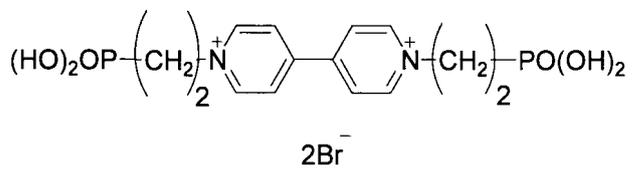
20

【 0 1 8 4 】

< 例示化合物 E >

【 0 1 8 5 】

【 化 3 4 】



30

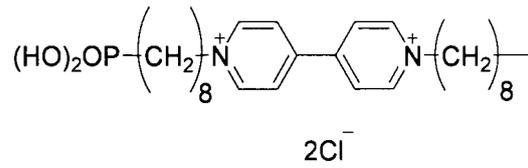
【 0 1 8 6 】

< 例示化合物 F >

【 0 1 8 7 】

40

【化 3 5】



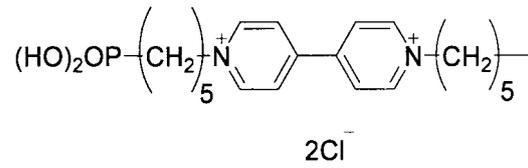
10

【 0 1 8 8 】

< 例示化合物 G >

【 0 1 8 9 】

【化 3 6】



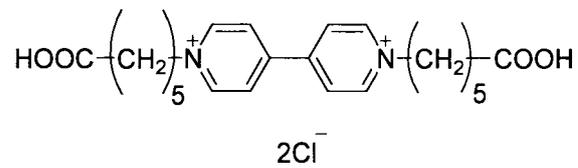
20

【 0 1 9 0 】

< 例示化合物 H >

【 0 1 9 1 】

【化 3 7】



30

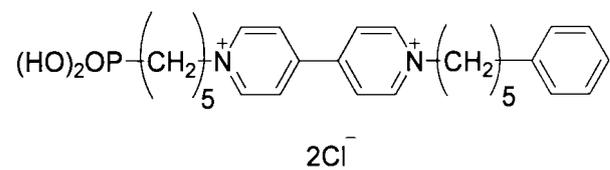
【 0 1 9 2 】

< 例示化合物 I >

【 0 1 9 3 】

【化 3 8】

40



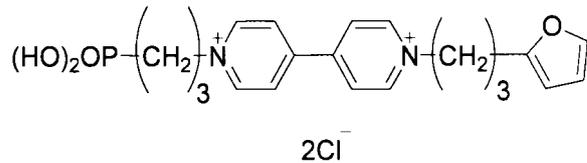
【 0 1 9 4 】

50

< 例示化合物 J >

【 0 1 9 5 】

【 化 3 9 】



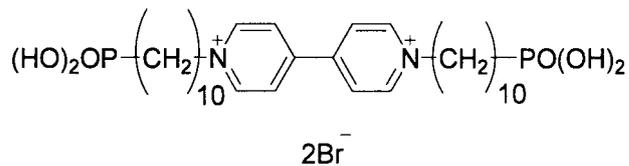
10

【 0 1 9 6 】

< 例示化合物 K >

【 0 1 9 7 】

【 化 4 0 】



20

【 0 1 9 8 】

(導電性乃至半導体性ナノ構造体)

導電性乃至半導体性ナノ構造体について説明する。

【 0 1 9 9 】

導電性乃至半導体性ナノ構造体は、透明が望ましい。

30

【 0 2 0 0 】

一般式 (I) 中の R_1 から R_2 で選択される少なくとも一つが水酸基に対して結合することができる官能基であり、ピオロゲン化合物の導電性乃至半導体性ナノ構造体への結合または吸着構造には、ホスホン酸、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基などが用いられる。この場合、第 2 のエレクトロクロミック化合物は、容易にナノ構造体と複合化し、発色画像保持性に優れたエレクトロクロミック複合体となる。

【 0 2 0 1 】

ホスホン酸基、スルホン酸基、リン酸基、およびカルボキシル基としては、ピオロゲン化合物中に複数有していてもよい。また、ピオロゲン化合物が、シリル基、シラノール基などを有するとき、シロキサン結合を介してナノ構造体と結合されてその結合は強固なものとなり、安定なエレクトロクロミック複合体を得ることができる。なお、シロキサン結合とは、ケイ素原子および酸素原子を介した化学結合をいう。

40

【 0 2 0 2 】

また、エレクトロクロミック複合体は、ピオロゲン化合物とナノ構造体がシロキサン結合を介して結合した構造をしていればよく、その結合方法および形態については特に制限されない。

【 0 2 0 3 】

導電性乃至半導体性ナノ構造体とは、ナノ粒子またはナノポーラス構造体などのナノスケールの凹凸を有する構造体をいう。導電性乃至半導体性ナノ構造体を構成する材料としては、透明性および導電性の点から、金属酸化物が好適に挙げられる。

50

【0204】

金属酸化物としては、例えば、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、酸化インジウム、アルミノケイ酸、リン酸カルシウム、アルミノシリケートなどを主成分とするものが挙げられる。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。これらの中でも、電気伝導性などの電気的特性、光学的性質などの物理的特性の点から、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、酸化タングステンが好ましく、酸化チタンがより好ましい。金属酸化物、または金属酸化物の混合物が用いられたとき、発消色の応答速度に優れる。

10

【0205】

金属酸化物の形状としては、平均一次粒子径が30nm以下の金属酸化物微粒子であることが好ましい。平均一次粒子径が小さいほど、金属酸化物に対する光の透過率が向上し、エレクトロクロミック複合体における単位体積当たりの表面積(以下、「比表面積」という。)を大きくすることができる。大きな比表面積を有することで、より効率的に、第2のエレクトロクロミック化合物が導電性乃至半導体性ナノ構造体に担持され、発消色の表示コントラスト比に優れた多色カラー表示することができる。エレクトロクロミック複合体の比表面積は、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、例えば、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

20

【0206】

なお、金属酸化物微粒子の平均一次粒子径は、金属酸化物微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)にて任意に100個観察し、その投影面積を求め、得られた面積の円相当径を計算して粒径を求め、その平均値を平均一次粒子径とする。

【0207】

第2のエレクトロクロミック層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などを用いることができる。また、第2のエレクトロクロミック層の材料が塗布形成できるものであれば、例えば、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの各種印刷法を用いることができる。

30

【0208】

第2のエレクトロクロミック層の平均厚みは、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、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましい。平均厚みが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であると、発色濃度が得られ、 $5.0\mu\text{m}$ 以下であれば、製造コストの増大が抑えられると共に、着色による視認性の低下を抑制することができる。第2のエレクトロクロミック層は、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。

40

【0209】

[第1の支持体および第2の支持体]

第1の支持体および第2の支持体(支持体)は、第1の電極、第1のエレクトロクロミック層、第2の電極、第2のエレクトロクロミック層などを支持する機能を有する。支持体としては、各層を支持できる透明材料であれば、周知の有機材料や無機材料をそのまま用いることができる。

【0210】

支持体としては、例えば、無アルカリガラス、珪酸ガラス、フロートガラス、ソーダ石灰ガラスなどのガラス基板を用いることができる。また、支持体としては、例えば、ポ

50

リカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂などの樹脂基板を用いてもよい。また、支持体の表面に、水蒸気バリア性、ガスバリア性、紫外線耐性、および視認性を高めるために透明絶縁層、UVカット層、反射防止層などがコーティングされていてもよい。

【0211】

支持体の平面形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、長方形であっても円形であってもよい。支持体は、複数の重ね合わせでもよく、例えば、2枚のガラス基板でエレクトロクロミック素子を挟持する構造にすることで、水蒸気バリア性およびガスバリア性を高めることが可能である。

10

【0212】

[その他の部材]

その他の部材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、絶縁性多孔質層、劣化防止層、保護層などが挙げられる。

【0213】

(絶縁性多孔質層)

