

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6399835号  
(P6399835)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C09K</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	9/02	A
<b>G02F</b>	<b>1/153</b>	<b>(2006.01)</b>	G02F	1/153	
<b>G02F</b>	<b>1/15</b>	<b>(2006.01)</b>	G02F	1/15	508
			G02F	1/15	502

請求項の数 15 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2014-143666 (P2014-143666)  
 (22) 出願日 平成26年7月11日(2014.7.11)  
 (65) 公開番号 特開2016-20410 (P2016-20410A)  
 (43) 公開日 平成28年2月4日(2016.2.4)  
 審査請求日 平成29年6月26日(2017.6.26)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 山田 憲司  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 岡田 伸二郎  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

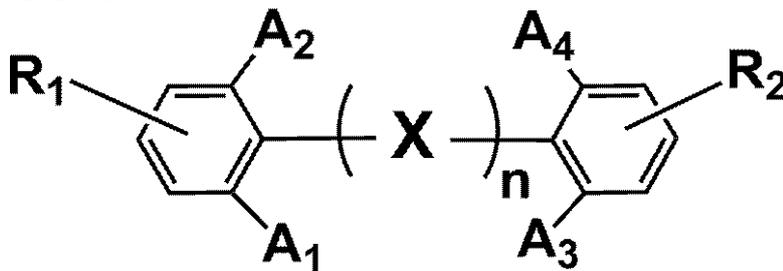
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノード性エレクトロクロミック化合物とカソード性エレクトロクロミック化合物とを有するエレクトロクロミック組成物であって、

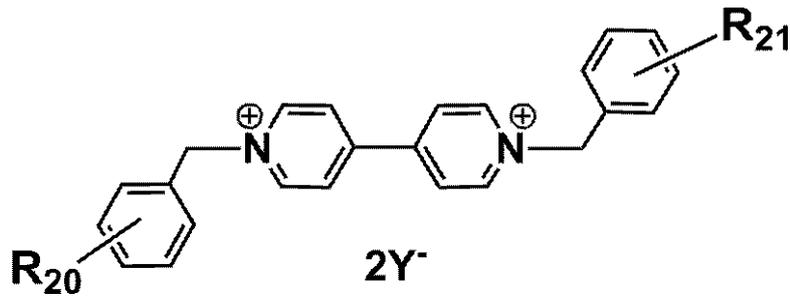
前記アノード性エレクトロクロミック化合物は下記一般式[1]で表され、前記カソード性エレクトロクロミック化合物は下記一般式[2]で表わされることを特徴とするエレクトロクロミック組成物。

【化1】



[ 1 ]

【化2】



10

[ 2 ]

一般式 [ 1 ] において、A 1 乃至 A 4 は炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる置換基を表す。

前記アリール基が置換基を有する場合、前記置換基は、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基または炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基の少なくともいずれかである。

R 1 および R 2 は、水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。前記 R 1 および R 2 で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。R 1 および R 2 は複数であってもよい。

20

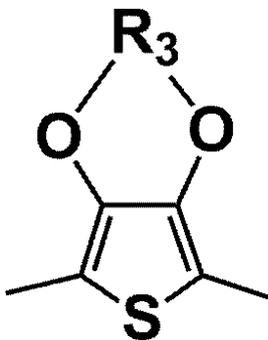
n は 1 乃至 5 の整数である。

一般式 [ 2 ] において、R 2 0 および R 2 1 は水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。前記 R 2 0 および R 2 1 で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキルエステル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基から選ばれる少なくともいずれか一種である。R 2 0 および R 2 1 は複数であってもよい。Y<sup>-</sup> は陰イオンを表す。

30

X は下記一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかの構造であり、n が 2 以上の場合、複数の X は下記一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] よりそれぞれ独立に選ばれる。

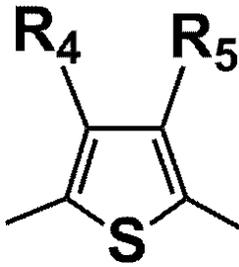
【化3】



40

[ 3 ]

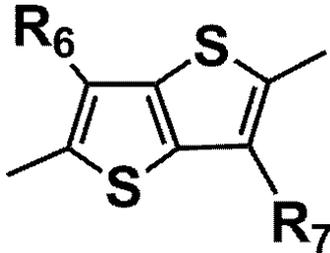
【化 4】



[ 4 ]

10

【化 5】



[ 5 ]

20

一般式 [ 3 ] において、R<sub>3</sub> は炭素原子数 1 以上 20 以下の分岐していても良いアルキレン基を表わす。

一般式 [ 4 ] において、R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> は水素原子または置換基を表わす。前記 R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキルエステル基、置換基を有していても良いアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。

【請求項 2】

前記 A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> の少なくともいずれか一方は炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基であ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組成物。

30

【請求項 3】

前記 A<sub>3</sub> および A<sub>4</sub> の少なくともいずれか一方は炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 4】

前記 A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> の少なくともいずれか一方で表わされる前記アルコキシ基は、メトキシ基またはイソプロポキシ基であり、前記 A<sub>3</sub> および A<sub>4</sub> の少なくともいずれか一方で表わされる前記アルコキシ基は、メトキシ基またはイソプロポキシ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 5】

前記 R<sub>20</sub> および R<sub>21</sub> は電子吸引性の置換基であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物。

40

【請求項 6】

前記 R<sub>20</sub> および R<sub>21</sub> は、tert-ブチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、ベンジルオキシ基、メチルエステル基、シアノ基のいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 7】

一般式 [ 1 ] で表わされるエレクトロクロミック化合物の重量比は、一般式 [ 1 ] で表わされるエレクトロクロミック化合物と、一般式 [ 2 ] で表わされるエレクトロクロミック化合物との合計を 100 mol % とした場合、10 mol % 以上 90 mol % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物

50

。

## 【請求項 8】

一般式 [ 1 ] で表わされるエレクトロクロミック化合物および一般式 [ 2 ] で表わされるエレクトロクロミック化合物とは別種の第三のエレクトロクロミック化合物を有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物。

## 【請求項 9】

溶媒と、電解質と、をさらに有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物。

## 【請求項 10】

前記電解質の濃度は、前記溶媒に対して  $0 \text{ mol/l}$  より大きく  $10 \text{ mol/l}$  以下であることを特徴とする請求項 9 に記載のエレクトロクロミック組成物。

10

## 【請求項 11】

一对の電極と、前記一对の電極の間に配置されているエレクトロクロミック層とを有するエレクトロクロミック素子であって、前記エレクトロクロミック層が請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック組成物を有することを特徴とするエレクトロクロミック素子。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載のエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子に接続されている能動素子とを有することを特徴とする光学フィルタ。

## 【請求項 13】

20

請求項 12 に記載の光学フィルタと、複数のレンズを有する撮像光学系とを有することを特徴とするレンズユニット。

## 【請求項 14】

請求項 12 に記載の光学フィルタと、撮像光学系と、前記光学フィルタを通して撮像する撮像素子とを有することを特徴とする撮像装置。

## 【請求項 15】

一对の透明基板と、請求項 11 に記載のエレクトロクロミック素子と、を有することを特徴とする窓材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、エレクトロクロミック組成物、エレクトロクロミック素子、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電気化学的な酸化還元反応により、物質の光学吸収の性質（呈色状態や光透過度）が変化するエレクトロクロミック（以下「EC」と省略する場合がある）材料としては種々の材料が報告されている。無機 EC 材料としては、 $\text{WO}_3$  等の金属酸化物を用いるものが知られているが、成膜方法が蒸着法等に限られ大面積のデバイスを作製する際に課題があった。

40

## 【0003】

一方、有機 EC 材料としては、ポリチオフェンやポリアニリン等の導電性高分子や、ピオロゲン、オリゴチオフェン等の有機低分子化合物等が知られている。ここで有機低分子系の EC 化合物としては、還元により着色するカソード性化合物であるピオロゲン誘導体やキノン誘導体、酸化により着色するアノード性化合物であるオリゴチオフェン誘導体、フェナジン誘導体等が挙げられる。

## 【0004】

有機低分子系の EC 化合物は、導電性高分子系の EC 化合物に比べて、消色時の透明性が高いことが知られている。

## 【0005】

50

特許文献1には酸化状態で着色するアノード性EC化合物として、フェナジン誘導体が記載されている。また特許文献2には、カソード性EC化合物として、ピオロゲン誘導体が記載されている。非特許文献1にはアノード性EC化合物としてオリゴチオフェン誘導体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2008-521031号公報

【特許文献2】特開平9-120088号公報

【特許文献3】特開2013-133329号公報

10

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】GUAY, J; KASAI, P; DIAZ, A et al. "CHAIN-LENGTH DEPENDENCE OF ELECTROCHEMICAL AND ELECTRONIC-PROPERTIES OF NEUTRAL AND OXIDIZED SOLUBLE ALPHA, ALPHA-COUPLED THIOPHENE OLIGOMERS" Chemistry of Materials. 1992年、4巻、5号、1097-1105

【非特許文献2】Corwin Hansch et al, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters" Chemical Reviews, 91巻、165-195, 1991年

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、有機低分子系のEC化合物を用いたEC素子は、一对の電極の間にアノード性EC化合物とカソード性EC化合物を溶解させた溶液が配置されている、いわゆるサンドイッチ型の相補型素子が知られている。

【0009】

アノード性EC化合物はその分子内に電子を豊富に有するため、酸化されやすい化合物である。その結果、アノード性EC化合物は電子ドナー性である。一方、カソード性EC化合物は分子内に電子が不足しているため、還元されやすい化合物である。その結果、カソード性EC化合物は電子アクセプター性である。したがって、両EC化合物を混合溶解した場合には、電子ドナー性分子と電子アクセプター性分子が相互作用し、電荷移動(CT; Charge Transfer)錯体を形成し、電荷移動錯体に基づく光吸収が可視域に現れる。アノード性EC化合物、カソード性EC化合物のそれぞれ単独では消色時に十分な無色透明性を有している場合でも、アノード性EC化合物とカソード性EC化合物を混合した場合には、可視域にCT性の吸収を有し、透明性が低下する点が課題であった。

30

【0010】

特許文献1には、アノード性EC化合物である特定の構造の5,10-ジヒドロフェナジン誘導体により、ピオロゲンを含む溶液の中においてCT性の光吸収が低減できることが記載されている。

40

【0011】

本発明は、アノード性EC化合物とカソード性EC化合物の分子構造制御により、両者を混合した場合のCT性の相互作用を抑制し、消色時に十分高い無色透明性を保つことができるEC組成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】

【0012】

そこで、本発明は、

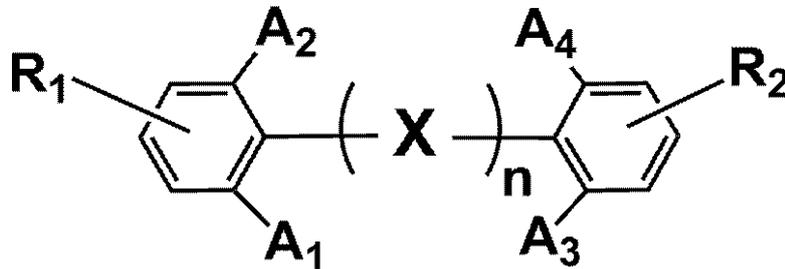
50

アノード性エレクトロクロミック化合物とカソード性エレクトロクロミック化合物とを有するエレクトロクロミック組成物であって、

前記アノード性エレクトロクロミック化合物は下記一般式 [ 1 ] で表され、前記カソード性エレクトロクロミック化合物は下記一般式 [ 2 ] で表わされることを特徴とするエレクトロクロミック組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】

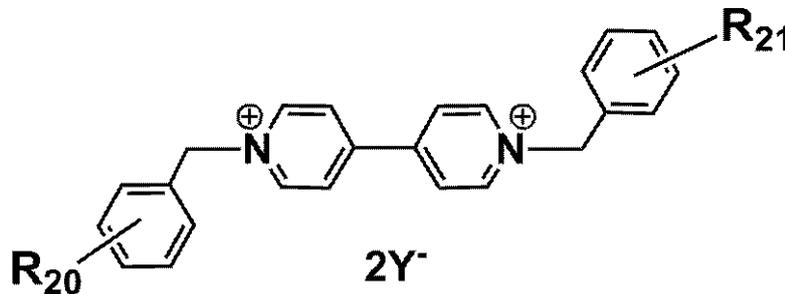


10

[ 1 ]

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



20

[ 2 ]

【 0 0 1 5 】

一般式 [ 1 ] において、A 1 乃至 A 4 は炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる置換基を表す。

30

【 0 0 1 6 】

前記アリール基が置換基を有する場合、前記置換基は、炭素原子数 1 以上 8 以下のアルキル基または炭素原子数 1 以上 8 以下のアルコキシ基の少なくともいずれかである。

【 0 0 1 7 】

R 1 および R 2 は、水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。前記 R 1 および R 2 で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。R 1 および R 2 は複数であってもよい。

