

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年11月4日(04.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/125759 A1

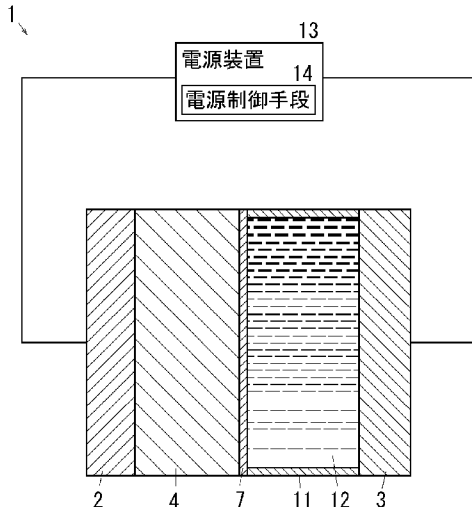
- (51) 国際特許分類:  
G02F 1/15 (2006.01) G02F 1/153 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002767
- (22) 国際出願日: 2010年4月16日(16.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-111178 2009年4月30日(30.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人筑波大学 (UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 守友浩 (MORITOMO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 五十嵐一泰 (IGARASHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目1番1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 亀井岳行 (KAMEI, Takeyuki); 〒1040032 東京都中央区八丁堀三丁目2番9号 石橋ビル3F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NONVOLATILE ELECTROCHROMIC ELEMENT AND METHOD FOR CONTROLLING MOVEMENT OF CATIONS

(54) 発明の名称: 不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオンの移動を制御する方法

[図1]



13 ELECTRIC POWER SOURCE DEVICE  
14 POWER SOURCE-CONTROLLING MEANS

(57) Abstract: A nonvolatile electrochromic element (1) equipped with: a cation movement part (4) comprising a cyano-bridged metal complex represented by the chemical formula  $A_xM[L(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ; and a movement barrier part (7) disposed in an inner part of or on a surface of the cation movement part (4), the movement barrier part (7) comprising a cyano-bridged metal complex containing an alkali metal A', which is at least one alkali metal having a larger atomic radius than the alkali metal A of the cyano-bridged metal complex constituting the cation movement part (4). Thus, nonvolatility is imparted to an electrochromic element made using a cyano-bridged metal complex.

(57) 要約: 化学式  $A_xM[L(CN)_6]_y \cdot nH_2O$  で表されるシアノ架橋金属錯体により構成されたカチオン移動部(4)と、前記カチオン移動部(4)の内部または表面に設けられ且つ前記カチオン移動部(4)を構成するシアノ架橋金属錯体のアルカリ金属Aよりも原子半径が大きなアルカリ金属の少なくとも一種をA'とした場合に、アルカリ金属A'を含むシアノ架橋金属錯体により構成された移動障害部(7)と、を備えた不揮発性エレクトロクロミック素子(1)により、シアノ架橋金属錯体を使用したエレクトロクロミック素子に不揮発性を付与する。



WO 2010/125759 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオンの移動を制御する方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオン（陽イオン）の移動を制御する方法に関し、特に、シアノ架橋金属錯体を使用した不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオンの移動を制御する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、シアノ架橋金属錯体は、電池の電極材料や、電圧を印加すると変色するエレクトロクロミック材料、ガスを検出するガスセンサー材料、水素吸蔵材料として、期待されており、精力的な研究が成されている。

前記シアノ架橋金属錯体は、Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを1以上2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [L (CN)_6]_y \cdot n H_2 O$ で表され、遷移金属M、Lの価数を制御することで、シアノ架橋金属錯体の光学特性や磁性等の物性を大きく変化させることができることが知られている。例えば、遷移金属Fe（鉄）の場合、 $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ を変化させることで、光学特性等が変化することが知られている。

[0003] 図8は従来シアノ架橋金属錯体のエレクトロクロミック素子に関する説明図である。

図8において、従来のエレクトロクロミック素子01では、表面にシアノ架橋金属錯体の薄膜02が形成された第1電極03と、第2電極04との間に、液状の電解質06が封入された電解質槽07が配置されたものであり、第1電極03と第2電極04との間に、電源08により電圧を印加することで、シアノ架橋金属錯体の色に変化する。これは、シアノ架橋金属錯体の薄

膜 $O_2$ と電解質 $O_6$ との間で、アルカリ金属Aが出入りして、遷移金属の価数が増えるためである。

このような電圧の印加によりシアノ架橋金属錯体の色が増える現象は、エレクトロクロミズムとして知られている。

[0004] また、エレクトロクロミズム材料は、電圧印加により含有金属イオンの価数の増減（例えば、前記 $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ ）を通じて、色が増えるだけでなく、磁性や、起電力等の電氣的な物性、構造物性が増える。

そして、金属イオンの価数が増える際に、エレクトロクロミズム材料の中では、価数の増減に伴う電荷のアンバランスを、カチオン（陽イオン）が移動することで中和している。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005]（従来技術の問題点）

しかしながら、こうしたエレクトロクロミズム材料は、電圧印加を停止し、両電極間を短絡させると、色が元に戻ってしまう問題がある。すなわち、両端の電極を短絡すると、カチオンが逆方向に移動し、金属イオンの価数が元に戻ってしまう。