絶縁性多孔質層は、第1の電極と第2の電極とが電氣的に絶縁されるように隔離すると共に、電解質を保持する機能を有する。絶縁性多孔質層の材料としては、多孔質であれば特に制限はなく、絶縁性および耐久性が高く成膜性に優れた有機材料や無機材料、およびそれらの複合体を用いることが好ましい。

20

【0214】

絶縁性多孔質層の形成方法としては、例えば、焼結法(高分子微粒子や無機粒子を、バインダなどを添加して部分的に融着させ粒子間に生じた孔を利用する)、抽出法(溶剤に可溶性有機物または無機物類と溶剤に溶解しないバインダなどで構成層を形成した後に、溶剤で有機物または無機物類を溶解させ細孔を得る)が挙げられる。また、絶縁性多孔質層の形成方法としては、発泡させる発泡法、良溶媒と貧溶媒を操作して高分子類の混合物を相分離させる相転換法、各種放射線を輻射して細孔を形成させる放射線照射法などが挙げられる。

【0215】

(劣化防止層)

劣化防止層の役割は、第1のエレクトロクロミック層および第2のエレクトロクロミック層と逆の化学反応をし、電荷のバランスをとって第1の電極や第2の電極が不可逆的な酸化還元反応により腐食や劣化することを抑制することである。なお、逆反応とは、劣化防止層が酸化還元する場合に加え、キャパシタとして作用することも含む。

30

【0216】

劣化防止層の材料は、第1の電極および第2の電極の不可逆的な酸化還元反応による腐食を防止する役割を担う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。劣化防止層の材料としては、例えば、酸化アンチモン錫や酸化ニッケル、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、またはそれらを複数含む導電性または半導体性金属酸化物を用いることができる。劣化防止層は、電解質の注入を阻害しない程度の多孔質薄膜から構成することができる。例えば、酸化アンチモン錫や酸化ニッケル、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などの導電性または半導体性金属酸化物微粒子を、例えば、アクリル系、アルキド系、イソシアネート系、ウレタン系、エポキシ系、フェノール系などのバインダにより第2の電極に固定化することで、電解質の浸透性と、劣化防止層としての機能を満たす、好適な多孔質薄膜を得ることができる。

40

【0217】

(保護層)

保護層は、外的応力や洗浄工程の薬品からエレクトロクロミック素子を守ること、電解質の漏洩を防ぐこと、大気中の水分や酸素などエレクトロクロミック素子が安定的に動作するために不要なものの侵入を防ぐためなどに用いられる。

50

【0218】

保護層の材料としては、例えば、紫外線硬化型や熱硬化型の樹脂を用いることができ、具体的には、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

【0219】

保護層の平均厚みとしては、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、1 μm以上200 μm以下が好ましい。

【0220】

[第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法]

第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法の一例について説明する。

【0221】

まず、第1の支持体11上に第1の電極12を形成する。その後、実施形態に係るエレクトロクロミック化合物および他のラジカル重合性化合物を含む第1のエレクトロクロミック組成物を含有する塗布液(電解質液)を第1の電極上に塗布する。これにより、第1の支持体11上に、順次、第1の電極12、第1のエレクトロクロミック層13が形成された第1の積層体を作製する。

【0222】

実施形態に係るエレクトロクロミック化合物および他のラジカル重合性化合物については、第1実施形態のエレクトロクロミック素子で説明したものと同様のものを用いることができる。

【0223】

塗布液は、必要に応じて溶媒により希釈して塗布する。溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、などが挙げられる。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。

【0224】

なお、溶媒による希釈率は、第1のエレクトロクロミック組成物の溶解性、塗工法、第1エレクトロクロミック層の厚みなどにより変わり、適宜選択することができる。

【0225】

塗布は、例えば、浸漬塗工法、スプレーコート法、ビードコート法、リングコート法などにより行うことができる。

【0226】

また、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法では、塗布した第1のエレクトロクロミック組成物に対し、外部からエネルギーを与えて架橋する工程(架橋工程)を含んでもよい。

【0227】

架橋工程では、第1の電極上に第1のエレクトロクロミック組成物を塗布後、外部からエネルギーを与え、硬化させて、第1のエレクトロクロミック層を形成する。外部エネルギーとしては、例えば、熱、光、放射線などが挙げられる。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、または各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い、塗工表面側、あるいは支持体側から加熱することによって行われる。

【0228】

加熱温度は、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、60 以上170 以下が好ましい。光のエネルギーとしては、主に紫外光(UV)に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。UVの照射

10

20

30

40

50

光量は、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、 $5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上 $15,000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下が好ましい。

【0229】

次に、第2の支持体17上に第2の電極16を形成する。その後、第2のエレクトロクロミック組成物および導電性乃至半導体性ナノ構造体を含むエレクトロクロミック複合体を含有する塗布液を第2の電極16上に塗布する。これにより、第2の支持体17上に、順次、第2の電極16、第2のエレクトロクロミック層15が形成された第2の積層体を作製する。

【0230】

エレクトロクロミック複合体に含まれる第2のエレクトロクロミック組成物および導電性乃至半導体性ナノ構造体は、第1実施形態のエレクトロクロミック素子で説明したものと同様のものを用いることができる。

10

【0231】

次に、第1の積層体と第2の積層体との間に電解質液を塗布し、第1の積層体と第2の積層体とを電解質層14Aを介して設ける。これにより、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aが製造される。電解質層14Aを構成する電解質が光や熱によって硬化可能である場合、第1の積層体と第2の積層体とを電解質を介して貼り合せた後に硬化させる。

【0232】

なお、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法では、更に必要に応じて、その他の工程を含んでもよい。

20

【0233】

その他の工程として、例えば、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aが絶縁性多孔質層を含む場合、絶縁性多孔質層は第1のエレクトロクロミック層13上に形成されてもよい。また、絶縁性多孔質層は、第2のエレクトロクロミック層15の下面上に形成されてもよいし、電解質層14Aを構成する電解質と混合されてもよい。

【0234】

その他、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aは、劣化防止層や保護層を含む場合、これらの層を本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10A内に形成してもよい。

30

【0235】

[第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子]

第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子について説明する。本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bは、上述の図1に示す第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aの第1のエレクトロクロミック層13を設けていないものである。そして、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bは、第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aの電解質層14Aに代えて、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を含んだ電解質層を用いたものである。

【0236】

図2は、第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の構成の一例を示す図である。図2に示すように、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bは、第1の支持体11と、表示電極12と、電解質層14Bと、第2のエレクトロクロミック層15と、対向電極16と、第2の支持体17とを有する。これらの部材は、第1の支持体11側からこの順に積層して構成される。電解質層14Bは、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物と電解質と含んで構成されている。本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bを構成するそれぞれの部材は、第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aと同様であるため、詳細な説明は省略する。

40

【0237】

[第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法]

第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の製造方法の一例について説明する。

50

本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bの製造方法は、上述の図1に示す第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Aの第1のエレクトロクロミック層13を設けていない。そして、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bの製造方法は、電解質層14Aに代えて、本実施形態に係るエレクトロクロミック組成物を含んだ電解質層14Bを形成している。

【0238】

すなわち、第1の支持体11上に第1の電極12を形成する。第2の支持体17上に、順次、第2の電極16、第2のエレクトロクロミック層15が形成された第2の積層体を作製する。

【0239】

次に、実施形態に係るエレクトロクロミック組成物および電解質を含む電解質液を準備する。その後、第1の電極12と第2の積層体との間に電解質液を塗布し、第1の電極12と第2の積層体とを電解質層14Bを介して設ける。これにより、本実施形態に係るエレクトロクロミック素子10Bが製造される。

【0240】

上記各実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、光耐久性および繰返し耐久性に優れている。そのため、上記各実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、例えば、エレクトロクロミックディスプレイ、株価の表示板などの大型表示板、防眩ミラー、調光ガラスなどの調光素子に好適に使用することができる。また、上記各実施形態に係るエレクトロクロミック素子は、タッチパネル式キースイッチなどの低電圧駆動素子、光スイッチ、光メモリー、電子ペーパー、電子アルバムなどに好適に使用することができる。