40

n は 1 乃至 5 の整数である。

【 0 0 1 8 】

一般式 [ 2 ] において、R 2 0 および R 2 1 は水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。前記 R 2 0 および R 2 1 で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキルエステル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基から選ばれる少なくともいずれか一種である。R 2 0 および R 2 1 は複数であってもよい。

50

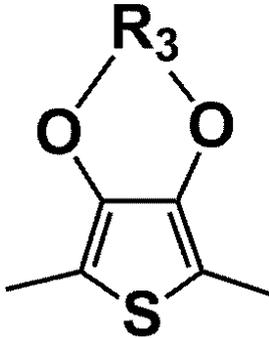
Y<sup>-</sup> は陰イオンを表す。

【 0 0 1 9 】

X は下記一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかの構造であり、n が 2 以上の場合、複数の X は下記一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] よりそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】

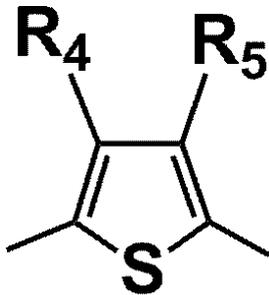


10

[ 3 ]

【 0 0 2 1 】

【 化 4 】

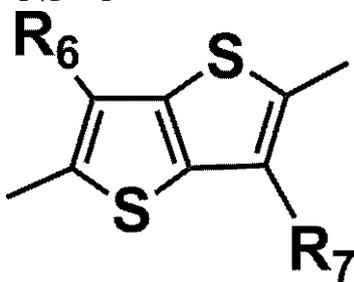


20

[ 4 ]

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



30

40

[ 5 ]

【 0 0 2 3 】

一般式 [ 3 ] において、R<sub>3</sub> は炭素原子数 1 以上 20 以下の分岐していても良いアルキレン基を表わす。

【 0 0 2 4 】

一般式 [ 4 ] において、R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> は水素原子または置換基を表わす。前記 R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表わされる前記置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキルエステル基、置換基を有していても良いアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。

50

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明によれば、CT性の光吸収が抑制され消色時に高い無色透明性を有するエレクトロクロミック組成物およびそれを有するエレクトロクロミック素子を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図1】本発明に係るEC組成物を構成するアノード性EC化合物の一例を分子モデルで示す図である。

【図2】本発明に係るEC素子の実施形態の一例を示す断面概略図である。

【図3】本発明の実施例1における吸収スペクトルを示す図である。

10

【図4】本発明の比較例1における吸収スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の実施例11におけるエレクトロクロミック素子の着消色時における透過率スペクトルを示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

## 【0028】

本発明は、アノード性EC化合物と、カソード性EC化合物とを有するEC組成物である。アノード性EC化合物と、カソード性EC化合物とが一般式[1]、一般式[2]でそれぞれ示される化合物であるため、CT性の光吸収が抑制することができる。

20

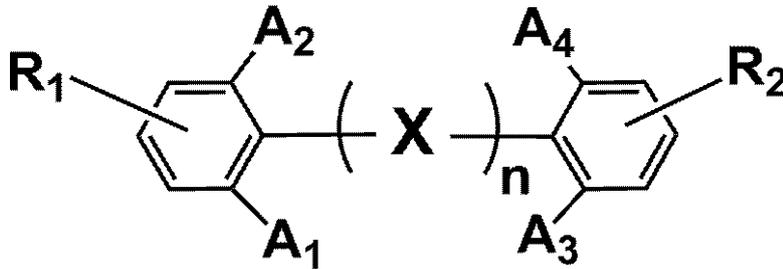
## 【0029】

(アノード性エレクトロクロミック化合物)

まず本発明に係るEC組成物を構成するアノード性エレクトロクロミック化合物(アノード性EC化合物)について説明する。本発明におけるアノード性EC化合物とは、酸化状態において可視光の透過率が、還元状態における可視光の透過率よりも低い化合物である。アノード性EC化合物は、下記一般式[1]で示される化合物である。

## 【0030】

## 【化6】



30

[ 1 ]

## 【0031】

一般式[1]中にXで示されるチオフェン誘導体と、それに結合したフェニル基とを有する。

40

## 【0032】

式[1]において、A1乃至A4は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基からそれぞれ独立に選択される置換基を表す。また本発明において、好ましくは、A1がA3と同じ置換基であり、A2がA4と同じ置換基である。

## 【0033】

A1乃至A4で表されるアルキル基は、直鎖状のものであってもよいし分岐状のものであってもよく、また環状のものでよい。A1乃至A4で表されるアルキル基として、好ましくは、炭素原子数1以上6以下のアルキル基である。

## 【0034】

50

A 1乃至A 4で表されるアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ビスクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。尚、アルキル基に含まれる水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換され、例えば、トリフルオロメチル基等となってもよい。

【0035】

A 1乃至A 4で表されるアルキル基として、好ましくは、メチル基、エチル基、ノルマルブチル基又はヘキシル基であり、より好ましくは、メチル基又はエチル基である。

【0036】

A 1乃至A 4で表されるアルコキシ基は、直鎖状のものであってもよいし分岐状のものであってもよく、また環状のものでよい。A 1乃至A 4で表されるアルコキシ基として、好ましくは、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ基である。

【0037】

A 1乃至A 4で表されるアルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0038】

A 1およびA 2の少なくともいずれか一方は、アルコキシ基であることが好ましい。また、A 3およびA 4の少なくともいずれか一方は、アルコキシであることが好ましい。

【0039】

上記のアルコキシ基のうち、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基又はイソプロポキシ基であり、より好ましくは、メトキシ基又はイソプロポキシ基である。

【0040】

A 1乃至A 4で表されるアリール基として、例えば、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基である。

【0041】

尚、A 1乃至A 4のいずれかがアリール基である場合、当該アリール基は、炭素原子数1以上8以下のアルキル基、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基又は置換シリル基、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、ジメチルアミノ基、トリイソプロピルシリル基等をさらに有してもよい。アリール基が置換基として有するアルキル基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基であることが好ましい。アリール基が置換基として有するアルコキシ基は、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基であることが好ましい。

【0042】

R 1およびR 2は、水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。R 1およびR 2で表わされる置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。

【0043】

前記アリール基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。R 1およびR 2が置換基の場合、1つの芳香環に置換されている数は1つでも複数でもよい。すなわち、R 1およびR 2は複数であってもよい。

【0044】

これらの置換基のうち、電子供与性の置換基はXで表わされるチオフェン部位の電子密度を高める効果があるため好ましい。置換基の電子供与により酸化電位が低くなり、EC素子とした際の駆動電圧を低くする効果、および酸化により生成するラジカルカチオンの安定性を高める効果がある。

【0045】

10

20

30

40

50

そのため、R 1 および R 2 で表される置換基としては、特にメチル基、エチル基、メトキシ基、イソプロポキシ基、ジメチルアミノ基が好ましい。これらの置換基は電子供与性が高いためである。

【 0 0 4 6 】

また、これらの R 1 および R 2 で表される置換基のうち、アルコキシ基やアルキルエステル基等の極性置換基は、極性溶媒への溶解性を高めることができるため、エレクトロクロミック層が溶液層である E C 素子に好適に用いられる。

【 0 0 4 7 】

これは、E C 材料を E C 層に高濃度溶解することで、着色時の高コントラスト化が可能となるためである。この観点では、R 1 および R 2 で表される置換基としては、特にメチルエステル基、イソプロピルエステル基、tert-ブチルエステル基、メトキシ基、イソプロポキシ基が好ましい。

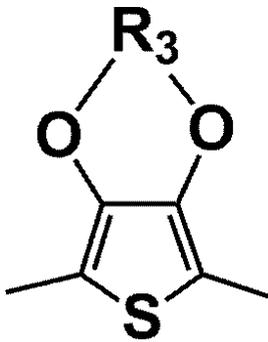
10

【 0 0 4 8 】

一般式 [ 1 ] 中の X は一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかで示されるチオフェン誘導体である。一般式 [ 1 ] 中の n は 1 乃至 5 の整数を表し、n が 2 以上の場合、複数の X は同じであっても異なってもよい。チオフェン誘導体は、酸化した場合に着色する E C 特性を示す化合物である。

【 0 0 4 9 】

【化 7】



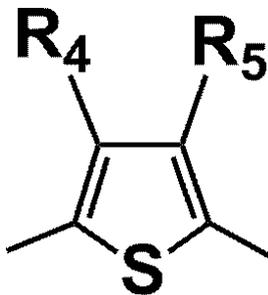
20

[ 3 ]

30

【 0 0 5 0 】

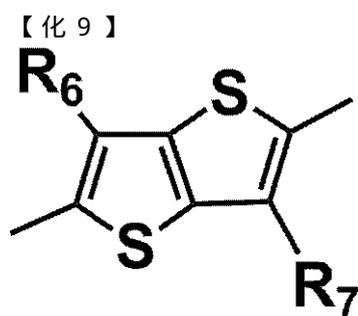
【化 8】



40

[ 4 ]

【 0 0 5 1 】



10

[ 5 ]

【 0 0 5 2 】

一般式 [ 3 ] 乃至 [ 5 ] において、R が記載されていない結合は、一般式 [ 1 ] に記載のフェニル基と結合する部分を表わす。

【 0 0 5 3 】

一般式 [ 3 ] において、R<sub>3</sub> で表されるアルキレン基は炭素原子数 1 以上 20 以下の分岐していても良いアルキレン基である。R<sub>3</sub> は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキレン基であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、n - プロピレン基、n - ブチレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

一般式 [ 4 ] 乃至 [ 5 ] において、R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> は水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表わされる置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキルエステル基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。

【 0 0 5 6 】

R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表される炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。このアルキル基は、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数 1 または 2 であることがより好ましい。

30

【 0 0 5 7 】

具体的には、例えばメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ビスシクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。さらに、アルキル基中の水素原子がフッ素原子に置換されていてもよく、例えば、トリフルオロメチル基等となってもよい。

【 0 0 5 8 】

中でも、メチル基、エチル基、ノルマルブチル基、またはヘキシル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表わされる炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。このアルコキシ基は、炭素原子数 1 以上 8 以下であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

R<sub>4</sub> 乃至 R<sub>7</sub> で表されるアリール基として、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基等が挙げられる。好ましくは、フェ

50

ニル基である。

【0062】

R4乃至R7で示されるアリール基は、炭素原子数1以上8以下のアルキル基、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ基を置換基として有してよい。

【0063】

R4乃至R7で表される炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、tert-ブチルエステル基、tert-アミルエステル基、ヘキシルエステル基、ヘプチルエステル基、オクチルエステル基、エチルヘキシルエステル基、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシルエステル基等が挙げられる。

10

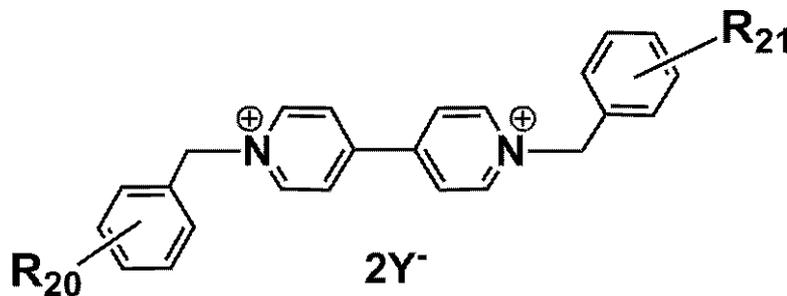
【0064】

(カソード性エレクトロクロミック化合物)

次に本発明に係るEC組成物を構成するカソード性エレクトロクロミック化合物(カソード性EC化合物)について説明する。本発明におけるカソード性EC化合物とは、還元状態における可視光の透過率が酸化状態における可視光の透過率よりも低い化合物である。カソード性EC化合物は、下記一般式[2]で示される化合物である。

【0065】

【化10】



20

[2]

【0066】

一般式[2]で表わされる化合物は、EC部位である4,4'-ビピリジニウム塩(ピオロゲン)と、それに結合した置換基を有していても良いベンジル基とを有する。

30

【0067】

一般式[2]において、R20およびR21は水素原子または置換基からそれぞれ独立に選ばれる。R20およびR21で表わされる置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、炭素原子数1以上20以下のアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基の少なくともいずれか一種である。R20およびR21が置換基の場合、1つの芳香環に置換されている数は1つでも複数でもよい。Y<sup>-</sup>は陰イオンを表す。

【0068】

40

R20およびR21で表されるアルキル基は、直鎖状のものであってもよいし分岐状のものであってもよく、また環状のものでよい。R20およびR21で表されるアルキル基として、好ましくは、炭素原子数1以上10以下のアルキル基である。

【0069】

R20およびR21で表されるアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。尚、アルキル基に含まれる水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換され、例えば、トリフルオロメチル基等となってもよい。

【0070】

50

R 2 0 および R 2 1 で表されるアルキル基として、好ましくは、メチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、又はトリフルオロメチル基であり、より好ましくは、tert-ブチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0071】