【0241】

以上の通り、実施形態を説明したが、上記実施形態は、例として提示したものであり、上記実施形態により本発明が限定されるものではない。上記実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の組み合わせ、省略、置き換え、変更などを行うことが可能である。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【実施例】

【0242】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0243】

<実施例1>

(合成例1)エレクトロクロミック化合物1の合成

以下の合成スキーム(1)に従い、エレクトロクロミック化合物1を合成した。

【0244】

合成スキーム(1)

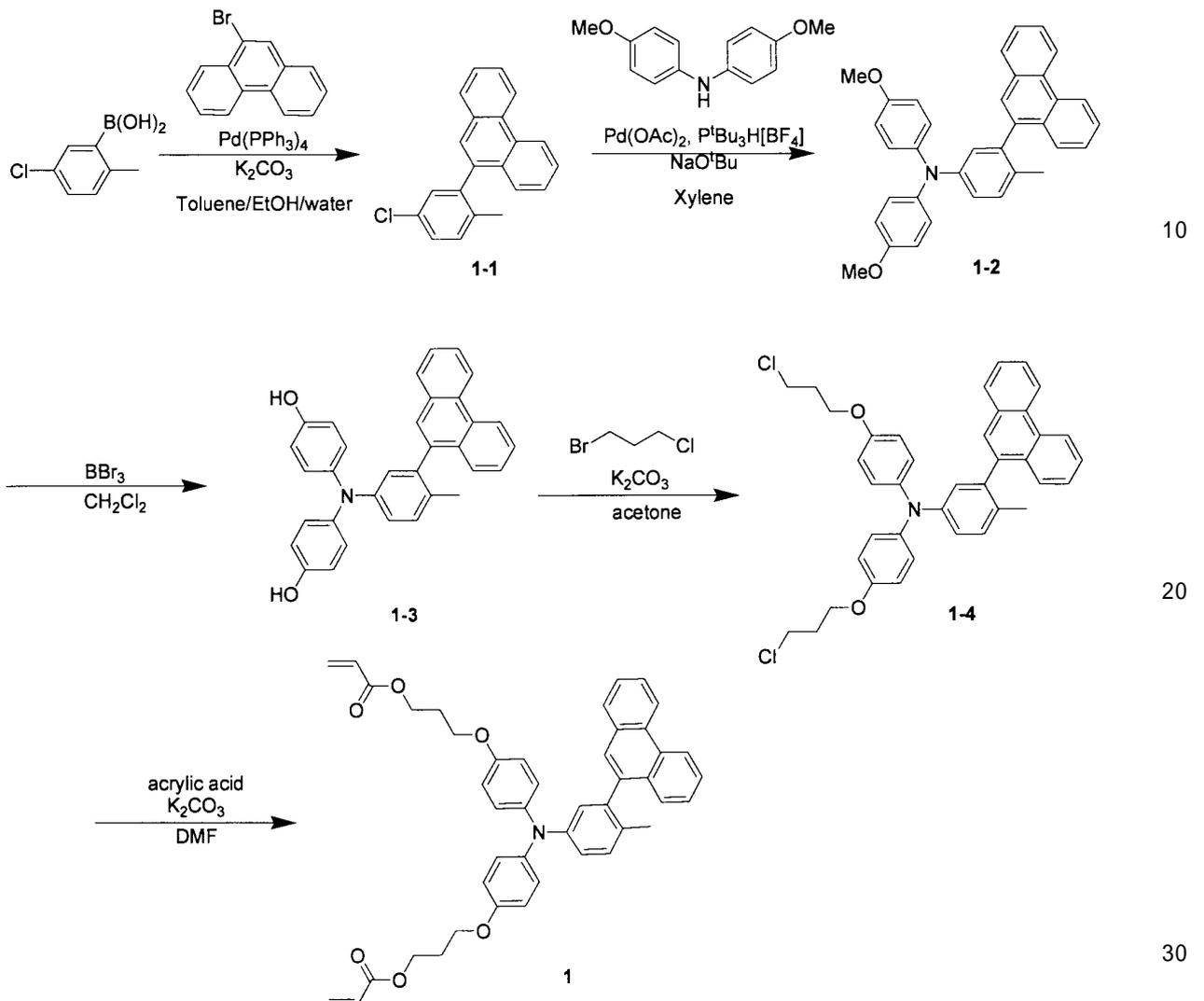
【0245】

10

20

30

【化 4 1】



【 0 2 4 6 】

(化合物 1 - 1 の合成)

4 つ口フラスコに、4 - クロロ - 2 - メチルフェニルボロン酸 (TCI社製、1.70 g、10 mmol)、9 - プロモフェナントレン (2.57 g、10 mmol)、炭酸カリウム (関東化学製微粉末、30 mmol、4.15 g) を入れ、アルゴンガスで置換した。その後、トルエン (35 mL)、エタノール (10 mL)、水 (5 mL) を加え、アルゴンガスで 10 分間バブリングを行った。続けて、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (TCI社製、116 mg、0.1 mmol) を加えて、内温約 90 で 2.5 時間還流加熱を行った。4 - クロロ - 2 - メチルフェニルボロン酸 (170 mg、1 mmol) を追加して、2 時間同温度で加熱した。溶液を室温まで冷却し、酢酸エチルと水を加えて、有機層を分離した後、水層を酢酸エチルで 3 回抽出した。合わせた有機層を水で 1 回洗浄し、続けて飽和食塩水で 1 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥させ、乾燥剤を濾別し、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサンおよび酢酸エチルからなる混合溶媒 (ヘキサン/酢酸エチル = 98/2 (体積基準)) に溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色のアモルファスとして、目的物である化合物 1 - 1 を得た (収量 2.99 g、収率 98.6%)。

【 0 2 4 7 】

(化合物1-2の合成)

4つ口フラスコに、得られた化合物1-1(2.90g、9.8mmol)、4,4'-ジメトキシジフェニルアミン(TCI社製、2.26g、9.8mmol)、酢酸パラジウム(TCI社製、23mg、0.1mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート(TCI社製、87mg、0.30mmol)を入れ、アルゴンガスで置換した。その後、キシレン(20mL)を加え、アルゴンガスで10分間バブリングを行った。溶液を70℃に加熱し、ナトリウムtert-ブトキシド(TCI社製、1.88g、19.6mmol)を加えた。溶液をバス温度120℃で5.5時間加熱した。その後、溶液を室温まで冷却し、シリカゲル濾過を行った。シリカゲルをトルエンで洗浄し、合わせたろ液を減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサンおよびトルエンからなる混合溶媒(ヘキサン/トルエン=4/6(体積基準))に溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーでのLC分離には移動相の組成を変化させるグラジエント法を用いた。ヘキサンとトルエンとの比は、ヘキサン:トルエン=4:6となるようにし、その後組成を変化させ、ヘキサンとトルエンとの比は、ヘキサン:トルエン=6:4となるようにした。その後、精製した残渣を減圧乾燥することで、無色のアモルファスとして、目的物である化合物1-2を得た(収量2.88g、収率59.4%)。

【0248】

得られた化合物1-2の同定は、核磁気共鳴分光法¹H-NMR(JEOL社製、500MHz)およびMS(Waters社製、LC-T-Premier、ASAPプローブ)を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物1-2であることを確認した。

【0249】

(化合物1-3の合成)

4つ口フラスコに、アルゴン雰囲気下、化合物1-2(2.476g、5mmol)、ジクロロメタン(40mL)を入れ、溶液を内温-5℃まで冷却した。その後、1M BBr₃(ジクロロメタン溶液40mL)を20分かけて滴下した。そのままの温度で1時間攪拌し、溶液を室温まで昇温させ、1時間半攪拌した。再度、溶液を0℃まで冷却し、メタノール(40mL)を滴下した。溶媒を減圧留去した後、酢酸エチルと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、有機層を分離し、水層を酢酸エチルで2回抽出した。合わせた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄し、続けて飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥させた後、乾燥剤を濾別し、濃縮することで目的物である化合物1-3を得た(収量2.85g、収率122%)。