R 2 0 および R 2 1 で表されるアルコキシ基は、直鎖状のものであってもよいし分岐状のものであってもよく、また環状のものでよい。R 2 0 および R 2 1 で表されるアルコキシ基として、好ましくは、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基である。

【0072】

R 2 0 および R 2 1 で表されるアルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

10

【0073】

上記のアルコキシ基のうち、好ましくは、メトキシ基、tert-ブトキシ基又はベンジルオキシ基であり、より好ましくは、メトキシ基又はベンジルオキシ基である。

【0074】

R 2 0 および R 2 1 で表されるアルキルエステル基は、直鎖状のものであってもよいし分岐状のものであってもよく、また環状のものでよい。R 2 0 および R 2 1 で表されるアルキルエステル基として、好ましくは、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキルエステル基である。

【0075】

20

R 2 0 および R 2 1 で表されるアルキルエステル基として、例えば、メチルエステル基、エチルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、tert-ブチルエステル基、エチルヘキシルエステル基等が挙げられる。

【0076】

上記のアルキルエステル基のうち、好ましくは、メチルエステル基、tert-ブチルエステル基である。

【0077】

炭素原子数 1 以上 20 以下のアシル基として、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、またはバレニル基が挙げられ、特にアセチル基が好ましい。

【0078】

30

R 2 0 および R 2 1 で表されるアリール基として、例えば、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基である。

【0079】

これらの置換基のうち、電子吸引性の置換基は好ましい。ここで本発明において、電子吸引性の置換基とは、下記に記載のハメットの p 値が正の値を示す置換基のことである。ハメットの p の値は、Hammett 等によって置換安息香酸の酸解離平衡定数に及ぼす置換基の電子的効果から求められた置換基定数であり、非特許文献 2 等に記載の基を引用することができる。

【0080】

40

ハメットの p 値が正の値を示す電子吸引性置換基は、ビオロゲン部位の電子密度を低くし、EC 素子とした際の駆動電圧を低くする効果がある。そのため、R 2 0 および R 2 1 で表される置換基としては、特にトリフルオロメチル基、メチルエステル基、アセチル基、シアノ基が好ましい。これらの置換基は電子吸引性が高いためである。

【0081】

Y<sup>-</sup> で表わされる陰イオンとしては、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>などの陰イオンや、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などのハロゲン陰イオンが挙げられる。好ましくは PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>のいずれかである。

【0082】

50

(アノード性EC化合物とカソード性EC化合物からなるEC組成物)

本発明のEC組成物は、アノード性化合物およびカソード性化合物が有する置換基の立体障害効果により、アノード性およびカソード性EC化合物の分子間で起こる電子的な相互作用を低減することで、透明性を保持することができる。

【0083】

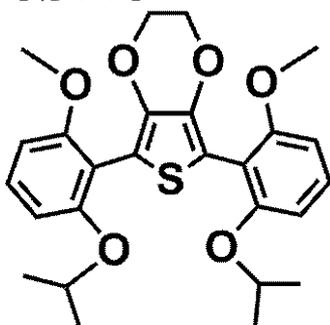
本発明における前記立体障害効果について、アノード性EC化合物を例にとり、説明する。

【0084】

図1は、本発明に係る有機化合物の一例である例示化合物A-6を分子モデルで示した図である。A-6の化学構造式を以下に示す。

【0085】

【化11】



例示化合物 A - 6

【0086】

図1では、本発明に係る有機化合物の中でA1乃至A4がイソプロポキシ基またはメトキシ基で、Xが3,4-エチレンジオキシチオフェンの場合の分子の立体構造を示している。尚、図1に示した立体構造は、電子状態計算ソフトウェアであるGaussian 03 \* Revision D.01を用いて基底状態の構造最適化計算を行なったものである。その際、量子化学計算法として、密度汎関数法(Density Functional Theory)を採用し、汎関数にはB3LYPを用いた。基底関数はGaussian 03, Revision D.01では6-31G\*を用いた。

【0087】

\* Gaussian 03, Revision D.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,  
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,  
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,  
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,  
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,  
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,  
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,  
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,  
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,  
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,  
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,  
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,  
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,  
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,

10

20

30

40

50

Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

【0088】

図1において、21は3,4-エチレンジオキシチオフェン平面であり、22はイソプロポキシ基およびメトキシ基を有するフェニル基である。EC特性を示す部位である3,4-エチレンジオキシチオフェン平面は、分子の末端部位であるA1乃至A4を有するフェニル基によって、他分子との分子間接触が困難な構造となっている。

【0089】

その結果、EC部位は、包摂された分子形状となるため、カソード性EC化合物との接触が抑制される。A1乃至A4で表わされる嵩高い立体障害基はメチル基以上の排除体積を持つことが望ましい。

10

【0090】

排除体積は、分子軌道計算等により求めることができる。

【0091】

カソード性EC化合物は、EC部位である4,4'-ピピリジニウム塩(ピオロゲン)部位にベンジル基が設けられることで立体障害基となり、アノード性EC化合物との接触が抑制され、電子的なCT相互作用を低減する。ベンジル基のみでも立体障害効果があるが、一般式[2]においてR20およびR21で表される置換基がベンジル基に置換されていることがより好ましい。

【0092】

アノード性またはカソード性EC化合物のどちらか一方のみに立体障害基を設けるのみでは、組成物の透明性が低下した。よって、アノード性EC化合物およびカソード性EC化合物の両方に立体障害性置換基を有していること好ましい。アノード性EC化合物カソード性EC化合物の両方が立体障害基である置換基を有することでCT相互作用の低減に効果がある。

20

【0093】

本発明に係るEC組成物は、一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物と、一般式[2]で表わされるエレクトロクロミック化合物とを有する。EC組成物に含まれる一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物の重量比は、一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物と一般式[2]で表わされるエレクトロクロミック化合物との合計を100mol%とした場合、10mol%以上90mol%以下であることが好ましく、40mol%以上60mol%以下であることが好ましい。

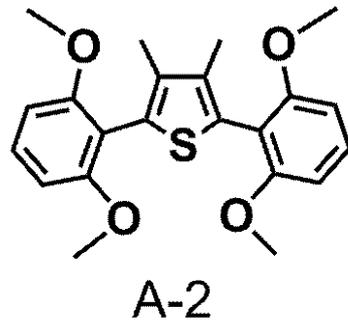
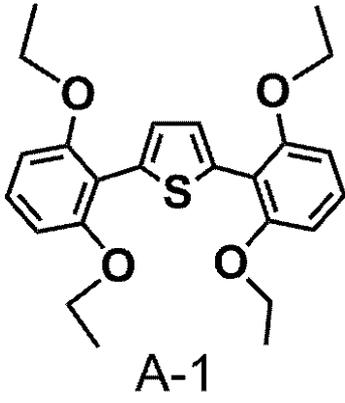
30

【0094】

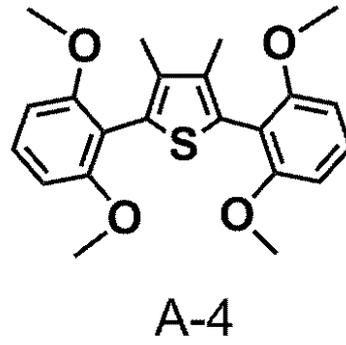
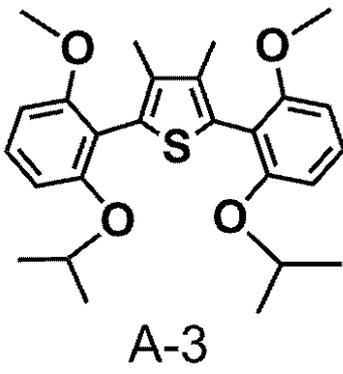
以下に本発明に係る一般式[1]で表わされるアノード性EC化合物、および一般式[2]で表わされるカソード性EC化合物の具体的な構造式を例示する。但し、本発明のEC性化合物はこれらに限定されるものではない。

【0095】

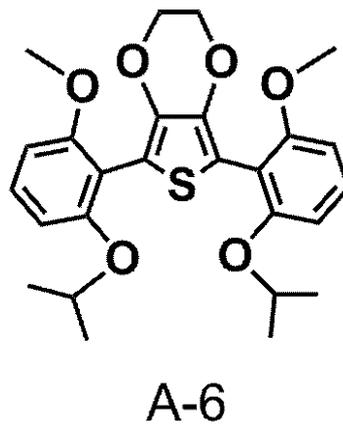
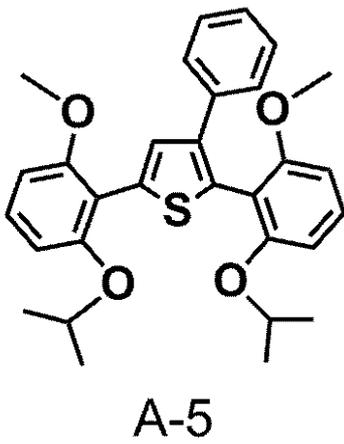
【化 1 2】