【0250】

得られた化合物1-3の同定は、¹H-NMR(JEOL社製、500MHz)およびMS(Waters社製、LC-T-Premier、ASAPプローブ)を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物1-3であることを確認した。

【0251】

(化合物1-4の合成)

4つ口フラスコに、アルゴン雰囲気下、化合物1-3(2.85g、5mmol)、アセトン(40mL)、1-ブロモ-クロロプロパン(6.28g、40mmol)、炭酸カリウム(6.35g、46.4mmol)を入れ、溶液をバス温度60℃で9時間攪拌した。溶液を室温まで冷却し、沈殿物を濾過した後、ろ液を濃縮した。得られたオイルをヘキサンに溶解させ、カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマトグラフィーでのLC分離には移動相の組成を変化させるグラジエント法を用い、溶媒の組成を変化させ、ヘキサンをヘキサンとトルエンとの比がヘキサン:トルエン=3:7となるようにした。その後、精製した残渣を減圧乾燥することで、無色のアモルファスとして目的物である化合物1-4を得た(収量2.95g、収率95.0%)。

【0252】

得られた化合物 1 - 4 の同定は、 ^1H -NMR (JEOL 社製、500 MHz) および MS (Waters 社製、LC T - Premier、ASAP プローブ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 1 - 4 であることを確認した。

【0253】

(化合物 1 の合成)

4 つ口フラスコに、化合物 1 - 4 (2.95 g、4.75 mmol)、アクリル酸 (2.05 g)、ジブチルヒドロキシルエン (以下 BHT、3 mg)、DMF (300 mL)、炭酸カリウム (4.73 g) を入れ、溶液をバス温度 85 で 10 時間撹拌した。溶液を室温まで冷却し、酢酸エチル、ヘキサン、水を加えて、有機層を分離した後、水層を酢酸エチルで 3 回抽出し、合わせた有機層を水で 2 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥させ、乾燥剤を濾別し、濃縮して得られた残渣をヘキサンに溶解させ、カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマトグラフィーでの LC 分離には移動相の組成を変化させるグラジエント法を用い、溶媒の組成を変化させ、ヘキサンをヘキサンと酢酸エチルとの比がヘキサン：酢酸エチル = 65：35 となるようにした。その後、溶出液に BHT (2.2 mg) を加えて、濃縮し、さらに遮光減圧下 40 で乾燥させることにより、無色の粘性オイルとして、目的物である化合物 1 を得た (収量 2.93 g、収率 89.0%)。

10

【0254】

得られた化合物 1 の同定は、 ^1H -NMR (JEOL 社製、500 MHz) および MS (Waters 社製、LC T - Premier、ASAP プローブ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 1 であることを確認した。

20

【0255】

(合成例 2) エレクトロクロミック化合物 2 の合成

以下の合成スキーム (2) に従い、エレクトロクロミック化合物 2 を合成した。

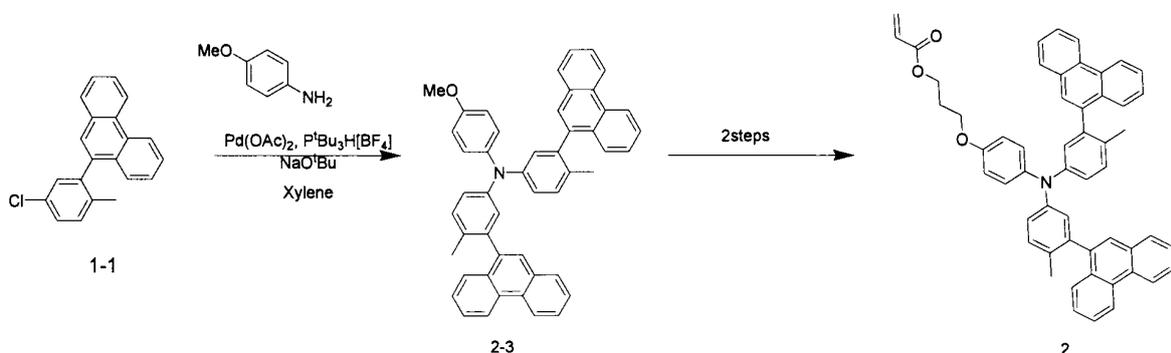
【0256】

合成スキーム (2)

【0257】

【化 4 2】

30



40

【0258】

(化合物 2 - 3 の合成)

上記の化合物 1 - 2 の合成において、化合物 1 - 1 の当量を 2 当量とし、4, 4'-ジメトキシジフェニルアミンの代わりに 4 - メトキシアニリンを用いたこと以外は、化合物 1 - 2 を合成する場合と同様にして行った。これにより、無色のアモルファスとして、目的物である化合物 2 - 3 を得た (収量 3.3 g、収率 60%)。

50

【0259】

得られた化合物 2 - 3 の同定は、 ^1H -NMR (JEOL 社製、500 MHz) および MS (Waters 社製、LCT - Premier、ASAP プローブ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、下記のような結果が得られ、得られた化合物が目的とする化合物 2 - 3 であることを確認した。

【0260】

(化合物 2 の合成)

上記の化合物 1 の合成において、化合物 1 - 3 の代わりに化合物 2 - 3 を用いたこと以外は、化合物 1 を合成する場合と同様にして行い、無色の粘性オイルとして、化合物 2 を得た (収量 4.2 g、収率 90.0%)。

10

【0261】

得られた化合物 2 の同定は、 ^1H -NMR (JEOL 社製、500 MHz) および MS (Waters 社製、LCT - Premier、ASAP プローブ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、下記のような結果が得られ、得られた化合物が目的とする化合物 2 であることを確認した。

【0262】

(合成例 3) エレクトロクロミック化合物 3 の合成

以下の合成スキーム (3) に従い、エレクトロクロミック化合物 3 を合成した。

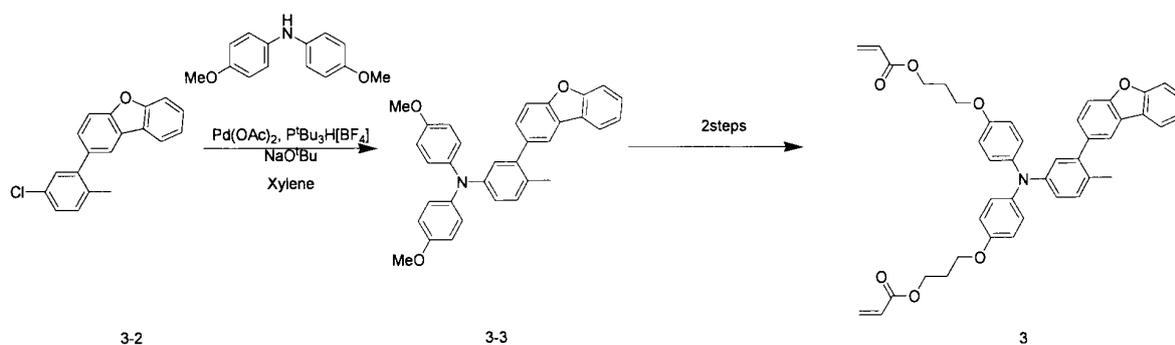
【0263】

合成スキーム (3)

20

【0264】

【化 4 3】



30

【0265】

(化合物 3 - 2 の合成)

上記の化合物 1 - 2 の合成において、9 - プロモフェナントレンの代わりに、2 - プロモジベンゾフランを用いたこと以外は、化合物 1 - 2 を合成する場合と同様にして行い、化合物 3 - 2 を合成した。

40

【0266】

得られた化合物 3 - 2 の同定は、 ^1H -NMR (JEOL 社製、500 MHz) および MS (Waters 社製、LCT - Premier、ASAP プローブ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 3 - 2 であることを確認した。

【0267】

(化合物 3 - 3 の合成)