10



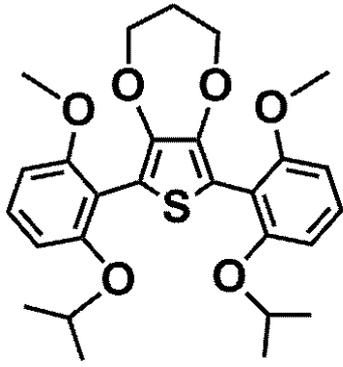
20



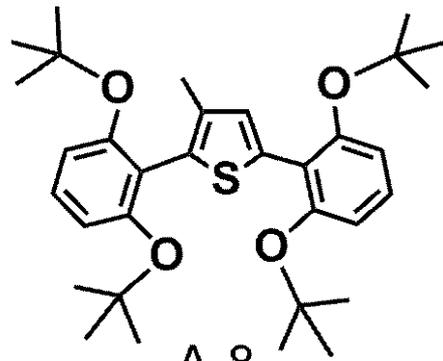
30

【 0 0 9 6 】

【化 1 3】

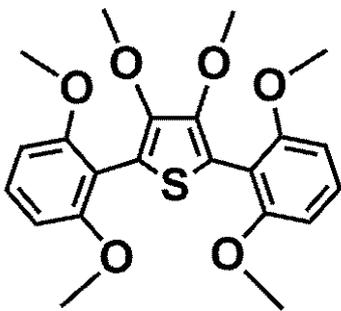


A-7

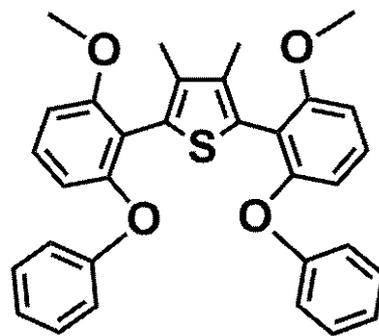


A-8

10

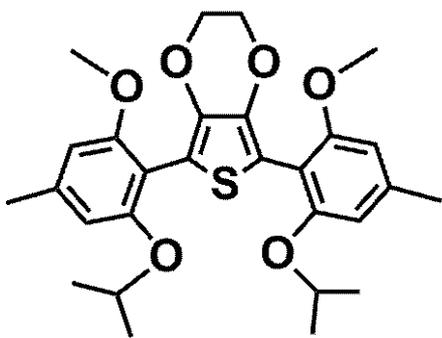


A-9

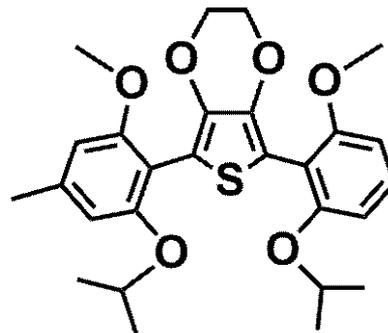


A-10

20



A-11

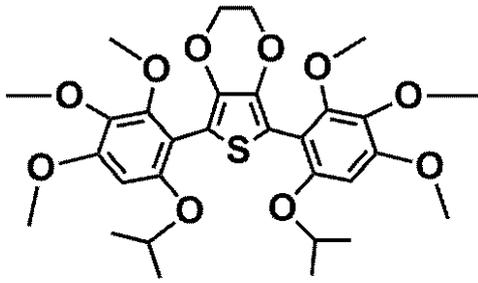


A-12

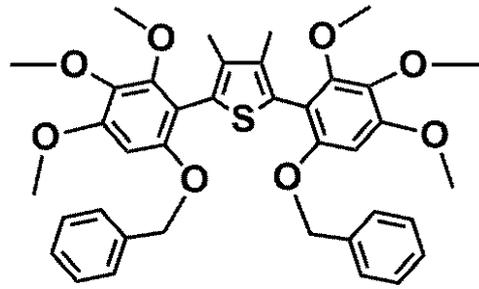
30

【 0 0 9 7 】

【化 1 4】

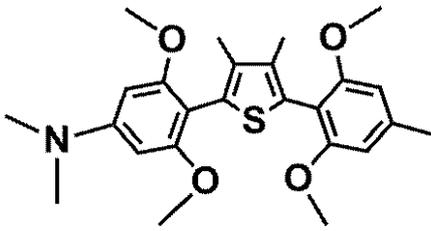


A-13

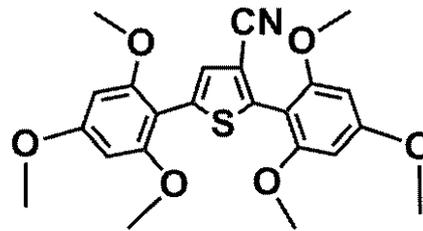


A-14

10

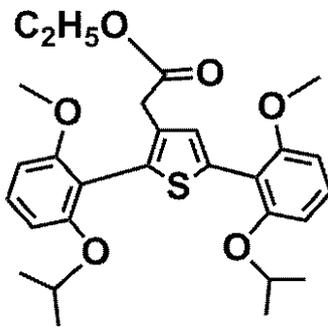


A-15

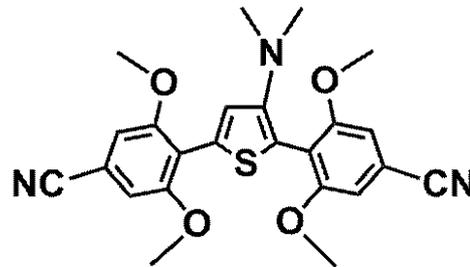


A-16

20



A-17

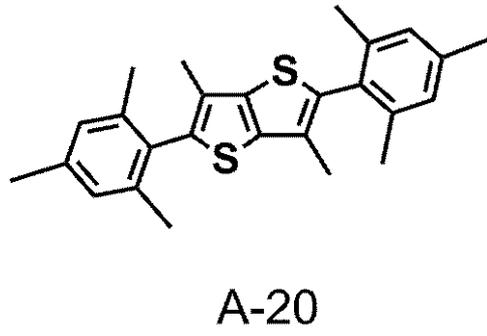
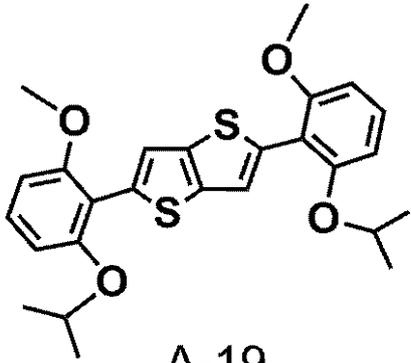


A-18

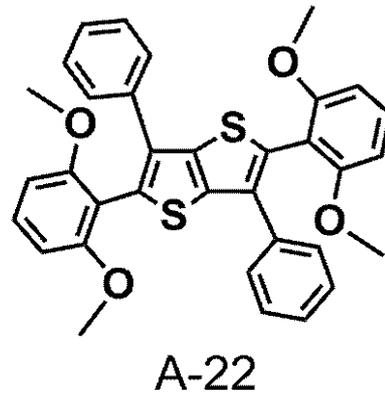
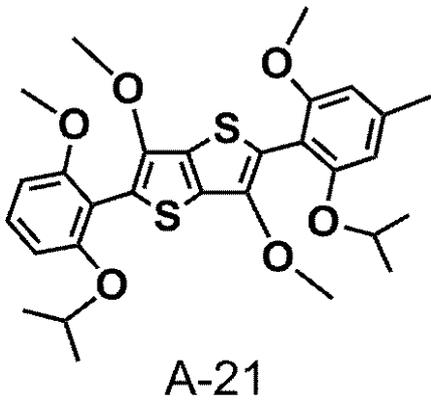
30

【 0 0 9 8 】

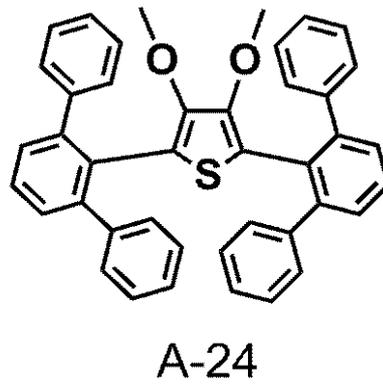
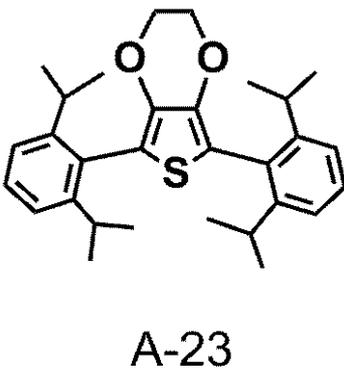
【化 1 5】



10



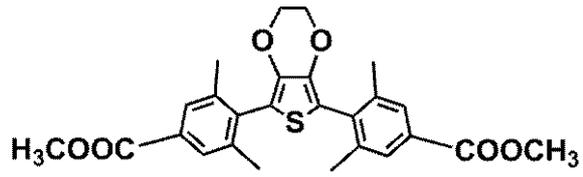
20



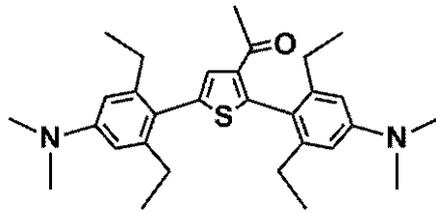
30

【 0 0 9 9 】

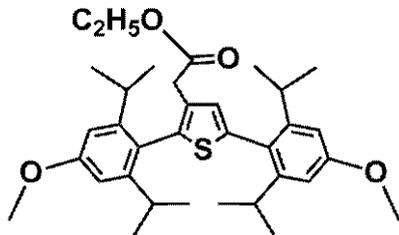
【化 1 6】



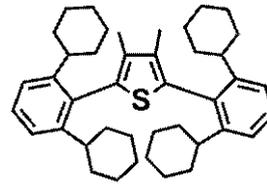
A-25



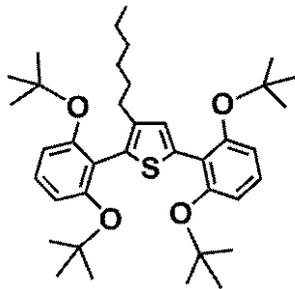
A-26



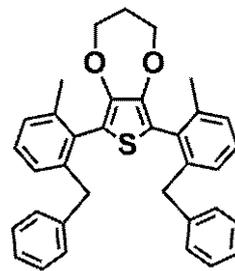
A-27



A-28



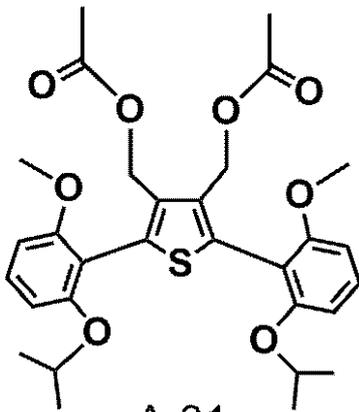
A-29



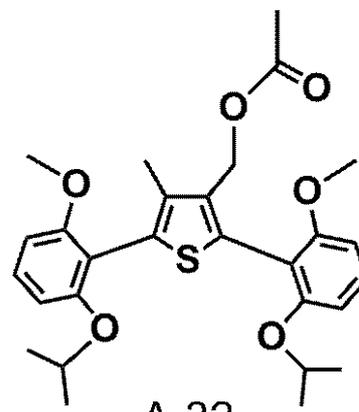
A-30

【 0 1 0 0 】

【化 1 7】



A-31



A-32

【 0 1 0 1 】

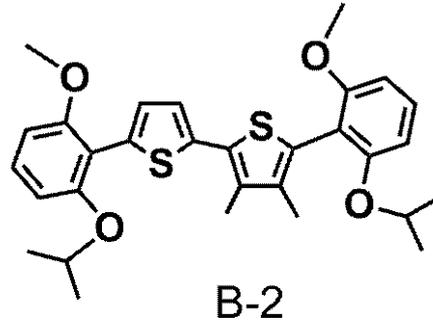
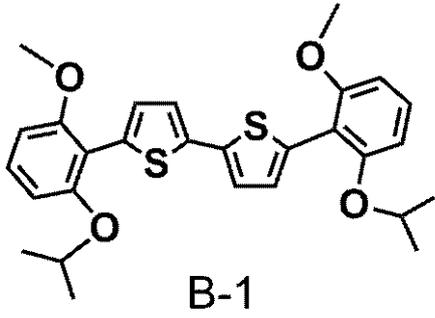
10

20

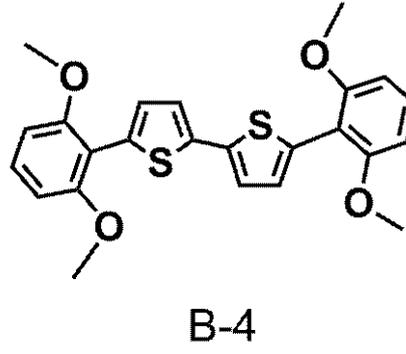
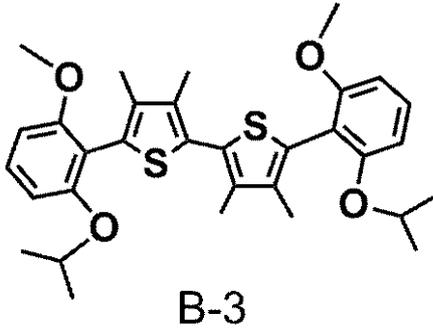
30

40

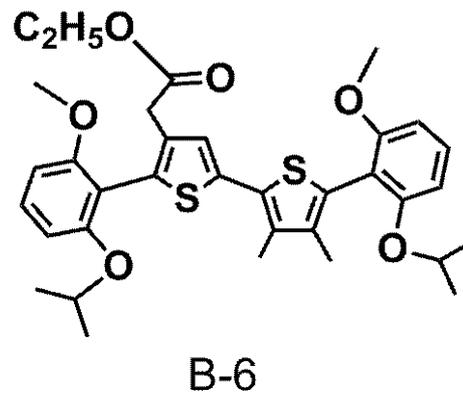
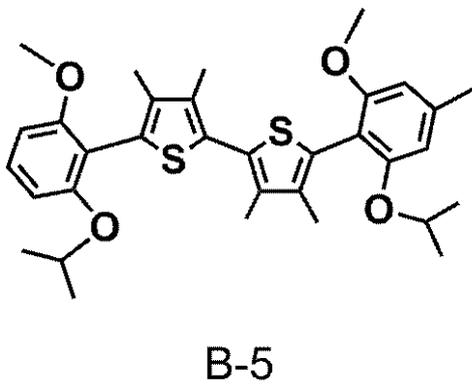
【化 1 8】



10



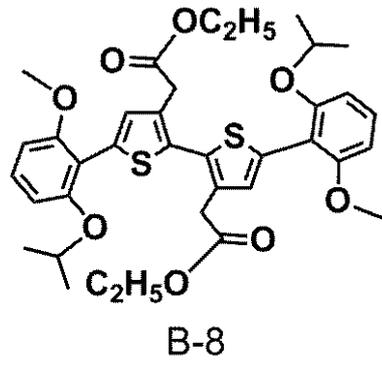
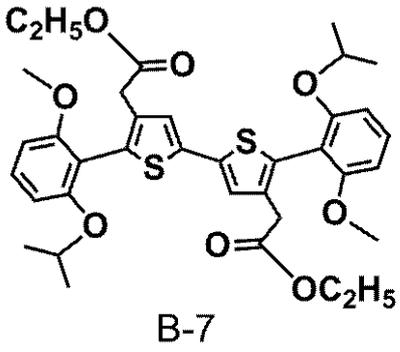
20



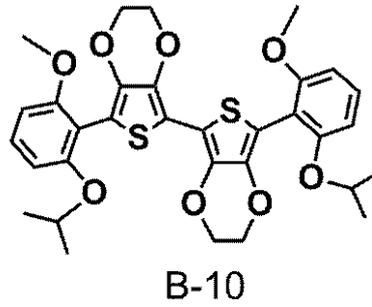
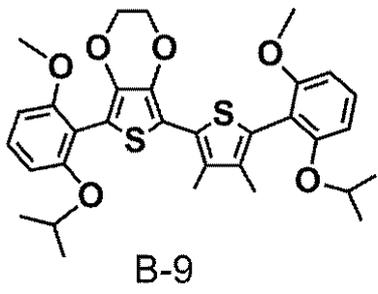
30

【 0 1 0 2】

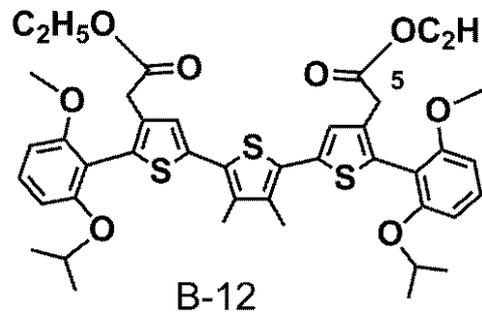
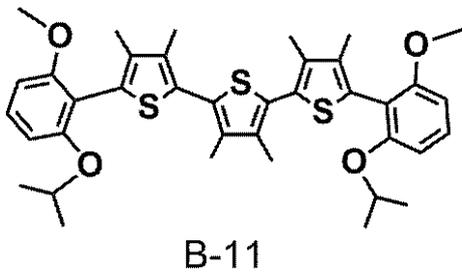
【化 1 9】



10



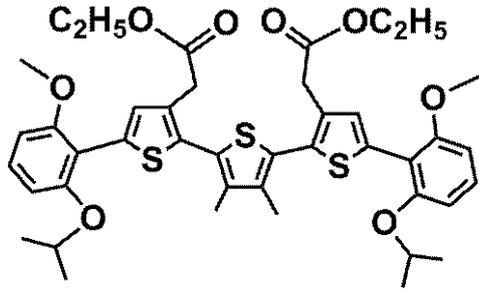
20



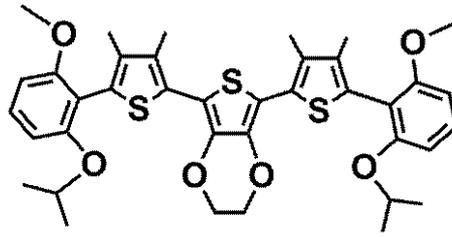
【 0 1 0 3 】

30

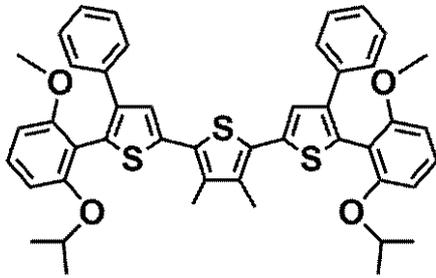
[化 2 0]



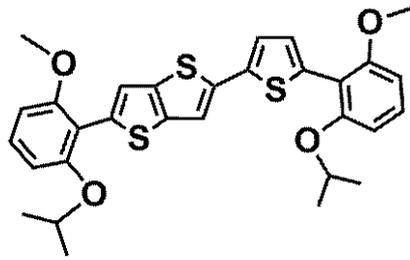
B-13



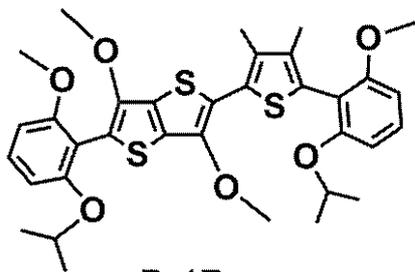
B-14



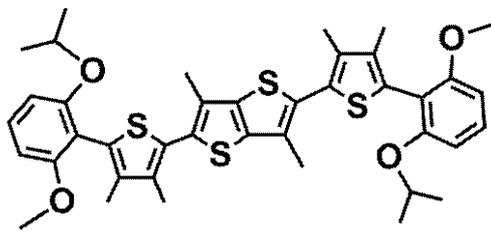
B-15



B-16



B-17



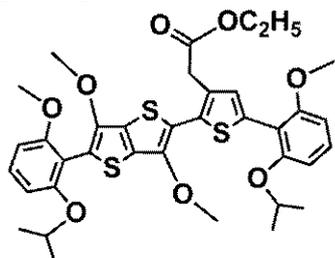
B-18

[ 0 1 0 4 ]

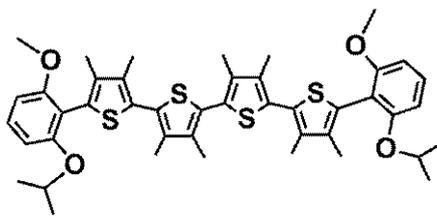
10

20

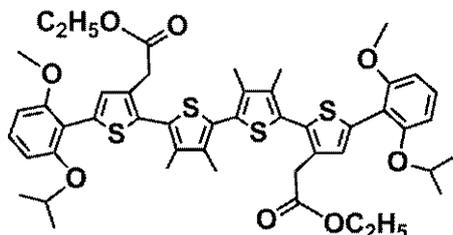
【化 2 1】



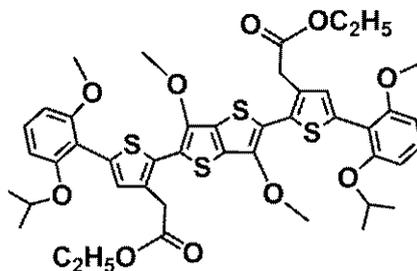
B-19



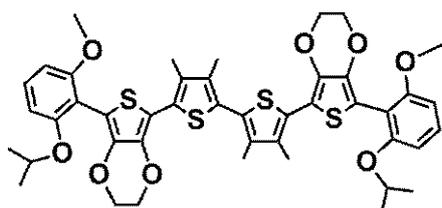
B-20



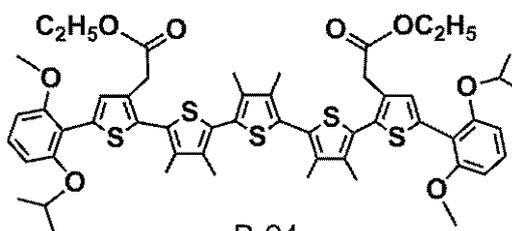
B-21



B-22



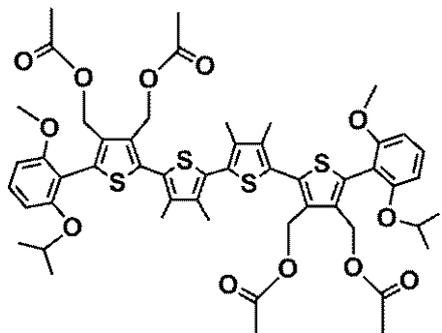
B-23



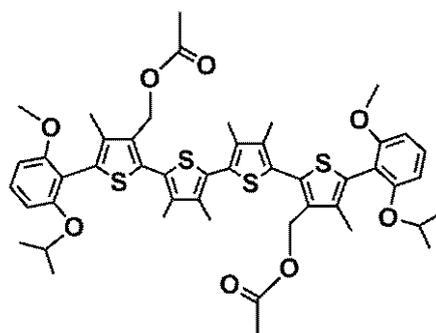
B-24

【 0 1 0 5】

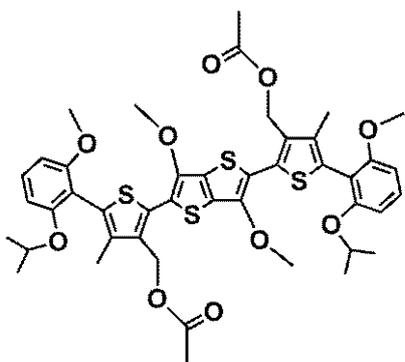
【化 2 2】



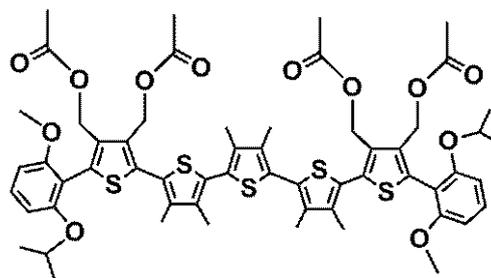
B-25



B-26



B-27



B-28

【 0 1 0 6】

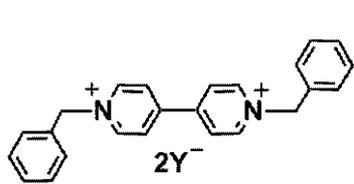
10

20

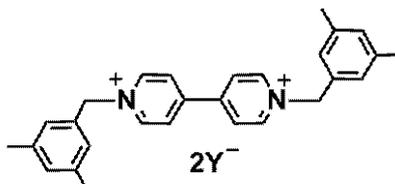
30

40

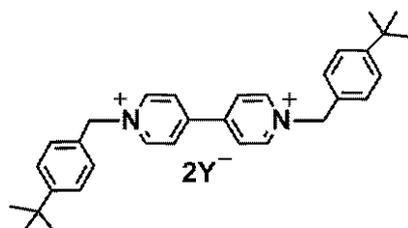
【化23】



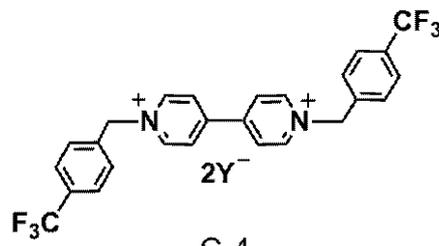
C-1



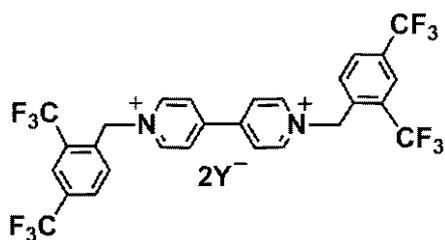
C-2



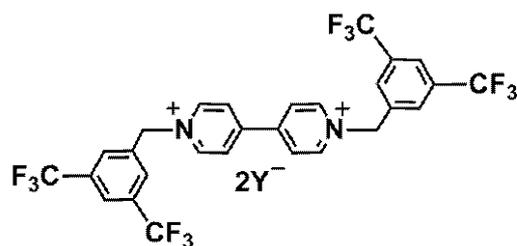
C-3



C-4



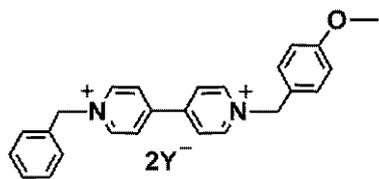
C-5



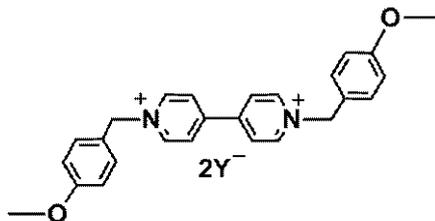
C-6

【0107】

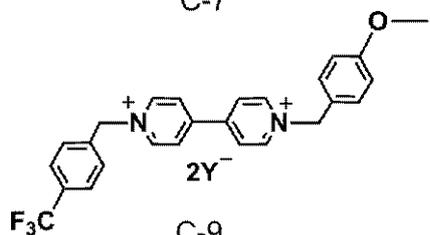
【化24】



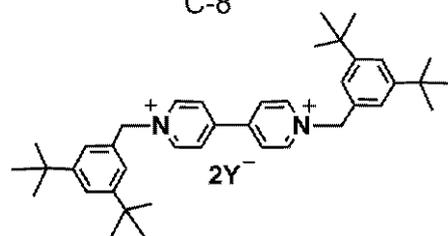
C-7



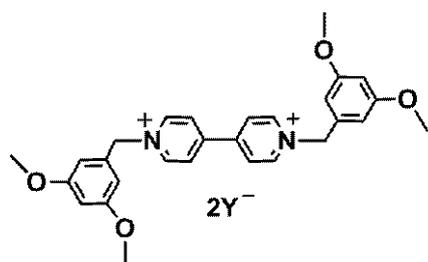
C-8



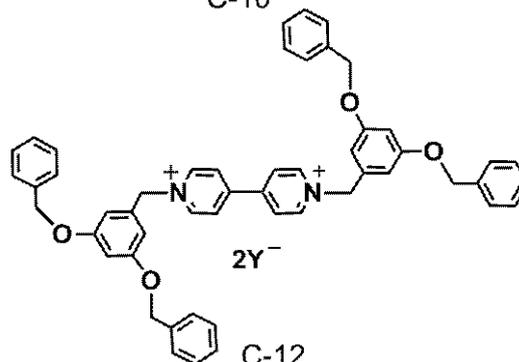
C-9



C-10



C-11



C-12

【0108】

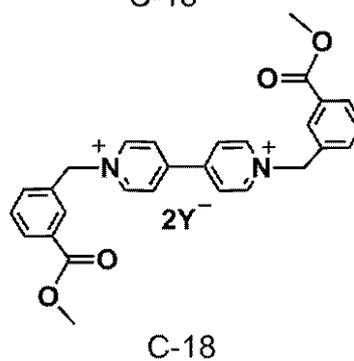
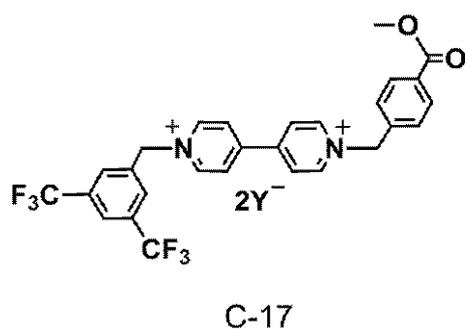
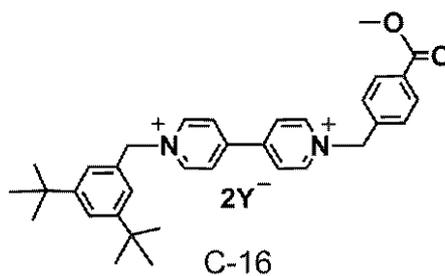
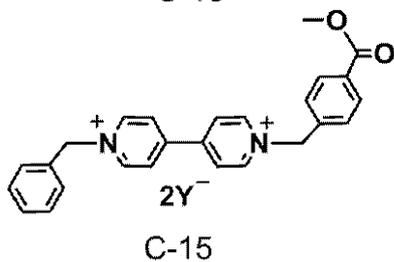
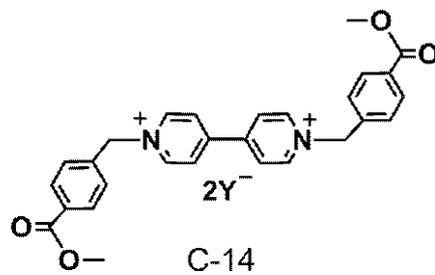
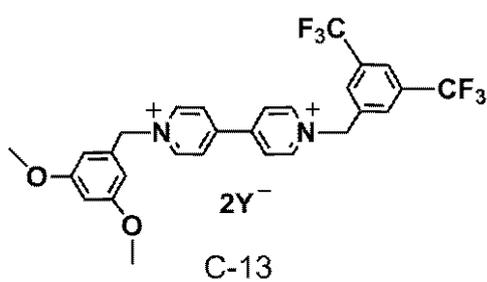
10