化合物 1 - 3 の合成において、化合物 1 - 2 の代わりに、化合物 3 - 2 を用いたこと以外は、化合物 1 - 3 を合成する場合と同様にして行い、無色のアモルファスとして、化合

50

物 3 - 3 を得た (収量 2 . 5 g 、 収率 5 8 . 5 %) 。

【 0 2 6 8 】

得られた化合物 3 - 3 の同定は、 ^1H - NMR (J E O L 社製、5 0 0 M H z) および MS (W a t e r s 社製、L C T - P r e m i e r 、 A S A P プ ロ ー プ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 3 - 3 であることを確認した。

【 0 2 6 9 】

(化合物 3 の合成)

化合物 1 の合成において、化合物 1 - 3 の代わりに化合物 3 - 3 を用いたこと以外は、化合物 1 を合成する場合と同様にして行い、無色の粘性オイルとして、エレクトロクロミック化合物 2 を得た (収量 2 . 9 g 、 収率 9 2 . 0 %)

【 0 2 7 0 】

得られた化合物 3 の同定は、 ^1H - NMR (J E O L 社製、5 0 0 M H z) および MS (W a t e r s 社製、L C T - P r e m i e r 、 A S A P プ ロ ー プ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 3 であることを確認した。

【 0 2 7 1 】

(合成例 4) エレクトロクロミック化合物 4 の合成

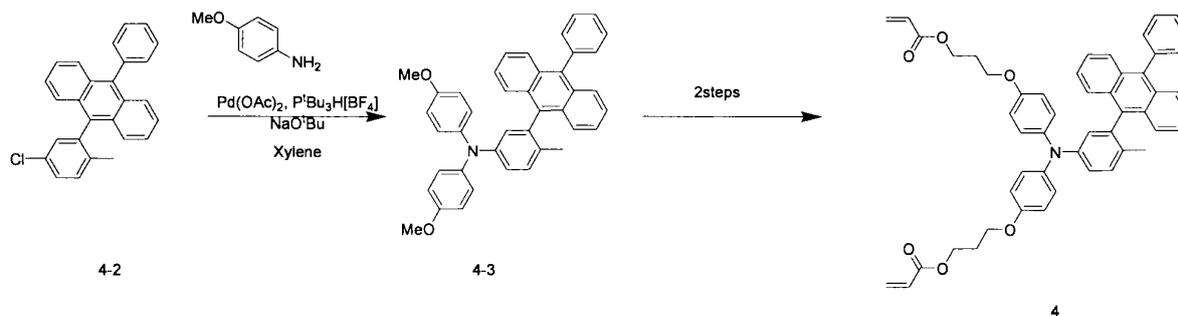
以下の合成スキーム (4) に従い、エレクトロクロミック化合物 4 を合成した。

【 0 2 7 2 】

合成スキーム (4)

【 0 2 7 3 】

【 化 4 4 】



【 0 2 7 4 】

(化合物 4 - 2 の合成)

化合物 1 - 2 の合成において、9 - プロモフェナントレンの代わりに、9 - プロモ - 1 0 - フェニルアントラセンを用いたこと以外は、化合物 1 - 2 を合成する場合と同様にして行い、化合物 4 - 2 を合成した。

【 0 2 7 5 】

得られた化合物 4 - 2 の同定は、 ^1H - NMR (J E O L 社製、5 0 0 M H z) および MS (W a t e r s 社製、L C T - P r e m i e r 、 A S A P プ ロ ー プ) を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物 4 - 2 であることを確認した。

【 0 2 7 6 】

(化合物 4 - 3 の合成)

化合物 1 - 3 の合成において、化合物 1 - 2 の代わりに、化合物 4 - 2 を用いたこと以外は、化合物 1 - 3 を合成する場合と同様にして行い、無色のアモルファスとして、化合物 4 - 3 を得た (収量 3 . 1 g 、 収率 5 5 . 5 %) 。

【0277】

得られた化合物4-3の同定は、¹H-NMR (JEOL社製、500MHz)およびMS (Waters社製、LCI-Premier、ASAPプローブ)を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物4-3であることを確認した。

【0278】

(化合物4の合成)

化合物1の合成において、化合物1-3の代わりに化合物4-3を用いたこと以外は、化合物1-3を合成する場合と同様にして行い、無色の粘性オイルとして、エレクトロクロミック化合物4を得た(収量2.0g、収率88.0%)。

10

【0279】

得られた化合物4の同定は、¹H-NMR (JEOL社製、500MHz)およびMS (Waters社製、LCI-Premier、ASAPプローブ)を用いて行った。その結果、得られた構造および分子量に矛盾はなく、得られた化合物が目的とする化合物4であることを確認した。

【0280】

<第1の形態に係るエレクトロクロミック素子の作製>

[実施例1-1]

実施例1-1のエレクトロクロミック素子の作製例を、以下に示す。

(第1の電極上への第1のエレクトロクロミック層の形成)

20

第1の電極上に第1のエレクトロクロミック層を形成するために、以下に示す組成の第1のエレクトロクロミック組成物を調製した。

(組成)

・アクリロキシ基を有するエレクトロクロミック化合物1-1(例示化合物1):50質量部

・IRGACURE184(BASFジャパン株式会社製):5質量部

・モノアクリロキシ基を有するポリエチレングリコール「プレナーPME400」(以下「PME400」という。日本油脂株式会社製):50質量部

・メチルエチルケトン:900質量部

【0281】

30

次に、得られた第1のエレクトロクロミック組成物を、第1の電極としてのITOガラス基板(40mm×40mm、厚み0.7mm、ITO膜厚:約100nm)上にスピンコート法により塗布した。得られた塗布膜をUV照射装置(ウシオ電機株式会社製、SPOTCURE)により10mWで60秒間照射した後、60で10分間アニール処理を行うことにより、平均厚み400μmの架橋した第1のエレクトロクロミック層を形成した。

【0282】

(第2の電極上への劣化防止層の形成)

次に、第2の電極としてのITOガラス基板(40mm×40mm、厚み0.7mm、ITO膜厚:約100nm)上に、劣化防止層として酸化チタンナノ粒子分散液(商品名:SP210、昭和タイタニウム株式会社製、平均粒子径:約20nm)をスピンコート法により塗布した。その後、120で15分間アニール処理を行うことによって、厚み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。

40

【0283】

(第2の電極上への第2のエレクトロクロミック層の形成)

第2の電極上に第2のエレクトロクロミック層を形成するために、以下に示す組成の第2のエレクトロクロミック組成物を調製した。

(組成)

・水酸基と結合可能な官能基を有するエレクトロクロミック化合物2(例示化合物A):20質量部

50

・テトラフルオロプロパノール：980質量部

【0284】

得られた第2のエレクトロクロミック組成物を、第2の電極に形成された酸化チタン粒子膜からなるナノ構造半導体材料上に、スピンコート法により塗布して吸着させた。その後、さらに未吸着の化合物をメタノールで洗浄することにより、第2のエレクトロクロミック層を形成した。

【0285】

(電解質液の充填)

以下に示す組成の電解質液を調製した。

(組成)

・IRGACURE 184 (BASFジャパン株式会社製)：5質量部

・PEG 400 DA (日本化薬株式会社製)：100質量部

・1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート (メルク社製)：50質量部

【0286】

得られた電解質液をマイクロピペットで30mg測り取り、劣化防止層および第2のエレクトロクロミック層を有する第2電極としてのITOガラス基板に対して滴下した。その上に、電極の引き出し部分があるように、架橋した第1のエレクトロクロミック層を有する第1の電極としてのITOガラス基板を貼り合せ、貼り合せ素子を作製した。得られた貼り合せ素子をUV照射装置(ウシオ電機株式会社製、SPOT CURE)により、10mWで60秒間、UV(波長250nm)を照射した。以上により、実施例1-1のエレクトロクロミック素子を作製した。

【0287】

(発消色駆動)