20

30

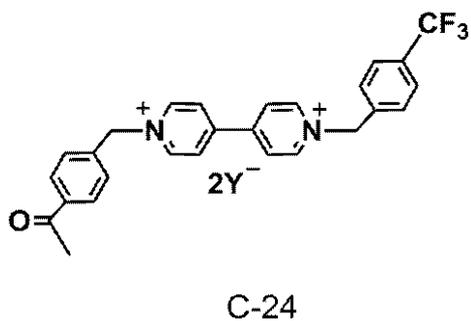
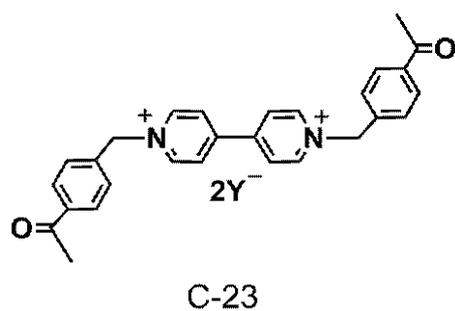
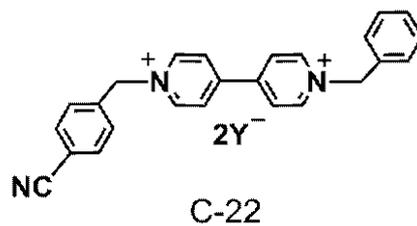
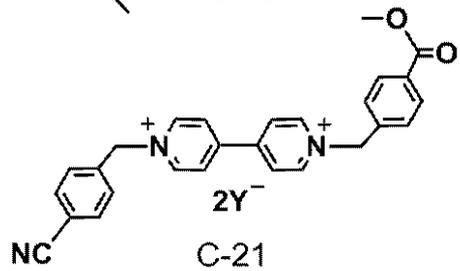
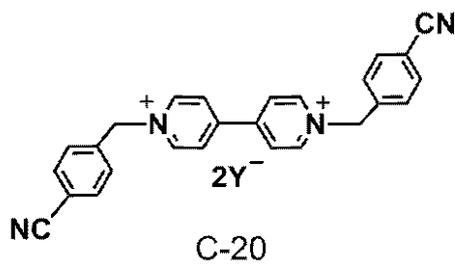
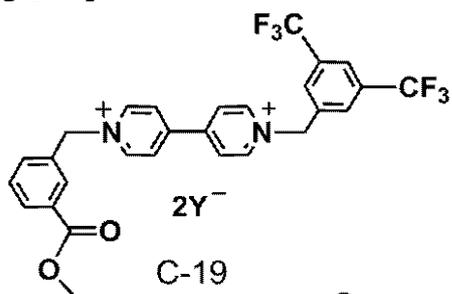
40

【化 2 5】



【 0 1 0 9】

【化 2 6】



10

20

30

40

50

## 【0110】

例示化合物のうちA群およびB群に示す化合物は、一般式[1]で表わされるアノード性EC化合物の例であり、C群に示す化合物は一般式[2]で表わされるカソード性EC化合物の例である。

## 【0111】

A群に示す化合物は、一般式[1]におけるnが1の化合物である。すなわち、チオフェン化合物の繰り返し単位が1である。B群に示す化合物は、一般式[1]において、末端部位のフェニル基が有するA1乃至A4で表わされる置換基はメトキシ基およびイソプロポキシ基であり、nが2乃至5である化合物である。

## 【0112】

一方、C群に示す化合物は、ピオロゲン部位に一般式[2]におけるR20およびR21で表わされる置換基が種々の構造を有する化合物の例を示したものである。

## 【0113】

A群・B群のすべてのアノード性EC化合物において、末端部位のフェニル基中にA1乃至A4で示される置換基が導入されている。C群のすべてのカソード性EC化合物において置換基を有していても良いベンジル基が導入されている。そのため、EC特性を示すチオフェン部位とピオロゲン部位の両EC部位は置換基の立体障害性により互いに接近しづらい構造となっている。その結果、CT性相互作用が抑制され、高い透明性の保持に効果がある。

## 【0114】

(エレクトロクロミック組成物を構成する他の成分)

本発明のEC組成物は、エレクトロクロミック組成物に含まれるEC化合物として、一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物および一般式[2]で表わされるエレクトロクロミック化合物に加えて、一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物、一般式[2]で表わされるエレクトロクロミック化合物のいずれとも異なる別種の第三のEC化合物を有していてもよい。本発明に係る一般式[1]の化合物および[2]のEC化合物による着色時の可視光領域の光吸収に加えて、さらに第三のEC化合物による光吸収を用いることで、着色時に全可視光領域を一定以下の透過率とすることができる。

## 【0115】

上記第三のEC化合物の具体例としては、フェロセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェナジン誘導体等のアノード性EC化合物、アントラキノン誘導体、フェロセニウム塩誘導体等のカソード性EC化合物が挙げられる。

## 【0116】

本発明のEC組成物には、アノード性EC化合物およびカソード性EC化合物を溶かす溶媒が含まれていても良い。具体例としては、EC化合物を溶解できるものであれば特に限定されないが、特に極性を有するものが好ましい。

## 【0117】

具体的には水や、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジオキソラン等の有機極性溶媒が挙げられる。

## 【0118】

さらに、上記EC媒体に、さらにポリマーやゲル化剤を含有させて粘稠性が高いもの若しくはゲル状としたもの等を用いることもできる。

## 【0119】

上記ポリマーとしては、特に限定されず、例えばポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド

10

20

30

40

50

、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ナフィオン（登録商標）などが挙げられる。

【0120】

電解質としては、イオン解離性の塩であり、かつ溶媒に対して良好な溶解性、固体電解質においては高い相溶性を示すものであれば限定されない。中でも電子供与性を有する者が好ましい。

【0121】

また本発明のEC組成物に、電解質を添加してもよい。電解質としては、例えば、各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩などがあげられる。これら電解質は、支持電解質とも呼ばれる。

10

【0122】

具体的にはLiClO<sub>4</sub>、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiI、NaI、NaSCN、NaClO<sub>4</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、KSCN、KCl等のLi、Na、Kのアルカリ金属塩等や、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>等の4級アンモニウム塩および環状4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0123】

本発明に係るEC組成物は、溶媒と、一般式[1]で表わされるエレクトロクロミック化合物と、一般式[2]で表わされるエレクトロクロミック化合物と、電解質とを有するEC組成物であってよい。電解質の濃度は、溶媒中に0mol/lより大きく、10mol/l以下の濃度であることが好ましい。好ましくは、0.1mol/lより大きく、5.0mol/l以下であり、より好ましくは0.1mol/lより大きく、1.0mol/l以下である。

20

【0124】

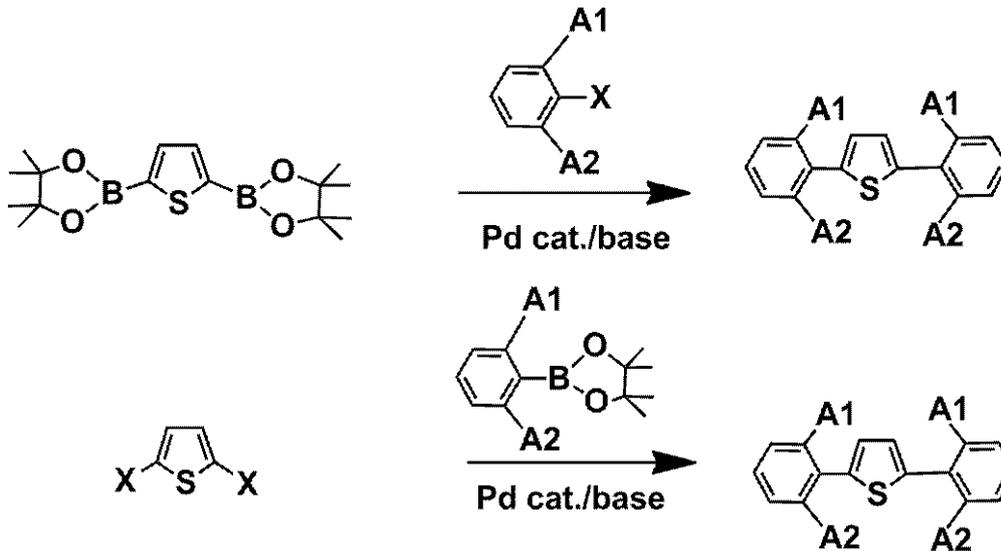
(EC化合物の合成方法)

本発明に係る一般式[1]で表わされる化合物は、公知のPd触媒を用いたカップリング反応により合成することができる。本実施形態に係るアノード性EC化合物は、EC特性を示すチオフェン系化合物のハロゲン体と末端ユニットを形成する化合物のボロン酸もしくはボロン酸エステル化合物の組み合わせ、またはEC特性を示すチオフェン系化合物のボロン酸もしくはボロン酸エステル化合物と末端ユニットを形成する化合物のハロゲン体との組み合わせで、Pd触媒によるカップリング反応により合成することができる。具体的には下記のように合成することができる。ここでは、一例としてコア部がチオフェンである化合物を記載している。コア部を適宜変更することで、一般式[1]で示される化合物を合成することができる。

30

【0125】

【化27】



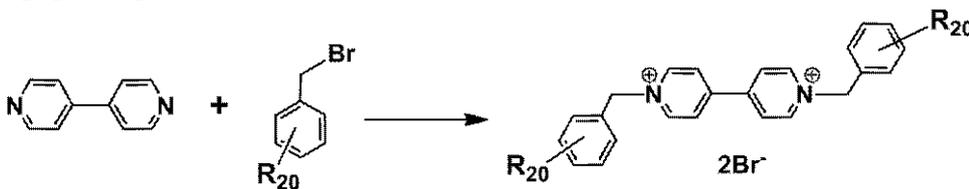
【0126】

本発明に係るカソード性EC化合物[2]は、下記の合成例により合成できる。合成例中のR20は互いに異なる置換基であってもよく、二つのR20が異なる置換基である場合には一方はR21と表わされる。R20を適宜変更することで、一般式[2]で表わされる化合物を合成することができる。具体的には、4,4'-ピピリジンと置換基を有していても良い臭化ベンジルとの反応により合成することができる。

20

【0127】

【化28】



【0128】

(エレクトロクロミック素子)

本発明に係るエレクトロクロミック素子は、第一および第二の電極から構成される一対の電極と、前記一対の電極の間に配置されているエレクトロクロミック組成物を有するエレクトロクロミック素子であって、エレクトロクロミック組成物は、一般式[1]で表わされるアノード性エレクトロクロミック化合物および一般式[2]で表わされるカソード性エレクトロクロミック化合物を少なくとも1種類ずつ有している組成物であることを特徴とする素子である。

30

【0129】

以下、図面を参照しながら本発明に係るエレクトロクロミック素子(EC素子)について説明する。図2は、本発明に係るEC素子の実施形態の一例を示す断面模式図である。

40

【0130】

図2のEC素子は、第一および第二の電極から構成される一対の透明電極11と、この一対の電極の間に配置されている一般式[1]で表わされるアノード性EC化合物および一般式[2]で表わされるカソード性EC化合物を少なくとも1種類ずつ含んだEC性組成物12とを有するEC素子である。一対の電極は、スペーサー13によって、電極間距離が一定となっている。

【0131】

このEC素子は、一対の電極が一対の透明基板10の間に配置されている。

【0132】

ここで、透明とは可視光領域において40%以上100%以下の光透過率であることを

50

意味する。ただし、上記 E C 素子は本発明に係る E C 素子構成の一例であり、本発明に係る E C 素子はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 3 】

例えば、反射防止膜の層を透明基板 1 0 と透明電極 1 1 の間や、透明電極 1 1 と有機 E C 組成物媒体 1 2 の間に設けられていてもよい。一対の電極の間にはエレクトロクロミック化合物の他に溶媒や電解質を含んでいても良い。

【 0 1 3 4 】

次に、透明基板および透明電極について説明する。透明基板 1 0 としては、例えば、無色あるいは有色ガラス、強化ガラス等が用いられる他、無色あるいは有色の透明樹脂が用いられる。

【 0 1 3 5 】

具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリノルボルネン、ポリアミド、ポリサルフォンの、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。

【 0 1 3 6 】

透明電極材料 1 1 としては、例えば、酸化インジウムスズ合金 ( I T O )、フッ素ドーピング酸化スズ ( F T O )、酸化スズ ( N E S A )、酸化インジウム亜鉛 ( I Z O )、酸化銀、酸化バナジウム、酸化モリブデン、金、銀、白金、銅、インジウム、クロムなどの金属や金属酸化物、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン系材料、カーボンブラック、グラファイト、グラッシーカーボン等の炭素材料などを挙げることができる。

【 0 1 3 7 】

また、ドーピング処理などで導電率を向上させた導電性ポリマー ( 例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリエチレンジオキシチオフェン ( P E D O T ) とポリスチレンスルホン酸の錯体など ) も好適に用いられる。

【 0 1 3 8 】

本実施形態に係る光学フィルタにおいては、光学フィルタとしての透明性も必要とされるため、可視光領域に光吸収を示さない I T O、F T O、I Z O、N E S A、導電率を向上させた導電性ポリマーが特に好ましく用いられる。導電率を向上させる方法は公知のものを利用することができる。

【 0 1 3 9 】

これらはバルク状、微粒子状など様々な形態で使用できる。尚、これらの電極材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【 0 1 4 0 】

スペーサー 1 3 は、一対の電極 1 1 の間に配置されており、E C 組成物 1 2 を入れるための空間を与えるものである。具体的には、ポリイミド、テフロン ( 登録商標 )、フッ素ゴム、エポキシ樹脂等を用いることができる。このスペーサーにより、E C 素子の電極間距離を保持することが可能である。

【 0 1 4 1 】

本実施形態に係る E C 素子は、一対の電極とスペーサーとによって、形成される液体注入口を有していてもよい。注入口から E C 性組成物を封入したのちに、封止部材により注入口を覆い、さらに接着剤等で密閉することで素子とすることができる。

【 0 1 4 2 】

封止部材は、接着剤と E C 化合物が接触しないように隔離する役割も担っている。封止部材の形状は、特に限定されないが、楔形等の先細り形状が好ましい。

【 0 1 4 3 】

本実施形態に係る E C 素子の形成方法は特に限定されず、一対の電極基板の間に設けた間隙に、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって予め調製した E C 組成物の液体 1 2 を注入する方法を用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 4 】

本発明のEC素子は、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置、窓材の構成部材として用いることができる。

## 【 0 1 4 5 】

本実施形態に係るEC素子は、消色時に十分高い透明性を有するとともに、着色時には特定の可視光波長帯域、または複数のEC化合物を混合することにより可視光領域全域に渡って高い吸収率を示す。そのため、本実施形態に係るEC素子はカメラ等の撮像素子への入射光量の制御および入射波長分布特性の制御に好適に用いることができる。

## 【 0 1 4 6 】

入射波長分布の制御は撮像時の色温度変換に有効である。着色時に可視光量領域全域をカバーしたEC素子はNDフィルタとして好適に用いることができる。この場合、本発明に係る一般式[1]および[2]で表わされる化合物以外の第三のEC化合物をEC層12に含ませる際には、可視光領域の光を各波長で均一に吸収するEC素子となるように、化合物を適宜選択するのが好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

すなわち、EC素子を撮像素子につながる撮像光学系の光路内に設けることにより、撮像素子が受光する光量もしくは入射波長分布特性を制御することができる。撮像光学系とはレンズ系ともいうことができる。撮像光学系は、複数のレンズを有するレンズユニット等が挙げられる。

## 【 0 1 4 8 】

本発明の光学フィルタは、本発明のEC素子と、このEC素子に電気接続される能動素子とを有している。EC素子に電気接続される能動素子として、具体的には、EC素子の透過率を制御するためのスイッチング素子が挙げられる。スイッチング素子として、例えば、TFTやMIM素子が挙げられる。TFTは、薄膜トランジスタとも呼ばれ、その構成材料としては、半導体や酸化物半導体が用いられる。具体的には、アモルファスシリコン、低温ポリシリコン、InGaZnOを構成材料とする半導体等が挙げられる。

## 【 0 1 4 9 】

本発明のレンズユニットは、複数のレンズと、EC素子を有する光学フィルタとを有している。レンズユニットを構成する光学フィルタは、複数あるレンズとレンズとの間に設けてもよいし、レンズの外側に設けてもよい。光学フィルタは、レンズの光軸上に設けられるのが好ましい。

## 【 0 1 5 0 】

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

## 【 0 1 5 1 】

撮像装置とは、具体的には、カメラ、ビデオカメラ、カメラ付き携帯電話等が挙げられる。撮像装置は、受光素子を有する本体と、レンズを有するレンズユニットとが分離できる形態であってもよい。ここで撮像装置が、本体と、レンズユニットとで分離できる場合は、撮像時に撮像装置とは別体の光学フィルタを用いる形態であってもよい。尚、係る場合、光学フィルタの配置位置としては、レンズユニットの外側、レンズユニットと受光素子との間、複数のレンズの間等が挙げられる。

## 【 0 1 5 2 】

本発明の窓材は、一对の透明基板と、これら透明基板の間に設けられるEC素子と、このEC素子に接続されている能動素子を有している。能動素子はEC素子の透過率を制御する。能動素子は、スイッチング素子でも増幅素子でもよい。具体的には、トランジスタが挙げられる。トランジスタは、その活性領域に酸化物半導体を有していてもよい。この能動素子は、EC素子に接続されているが、EC素子への接続形態については、直接に接続された形態でもよいし、他の素子を介して間接に接続された形態でもよい。本発明の窓材は、航空機、自動車、住宅等の窓に用いることができる。またEC素子を有する窓材は、電子カーテンを有する窓材と呼ぶこともできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 3 】

E C 素子が消色状態では高透明性を発揮できるので入射光に対して十分な透過光量が得られ、また着色状態では入射光を確実に遮光及び変調した光学的特性が得られる。

## 【実施例】

## 【 0 1 5 4 】

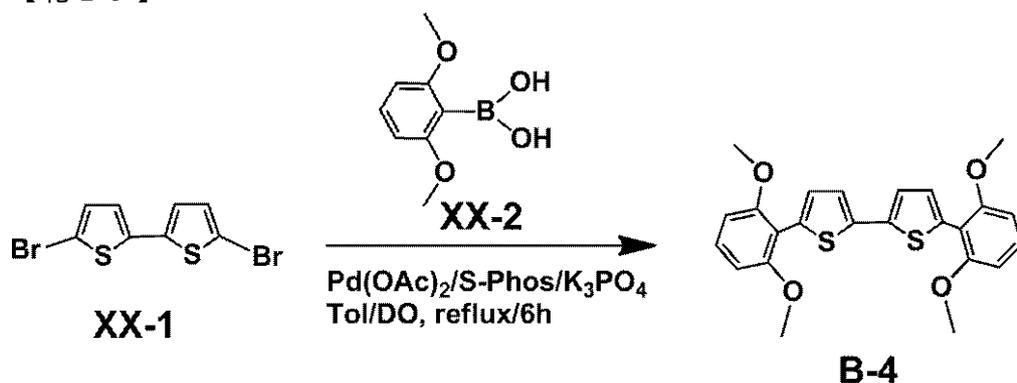
本実施形態に係る E C 組成物を構成するアノード性 E C 化合物は、合成例に記載の合成法に基づいて合成することができる。以下に、さらに具体的な合成方法の一例を示す。合成例中の E C 特性を示すチオフェン誘導体部位、および末端部位のフェニル基の構造を適宜変更することで、所望のアノード性 E C 化合物を合成することができる。

## 【 0 1 5 5 】

< 合成例 1 : 例示化合物 B - 4 の合成 >

## 【 0 1 5 6 】

## 【化 2 9】



## 【 0 1 5 7 】

50 mL の反応容器で、XX - 1 ( 5 , 5 ' - ジブromo - 2 , 2 ' ビチオフェン ) : 300 mg ( 0 . 9 2 6 mmol )、XX - 2 : 590 mg ( 3 . 2 4 mmol ) をトルエン / 1 , 4 - ジオキサン ( 6 ml / 6 ml ) 混合溶媒で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次いで、Pd ( O A c ) <sub>2</sub> : 8 . 3 mg ( 0 . 0 3 7 mmol )、2 - ジシクロヘキシルフォスフィノ - 2 ' , 6 ' - ジメトキシビフェニル ( S - P h o s ) : 38 mg ( 0 . 0 9 3 mmol )、りん酸三カリウム : 1 . 0 7 g ( 4 . 6 5 mmol ) を窒素雰囲気下添加し、100 °C にて加熱還流し 6 時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー ( 移動相 : ヘキサン / クロロホルム = 1 / 3 ) により分離精製し、淡黄色固体粉末の B - 4 を得た ( 240 mg )。

## 【 0 1 5 8 】

マススペクトル ( M S ) 測定及び核磁気共鳴スペクトル ( N M R ) 測定の測定により、化合物 B - 4 の構造確認を行った結果、分子量および N M R ピーク積分値の比がその構造と良く一致した。具体的には、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法マススペクトル ( M A L D I - M S ) 測定により、この化合物の M <sup>+</sup> である 438 を確認した。また N M R スペクトルの測定結果を以下に示す。

## 【 0 1 5 9 】

<sup>1</sup> H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ) ( p p m ) : 7 . 4 1 ( d , 2 H ) , 7 . 2 3 ( t , 2 H ) , 7 . 1 8 ( d , 2 H ) , 6 . 6 5 ( d , 4 H ) , 3 . 8 6 ( s , 1 2 H ) .

## 【 0 1 6 0 】

< 合成例 2 : 例示化合物 A - 1 4 の合成 >

## 【 0 1 6 1 】

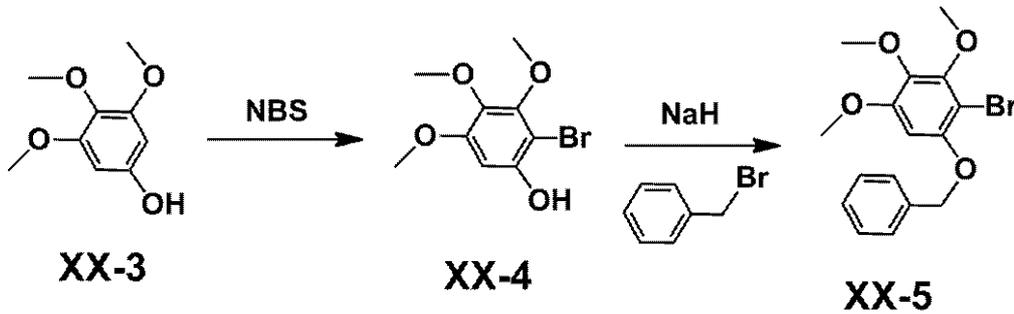
10

20

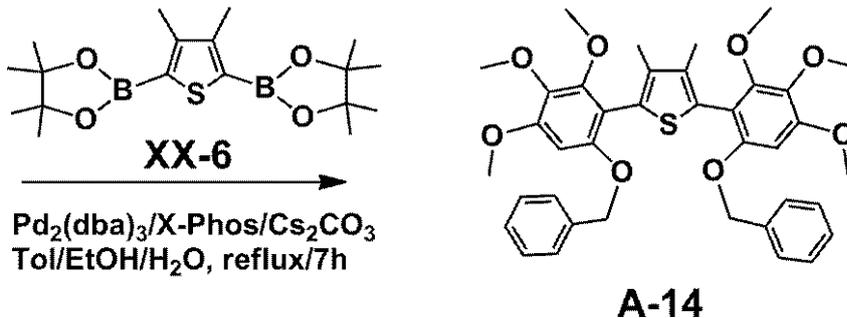
30

40

## 【化30】



10



20

## 【0162】

(1) 100 mL の反応容器で、XX-3 : 2.0 g (10.8 mmol) を THF 20 mL に溶解した。次いで、N-ブロモスクシンイミド : 1.93 g (10.8 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。反応溶液に水を加え、析出物を酢酸エチルで抽出した後、水洗し、XX-4 を得た (2.24 g)。

## 【0163】

(2) 50 mL 反応容器で、XX-4 : 1.0 g (3.8 mmol) を DMF 9 mL に溶解した。この溶液に窒素気流下、水素化ナトリウム (60%) : 0.167 g (4.18 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。この溶液に臭化ベンジル : 0.54 mL (4.56 mmol) を滴下し、室温で3時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン / 酢酸エチル = 5 / 1) により分離精製し、XX-5 を得た (0.99 g)。

30

## 【0164】

(3) 50 mL の反応容器に、XX-5 : 0.99 g (2.80 mmol)、XX-6 : 364 mg (1.0 mmol) をトルエン / エタノール / 蒸留水 (6 mL / 3 mL / 6 mL) 混合溶媒で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次いで、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> : 13.7 mg (0.015 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (X-Phos) : 28.6 mg (0.060 mmol)、および炭酸セシウム : 882 mg (2.5 mmol) を窒素雰囲気下添加した後、90 °C で7時間、加熱反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1) により分離精製し、淡黄色固体の A-14 を得た (170 mg)。