作製した実施例1-1のエレクトロクロミック素子の発消色を確認した。測定結果を図3に示す。第1の電極の引き出し部分と第2の電極の引き出し部分との間に、-2Vの電圧を5秒間印加させた。その結果、第1の電極層と第2の電極層の重なった部分に、第1のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック化合物1に由来する発色が確認された。また、第2のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック化合物2に由来する発色が確認された。次いで、第1の電極の引き出し部分と第2の電極の引き出し部分との間に、+2Vの電圧を5秒間印加させたところ、第1の電極層と第2の電極層の重なった部分が消色し、透明になったことが確認できた。

【0288】

[実施例1-2~1-20]

実施例1-1において、エレクトロクロミック化合物1として用いた例示化合物1を、例示化合物2~20に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロクロミック素子を作製した。

【0289】

[比較例1-1~1-5]

実施例1-1において、エレクトロクロミック化合物1として用いた例示化合物1を、以下に示す比較化合物1~5に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロクロミック素子を作製した。

【0290】

<比較化合物1>

【0291】

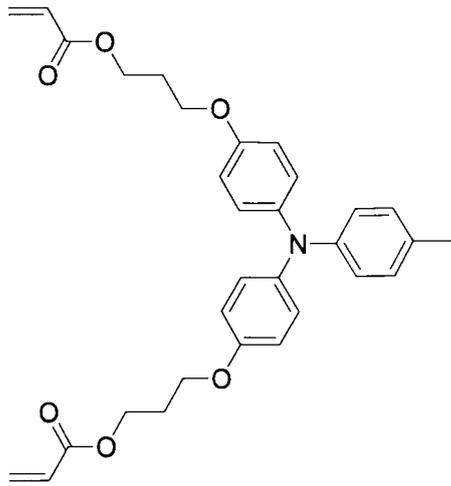
10

20

30

40

【化 4 5】



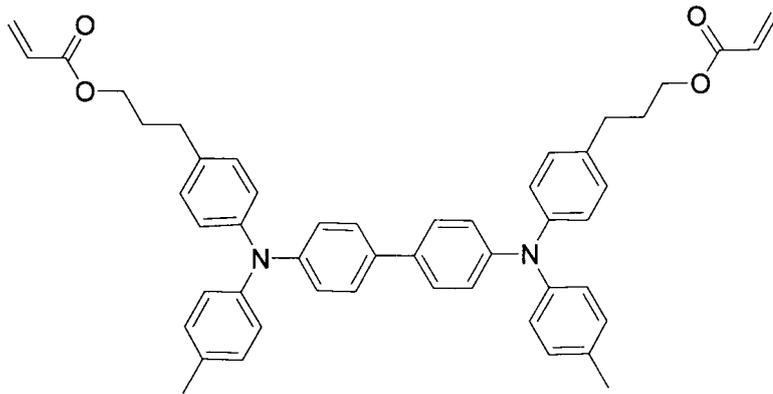
10

【 0 2 9 2】

< 比較化合物 2 >

【 0 2 9 3】

【化 4 6】



30

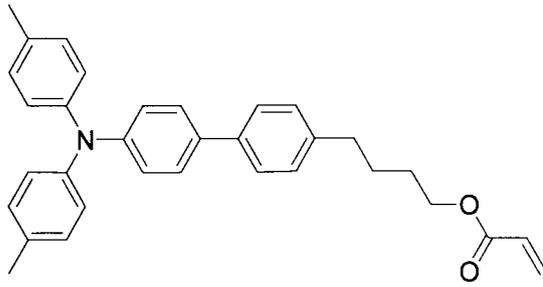
【 0 2 9 4】

< 比較化合物 3 >

【 0 2 9 5】

40

【化 4 7】



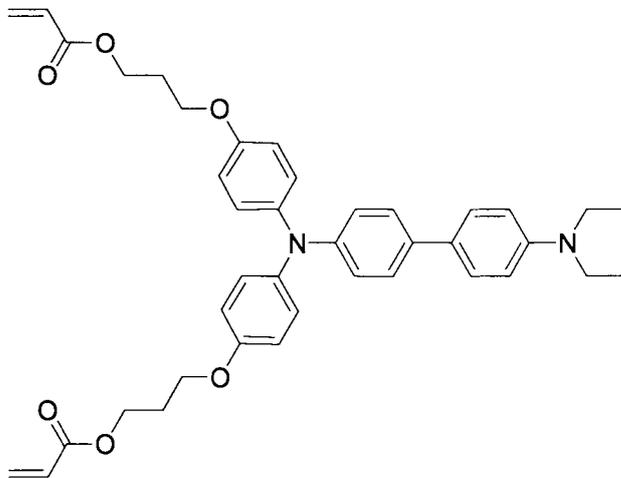
10

【 0 2 9 6】

< 比較化合物 4 >

【 0 2 9 7】

【化 4 8】



20

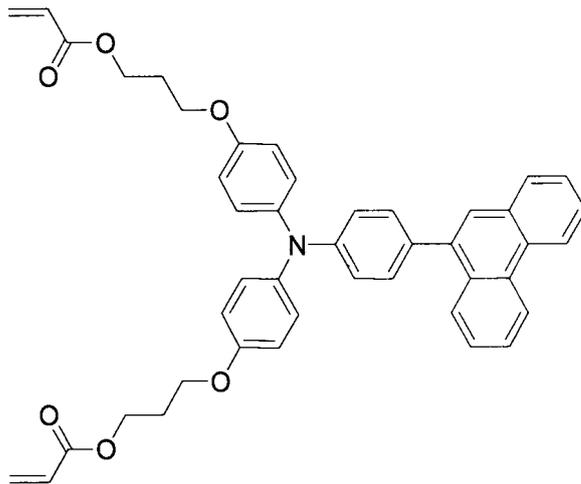
30

【 0 2 9 8】

< 比較化合物 5 >

【 0 2 9 9】

【化 4 9】



10

【0300】

それぞれの実施例および比較例で用いたエレクトロクロミック化合物の種類と適用位置について表1に示す。

20

【0301】

<評価>

作製したそれぞれのエレクトロクロミック素子を用いて、繰返し試験、連続発色試験、光耐久性試験、および色彩試験を行った。

【0302】

[試験1-1:繰返し耐久性試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、第1の電極の引き出し部分と第2の電極の引き出し部分との間に、-2Vの電圧を5秒間印加させた後、+2Vの電圧を5秒間印加させる発消色駆動操作を1回とした。この発消色駆動操作を10000回繰り返した。そのときの可視領域(400~800nm)の吸収極大をmax(実施例1の場合、700nm)とした。その時の吸光度変化をUSB4000で測定し、下記基準で評価した。評価結果を表1に示す。

30

(評価基準)

- : maxの吸光度が初期状態に比べて90%以上である場合
- : maxの吸光度が初期状態に比べて80%以上である場合
- : maxの吸光度が初期状態に比べて50%以上である場合
- x: maxの吸光度が初期状態に比べて50%未満である場合

【0303】

[試験1-2:連続発色試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、第1の電極、第2の電極間に1.6Vの電圧を印加し、発色状態を48時間連続で維持した。印加前後の可視領域(380~800nm)の吸光度をUSB4000で測定し、イエローインデックス(YI)を算出し、前後のYIの差をYIとし、下記基準で評価した。評価結果を表1に示す。

40

(評価基準)

- : YIが1未満である場合
- : YIが1以上5未満である場合
- : YIが5以上10未満である場合
- x: YIが10以上である場合

50

【0304】

[試験1-3：光耐久性試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、第1の電極、第2の電極間に1.6Vの電圧を印加した。エレクトロクロミック素子の発色状態を保持しながら、紫外線カットフィルター（商品名：ルミクール1501UH、リンテック社製）を通して、人工太陽照明（商品名：SOLAX XC-100W、セリック社製、照度15万lux）を用いて光照射し、48時間連続で維持した。そして、エレクトロクロミック素子に重水素タングステンハロゲン光（商品名：DH-2000、オーシャンオプティクス株式会社製）を照射し、透過した光をUSB4000で検出し、透過スペクトルを測定した。そのときの可視領域（400nm以上800nm以下）の透過率が最小となる波長をmaxとした。その時の透過率を、下記基準で評価した。評価結果を表1

10

(評価基準)

- : maxの透過率が10%未満である場合
- : maxの透過率が10%以上30%未満である場合
- : maxの透過率が30%以上である場合
- x: maxの透過率が50%以上である場合

【0305】

[試験1-4：色彩試験]

作製した実施例1のエレクトロクロミック素子について、-2Vの電圧を5秒間印加させ、エレクトロクロミック素子を発色させ、そのときの可視領域（400～800nm）の吸収極大をmax（実施例1-1の場合700nm）とした。その時の吸光度変化をUSB4000で測定し、エレクトロクロミック化合物2の発色スペクトルを差し引いた目視の色彩を下記基準で評価した。評価結果を表1に示す。

20

(評価基準)

- : 目視の色彩が青色である場合。

【0306】

- x: 目視の色彩が青色以外である場合。

【0307】

【表 1】

実施例	エレクトロクロミック化合物1		エレクトロクロミック化合物2		試験 1-1	試験 1-2	試験 1-3	試験 1-4
	種類	適用位置	種類	適用位置				
実施例1-1	例示化合物1	第1の エレクトロ クロミック層	例示化合物A	第2の エレクトロ クロミック層	◎	◎	◎	○
実施例1-2	例示化合物2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-3	例示化合物3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-4	例示化合物4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-5	例示化合物5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-6	例示化合物6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-7	例示化合物7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-8	例示化合物8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-9	例示化合物9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-10	例示化合物10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-11	例示化合物11	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-12	例示化合物12	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-13	例示化合物13	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-14	例示化合物14	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-15	例示化合物15	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-16	例示化合物16	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-17	例示化合物17	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-18	例示化合物18	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-19	例示化合物19	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例1-20	比較化合物20	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
比較例1-1	比較化合物1	〃	〃	〃	〃	○	×	×
比較例1-2	比較化合物2	〃	〃	〃	〃	◎	◎	〃
比較例1-3	比較化合物3	〃	〃	〃	〃	○	×	〃
比較例1-4	比較化合物4	〃	〃	〃	○	△	〃	〃
比較例1-5	比較化合物5	〃	〃	〃	〃	○	△	〃

【0308】

表 1 に示されるように、第 1 の形態に係るエレクトロクロミック素子は、繰返し耐久性、連続発色、光耐久性、および色彩のいずれも満たし、連続駆動安定性および光耐久性に優れていたことが確認された。これに対して、従来公知のエレクトロクロミック素子は、光耐久性または色彩のいずれかが不十分であったことが確認された。

【0309】

< 第 2 の形態に係るエレクトロクロミック素子の作製 >

[実施例 2 - 1]

実施例 2 - 1 のエレクトロクロミック素子の作製例を、以下に示す。

(第一の電極上へのスペーサーの形成)

第 1 の電極としての I T O ガラス基板 (4 0 m m × 4 0 m m 、厚み 0 . 7 m m 、 I T O 膜厚 : 約 1 0 0 n m) 上にギャップ制御粒子 (粒径 8 0 μ m 、商品名マイクロパール G S 、積水化学社製) のイソプロパノール溶液を塗布し、8 0 で 3 分間乾燥させた。

【0310】

10

20

30

40

50

(第2の電極上への劣化防止層の形成)

次に、第2の電極としてのITOガラス基板(40mm×40mm、厚み0.7mm、ITO膜厚:約100nm)上に、劣化防止層として酸化チタンナノ粒子分散液(商品名:SP210、昭和タイタニウム株式会社製、平均粒子径:約20nm)をスピンコート法により塗布した。その後、120℃で15分間アニール処理を行うことによって、厚み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。

【0311】

(基板貼り合わせ)

第1の電極としてのITO基板と第2の電極としてのITO基板を電極取り出し部位として5mm図らして電極面を対向させて貼りあわせた。その後、二箇所の注入孔を除いて端面に封止材(TB3050B、スリーボンド社製)を塗布し、得られた貼り合せ素子をUV照射装置(ウシオ電機株式会社製、SPOTCURE)により10mWで60秒間、UV(波長250nm)を照射した。

10

【0312】

(電解質液の充填)

以下に示す組成の電解質液を調製した。

(組成)

- ・エレクトロクロミック化合物2-1(例示化合物M1):50質量部
- ・EMIM-FSI(メルク社製):100質量部
- ・炭酸プロピレン:600質量部

20

【0313】

得られた電解質液をマイクロピペットで30mg測り取り、セルの注入孔より注入した。注入孔を封止材で塞ぎ、同様にUV照射装置(ウシオ電機株式会社製、SPOTCURE)により10mWで60秒間、UV(波長250nm)を照射した。以上により、図2に示される実施例2-1のエレクトロクロミック素子を作製した。

【0314】

(発消色駆動)

作製した実施例2-1のエレクトロクロミック素子の発消色を、実施例1-1のエレクトロクロミック素子と同様にして確認した。その結果、第1の電極の引き出し部分と第2の電極の引き出し部分との間に、-2Vの電圧を5秒間印加させた時は、第1の電極層と第2の電極層の重なった部分に、第1のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック化合物1に由来する発色が確認された。また、第2のエレクトロクロミック層のエレクトロクロミック化合物2に由来する発色が確認された。また、第1の電極の引き出し部分と第2の電極の引き出し部分との間に、+2Vの電圧を5秒間印加させた時は、第1の電極層と第2の電極層の重なった部分が消色し、透明になったことが確認できた。

30

【0315】

[実施例2-2および2-3]

実施例2-1において、エレクトロクロミック化合物1として用いた例示化合物M1を、例示化合物M2およびM3に変更したこと以外は、実施例2-1と同様にしてエレクトロクロミック素子を作製した。

40

【0316】

[比較例2-1~2-5]

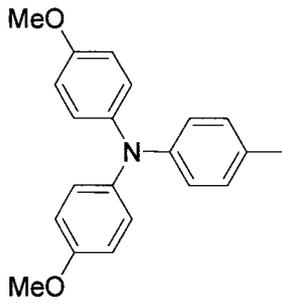
実施例2-1において、エレクトロクロミック化合物1として用いた例示化合物M1を、以下に示す比較化合物m1~m5に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてエレクトロクロミック素子を作製した。

【0317】

<比較化合物m1>

【0318】

【化50】



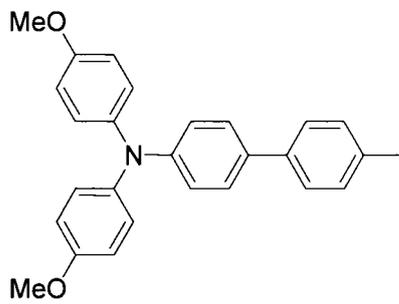
10

【0319】

<比較化合物m2>

【0320】

【化51】



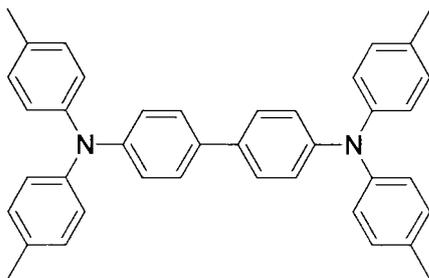
20

【0321】

<比較化合物m3>

【0322】

【化52】



40

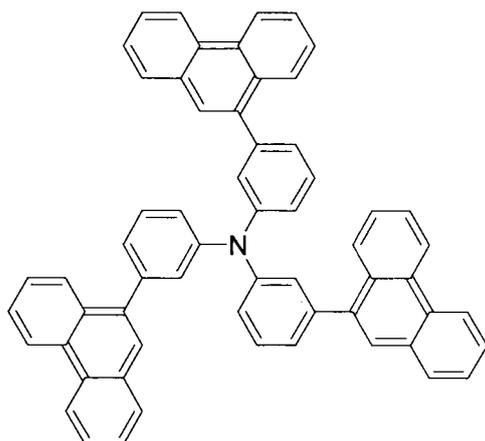
【0323】

<比較化合物m4>

【0324】

50

【化53】



10

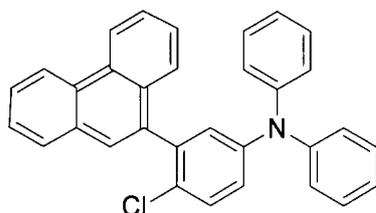
【0325】

<比較化合物m5>

【0326】

【化54】

20



30

【0327】

<評価>

作製したそれぞれのエレクトロクロミック素子を用いて、連続発色試験、光耐久性試験、色彩試験、および劣化物分析を行った。

【0328】

[試験2-1:連続発色試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、第1の電極と第2の電極との間に1.6Vの電圧を印加し、発色状態を48時間連続で維持した。印加前後の可視領域(380~800nm)の吸光度をUSB4000で測定し、イエローインデックス(YI)を算出し、前後のYIの差分をΔYIとし、下記基準で評価した。評価結果を表2に示す。