40

## 【0165】

MALDI-MS 測定により、この化合物の M<sup>+</sup> である 656 を確認した。

## 【0166】

[実施例1および比較例1]

<アノード性 / カソード性 EC 化合物の混合溶液の分光スペクトル>

まず、アノード性 EC 化合物として例示化合物 A-6、およびカソード性 EC 化合物として例示化合物 C-10 をそれぞれアセトニトリルに単独で溶解した。(15 mM) それらの溶液について紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製 V-560) を用いて中性状

50

態（消色状態）における吸収スペクトルを測定した。

【0167】

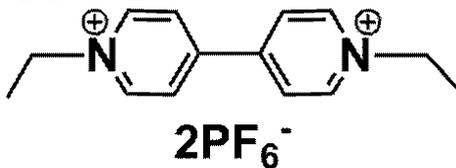
次に、化合物A-6と化合物C-10の両方をアセトニトリルに混合溶解し（各15 mM）、その混合溶液の吸収スペクトルを同様に測定し、単独溶解時の吸収スペクトルと比較した結果を図3に示した。また、混合時の吸収スペクトルは化合物単独の吸収スペクトルと比較して長波長側へシフトするが、吸光度が1の時の長波長側への波長シフト量を表1に示す。

【0168】

さらに比較例として、カソード性化合物として公知のEC化合物（ジエチルピオロゲン）Ref-1（下記構造式）と、アノード性EC化合物A-6との混合時の吸収スペクトルを図4に、吸光度が1の時の長波長側への波長シフト量を表1に示す。

【0169】

【化31】



**Ref-1**

【0170】

【表1】

表1

	アノード性EC化合物番号	カソード性EC化合物番号	波長シフト量(nm)
実施例1	A-6	C-10	3
比較例1	A-6	Ref-1	20
実施例2	A-6	C-5	1
実施例3	A-6	C-6	1
実施例4	A-6	C-14	2
実施例5	A-6	C-1	4.5

【0171】

比較例1においては、アノード性EC化合物A-6とカソード性EC化合物Ref-1を混合した場合の吸収スペクトルは、単独溶解時の溶液に対する吸収スペクトルより20 nmシフトと大きく長波長側にシフトした。これに対して、実施例1におけるアノード性EC化合物A-6とカソード性EC化合物C-10を混合した場合の吸収スペクトルは、単独溶解時の溶液に対する吸収スペクトルより長波長側へのシフト量は3 nmと僅かであった。

【0172】

これは、比較例1においては、カソード性EC化合物Ref-1に嵩高い置換基が無く立体障害が無いため、結果として長波長側への波長シフト量が大きくなっていると考えられる。アノード性EC化合物A-6とカソード性EC化合物Ref-1でCT性相互作用が大きいためである。これに対して、本発明に係るアノード性EC化合物A-6とカソード性EC化合物C-10からなる混合溶液においては、両化合物に嵩高い置換基が導入されているため、チオフェン部位とピオロゲン部位のCT性相互作用が大きく低減されている。その結果、単独時と比較した際スペクトル変化量は僅かであると考えられる。

【 0 1 7 3 】

[ 実施例 2 ]

カソード性 EC 化合物として、例示化合物 C - 5 を用いた以外は実施例 1 と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表 1 に示した。

【 0 1 7 4 】

[ 実施例 3 ]

カソード性 EC 化合物として、例示化合物 C - 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表 1 に示した。

【 0 1 7 5 】

[ 実施例 4 ]

カソード性 EC 化合物として、例示化合物 C - 1 4 を用いた以外は実施例 1 と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表 1 に示した。

【 0 1 7 6 】

[ 実施例 5 ]

カソード性 EC 化合物として、例示化合物 C - 1 を用いた以外は実施例 1 と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表 1 に示した。

【 0 1 7 7 】

[ 実施例 6 および比較例 2 ]

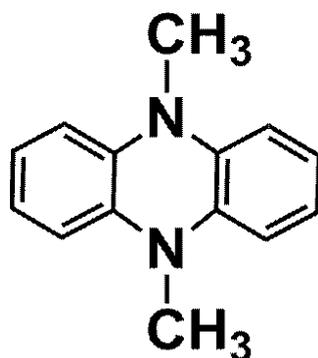
アノード性 EC 化合物として例示化合物 A - 2 1、カソード性 EC 化合物として例示化合物 C - 1 4 を用いた以外は実施例 1 と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルと各々の単独溶液の吸収スペクトルとの比較から波長シフト量を求めた。結果を表 2 に示した。

【 0 1 7 8 】

また比較例として、アノード性化合物として公知の EC 化合物 ( 5 , 1 0 - ジヒドロ - 5 , 1 0 - ジメチルフェナジン ) R e f - 2 ( 下記構造式 ) と、カソード性 EC 化合物 C - 1 4 との混合時の波長シフト量を表 2 に示す。

【 0 1 7 9 】

【 化 3 2 】

**Ref-2**

【 0 1 8 0 】

10

20

30

40

【表 2】  
表2

	アノード性EC化合物番号	カソード性EC化合物番号	波長シフト量(nm)
実施例6	A-21	C-14	2
比較例2	Ref-2	C-14	74
実施例7	A-21	C-10	4.5
実施例8	B-11	C-6	1.5
実施例9	A-14	C-6	7
実施例10	B-4	C-5	1

10

## 【0181】

比較例2においては、アノード性EC化合物として嵩高い置換基を有していないRef-2を用いた。そのため、嵩高い置換基を有しているC-14をカソード性化合物と混合した溶液の吸収スペクトルは、単独溶解時の溶液の吸収スペクトルより74nmシフトと顕著な長波長側への吸収シフトが見られた。これに対して、実施例6に示されるように、化合物A-21と化合物C-10を混合した場合の吸収スペクトルは、単独溶解時の溶液

20

## 【0182】

これらの結果は、アノード性EC化合物、カソード性EC化合物の両方が嵩高い置換基を有する場合に、長波長側へのシフト量が僅かであることから、チオフェン部位とピオロゲン部位のCT性相互作用が大きく低減され、透明性が保持されていると考えられる。

## 【0183】

## [実施例7]

カソード性EC化合物として例示化合物C-10を用いた以外は実施例6と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表2に示した。

## 【0184】

## [実施例8]

アノード性EC化合物として例示化合物B-11、カソード性EC化合物としてC-6を用いた以外は実施例6と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表2に示した。

30

## 【0185】

## [実施例9]

アノード性EC化合物として例示化合物A-14、カソード性EC化合物としてC-6を用いた以外は実施例6と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表2に示した。

## 【0186】

## [実施例10]

アノード性EC化合物として例示化合物B-4、カソード性EC化合物としてC-5を用いた以外は実施例6と同様に混合溶液を作製し、その吸収スペクトルから波長シフト量を求めた。結果を表2に示した。

40

## 【0187】

実施例1~10においては、アノード性/カソード性EC化合物ともに、本発明に係るEC組成物を構成する嵩高い置換基を有するEC化合物を用いているため、CT性相互作用が抑制された。その結果、長波長側へのシフト量が僅かであり、比較例に比べて透明性の保持に有効であることが示唆された。

## 【0188】

50

## 【実施例 11】

<エレクトロクロミック素子の作製および特性評価>

アノード性 EC 化合物として例示化合物 B - 21、カソード性 EC 化合物として例示化合物 C - 14 を各 20.0 mM の濃度で炭酸プロピレンに溶解させたエレクトロクロミック組成物を調製した。

## 【0189】

次いで透明導電膜 (FTO) 付きのガラス基板 (下部電極) の周辺部に、着消色領域を規定する開口部を残して絶縁層 ( $\text{SiO}_2$ ) を形成した。基板間隔を規定する PET フィルム (帝人デュポンフィルム社製メリネックス S、50  $\mu\text{m}$  厚) を透明電極膜付きガラス基板 (上部電極) で挟持した。その後、EC 媒体注入用の開口部を残してエポキシ系接着剤により素子周辺部を封止し、注入口付き空セルを作製した。

10

## 【0190】

次に前述の素子開口部より、調製した EC 組成物を真空注入法により注入後、開口部を周辺部と同様にエポキシ系接着剤により封止し、EC 素子とした。

## 【0191】

作製直後の本 EC 素子は可視光領域全域にわたり、80% 以上の透過率を示し、また CT 相互作用に由来の可視吸収も無く、高い透明性を有していた。

## 【0192】

この素子に電圧を 1.5 V 印加すると、アノード性 EC 材料の B - 21 の酸化種に由来する吸収 ( $\text{max} = 686 \text{ nm}$ ) およびカソード性 EC 材料の C - 14 の還元種に由来する吸収 ( $\text{max} = 607 \text{ nm}$ ) を示し、素子は着色した。

20

## 【0193】

さらに 0 V 印加すると消色し、可逆的な着消色を示した。この電圧印加に対する着色時および消色時の透過率変化を図 5 に示した。

## 【0194】

このように、本発明に係るエレクトロクロミック組成物を用いた EC 素子は、消色時に可視光領域に光吸収を示さず、高い透明性を有し、優れたエレクトロクロミック特性を示すことが確認された。

## 【0195】

以上のように本発明は、消色時に可視光領域に CT 相互作用に基づく光吸収を示さず高透明性を実現できる EC 組成物から構成される EC 素子を提供することができる。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0196】

本発明の EC 組成物およびそれを用いた EC 素子は、消色時に可視光領域に光吸収を持たない高い透明性を有するので、光学フィルタ、レンズユニットおよび撮像装置等に利用することができる。

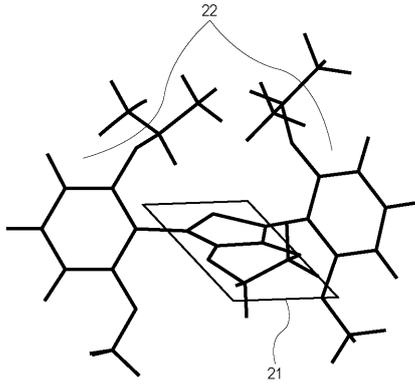
## 【符号の説明】

## 【0197】

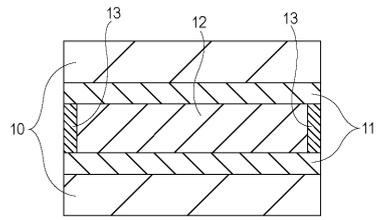
- 10 透明基板
- 11 透明電極
- 12 EC 組成物
- 13 スペース
- 21 3, 4 - エチレンジオキシチオフェン部位
- 22 イソプロポキシ基およびメトキシ基が置換されたフェニル基

40

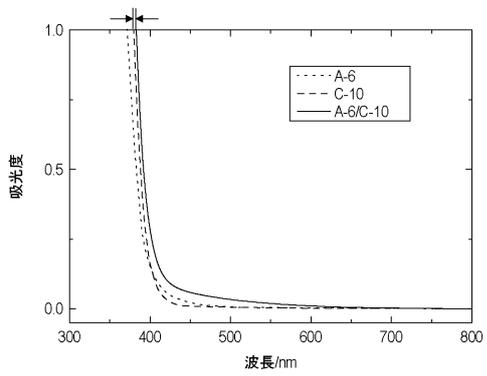
【 図 1 】



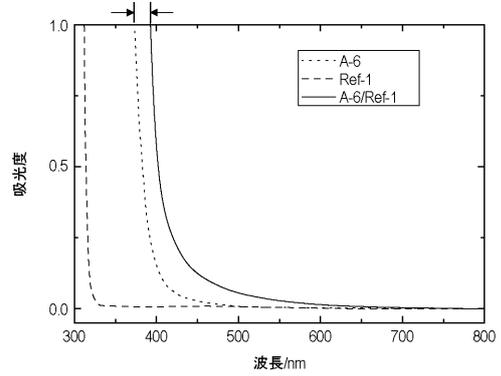
【 図 2 】



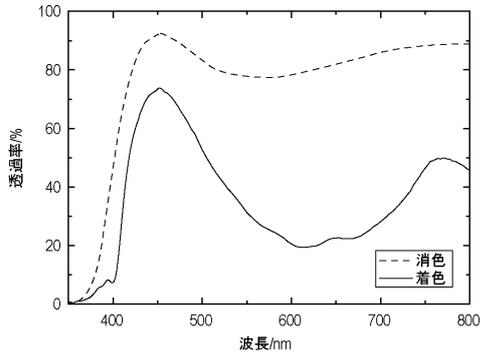
【 図 3 】



【 図 4 】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 潤  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開2014-073996(JP,A)  
特開2013-133329(JP,A)  
特開2009-086259(JP,A)  
特開2008-096786(JP,A)  
特開平11-271814(JP,A)  
特開2010-250132(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 9/02  
G02F 1/15  
G02F 1/153  
CAplus/REGISTRY(STN)