40

(評価基準)

- : YIが1未満である場合
- : YIが1以上5未満である場合
- : YIが5以上10未満である場合
- x: YIが10以上である場合

【0329】

[試験2-2:光耐久性試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、上記の

50

試験 1 - 3 と同様にして光耐久性試験を行い、評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 3 3 0 】

[試験 2 - 3 : 色彩試験]

作製したそれぞれの実施例および比較例のエレクトロクロミック素子について、上記の試験 1 - 4 と同様にして色彩試験を行い、評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 3 3 1 】

[試験 2 - 4 : 劣化物分析]

試験 2 - 2 を行った後のエレクトロクロミック素子の封止材を切除し、内部の電解液を取り出した。取り出した電解液を MeCN に溶解させ、LC/MS (商品名 HPLC Alliance / TOF-MS LCT-Premier、waters 社製) で分析を行った。環化体の定量は、フォトダイオード検出器 (200nm ~ 800nm) および MS (APCIモード) による検出を行い、300nm における吸光度の主成分との面積比より算出した。分析結果を下記評価基準で評価した。評価結果を表 2 に示す。

(分析条件)

カラム : Super ODS (内径 4.6mm x 100mm、東ソー社製)

溶媒 : (アセトニトリル : 水 = 50 : 50 100 : 0、リニアグラジエント 0 ~ 10 分、10 ~ 15 分の間アセトニトリル 100% で保持)

(評価基準)

○ : 環化体の発生が 1% 未満の場合

× : 環化体の発生が 1% 以上見られる場合

【 0 3 3 2 】

【表 2】

実施例	エレクトロクロミック化合物1		試験2-1	試験2-2	試験2-3	試験2-4
	種類	適用位置				
実施例2-1	例示化合物M1	電解質層	◎	◎	○	○
実施例2-2	例示化合物M2	〃	〃	〃	〃	〃
実施例2-3	例示化合物M3	〃	〃	〃	〃	〃
比較例2-1	比較化合物m1	〃	○	×	△	×
比較例2-2	比較化合物m2	〃	△	×	〃	〃
比較例2-3	比較化合物m3	〃	○	◎	〃	○
比較例2-4	比較化合物m4	〃	△	○	△	〃
比較例2-5	比較化合物m5	〃	△	〃	〃	〃

【 0 3 3 3 】

表 2 より、第 2 の形態に係るエレクトロクロミック素子は、連続駆動安定性、光耐久性に優れた青色発色が得られた。従来公知のエレクトロクロミック素子は、耐久性、青色発色の少なくともいずれか一方について不満足な結果となった。また、第 2 の形態に係るエレクトロクロミック化合物については、光照射時に副生することで、エレクトロクロミック素子の特性を低下させていた環化体 (カルバゾール誘導体) の発生がほとんど見られないことが確認された。よって、第 2 の形態に係るエレクトロクロミック化合物はエレクトロクロミック素子の光耐久性の向上に寄与しているといえる。

【符号の説明】

【 0 3 3 4 】

10A、10B エレクトロクロミック素子

11 第 1 の支持体

- 1 2 表示電極（第 1 の電極）
- 1 3 第 1 のエレクトロクロミック層
- 1 4 A、1 4 B 電解質層
- 1 5 第 2 のエレクトロクロミック層
- 1 6 対向電極（第 2 の電極）
- 1 7 第 2 の支持体

【先行技術文献】

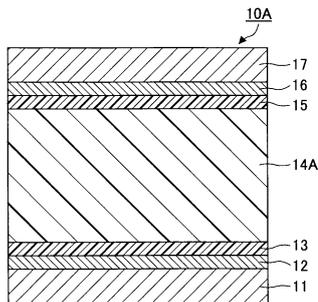
【特許文献】

【0335】

【特許文献1】特開2016-38572号公報

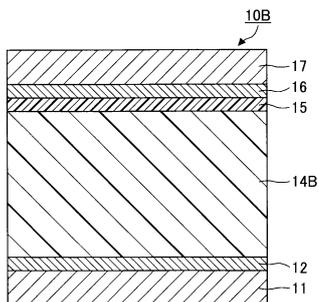
【図1】

第1の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の一例を示す図



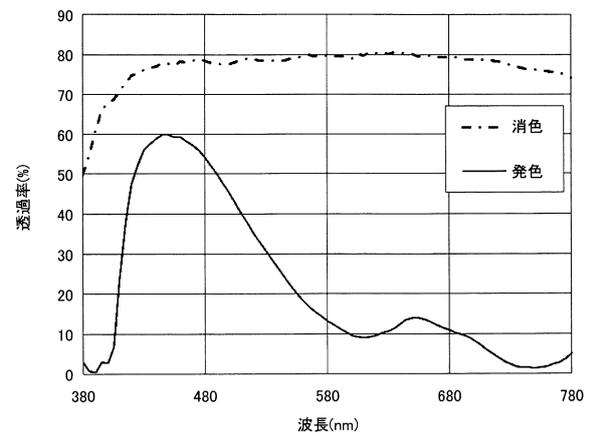
【図2】

第2の実施形態に係るエレクトロクロミック素子の一例を示す概略図



【図3】

実施例1-1のエレクトロクロミック素子の消色時および発色時における透過スペクトルを示す図



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 K	9/02	(2006.01)	C 0 9 K	9/02	A
G 0 2 F	1/1516	(2019.01)	G 0 2 F	1/1516	

(72)発明者 山本 諭
 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 篠田 雅人
 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 井上 満美子
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 国際公開第2016/148425(WO, A2)
 国際公開第2016/167491(WO, A1)
 韓国公開特許第10-2015-0116337(KR, A)
 特開2012-62450(JP, A)
 韓国公開特許第10-2016-0113783(KR, A)
 韓国公開特許第10-2016-0013692(KR, A)
 特開2007-291064(JP, A)
 国際公開第2014/021572(WO, A1)
 特開2002-175883(JP, A)
 国際公開第2015/041492(WO, A1)
 国際公開第2014/200260(WO, A1)
 国際公開第2014/073791(WO, A1)
 国際公開第2016/111254(WO, A1)
 国際公開第2016/104289(WO, A1)
 国際公開第2015/194791(WO, A2)
 国際公開第2015/130069(WO, A1)
 韓国公開特許第10-2011-0123701(KR, A)
 韓国登録特許第10-1072817(KR, B1)
 韓国公開特許第10-2011-0034981(KR, A)
 国際公開第2016/091887(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 1 7 / 0 0 - 2 1 7 / 9 4
 C 0 7 D 2 0 9 / 0 0 - 2 0 9 / 9 6
 C 0 7 D 3 0 7 / 0 0 - 3 0 7 / 9 4
 C 0 7 D 3 3 3 / 0 0 - 3 3 3 / 8 0
 C 0 9 K 9 / 0 0 - 9 / 0 2
 G 0 2 F 1 / 0 0 - 1 / 3 9
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)