したがって、エレクトロクロミズム材料の色を保持することができず、電氣的特性等の物理的特性を特定の状態に保持することができない。すなわち、従来のエレクトロクロミズム材料を使用した素子では、画像や情報が消えずに保持される性質、いわゆる不揮発性がない問題があった。

[0006] 前述の事情に鑑み、本発明は、シアノ架橋金属錯体を使用したエレクトロクロミック素子に不揮発性を付与することを技術的課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 前記技術的課題を解決するために、請求項1記載の発明の不揮発性エレクトロクロミック素子は、

第1の電極部材と、

前記第1の電極部材との間で電圧が印加される第2の電極部材と、

Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [L(CN)_6]_y \cdot n H_2O$ で表されるシアノ架橋金属錯体により構成され、前記各電極部材の少なくとも一方に設けられたカチオン移動部と、

前記カチオン移動部を構成するシアノ架橋金属錯体のアルカリ金属Aよりも原子半径が大きなアルカリ金属の少なくとも一種をA'とした場合に、アルカリ金属A'を含むシアノ架橋金属錯体により構成され、前記カチオン移動部の内部または表面に設けられた移動障害部と、

を備えたことを特徴とする。

[0008] 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の不揮発性エレクトロクロミック素子において、

前記カチオン移動部の表面を改質して形成された前記移動障害部、  
を備えたことを特徴とする。

[0009] 請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の不揮発性エレクトロクロミック素子において、

前記カチオン移動部の表面を、前記アルカリ金属A'を含む溶液に接触させることで改質して形成された前記移動障害部、  
を備えたことを特徴とする。

[0010] 前記技術的課題を解決するために、請求項4に記載の発明のカチオンの移動を制御する方法は、

Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [L(CN)_6]_y \cdot n H_2O$ で表されるシアノ架橋金属錯体の内部または表面に、前記カチオン移動部を構成するシアノ架橋金属錯体のアルカリ金属Aよりも原子半径が大きなアルカリ金属の少なくとも一種をA'とした場合に、アルカリ金属A'を含むシアノ架橋金属錯体を設けて、カチオンの移動を制

御する

ことを特徴とする。

### 発明の効果

[0011] 請求項 1 に記載の発明によれば、シアノ架橋金属錯体を使用したエレクトロクロミック素子に不揮発性を付与することができる。

請求項 2 に記載の発明によれば、カチオン移動部の表面を改質することで移動障害部を形成することができる。

請求項 3 に記載の発明によれば、カチオン移動部の表面を溶液に浸すだけで移動障害部を簡便に作成することができる。

請求項 4 に記載の発明によれば、シアノ架橋金属錯体のカチオンの移動を制御することができ、シアノ架橋金属錯体を使用したエレクトロクロミック素子に不揮発性を付与することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1] 図 1 は実施例 1 のエレクトロクロミック素子の説明図である。

[図2] 図 2 は横軸に時間を取り縦軸に電流値を取った実験例 1 の電流測定の実験結果の説明図であり、図 2 A は実験例 1-1 の実験結果のグラフ、図 2 B は実験例 1-2 の実験結果のグラフ、図 2 C は実験例 1-3 の実験結果のグラフである。

[図3] 図 3 は横軸に波数を取り縦軸に強度を取った実験例 1 の赤外吸収スペクトルの実験結果の説明図であり、図 3 A は実験例 1-1 の実験結果のグラフ、図 3 B は実験例 1-2 の実験結果のグラフ、図 3 C は実験例 1-3 の実験結果のグラフである。

[図4] 図 4 は実験例 2 の実験結果の説明図であり、横軸に時間を取り、縦軸に電流を取ったグラフである。

[図5] 図 5 は、実験例 3 の実験結果の説明図であり、横軸に電圧を取り、縦軸に電流を取ったグラフである。

[図6] 図 6 は、実施例 1 の変更例の説明図であり、図 6 A は障害層の厚さが薄い場合の説明図、図 6 B は障害層の厚さが厚い場合の説明図、図 6 C は障害

層の形状がリング状の場合の説明図である。

[図7] 図7はエレクトロクロミック素子を使用した表示装置の説明図であり、図7Aはエレクトロクロミック素子の配列の説明図、図7Bは印加される電圧の説明図である。

[図8] 図8は従来のシアノ架橋金属錯体の価数制御方法に関する説明図である。

## 符号の説明

- [0013] 1, 2 1, 2 2, 2 3…エレクトロクロミック素子、  
2…第1の電極部材、  
3…第2の電極部材、  
4…カチオン移動部、  
7…移動障害部。

## 発明を実施するための形態

- [0014] 次に図面を参照しながら、本発明の実施の形態の具体例である実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、以下の図面を使用した説明において、理解の容易のために説明に必要な部材以外の図示は適宜省略されている。

### 実施例 1

- [0015] 図1は実施例1のエレクトロクロミック素子の説明図である。

図1において、本発明の実施例1の各エレクトロクロミック素子1は、一対の第1の電極部材2、および、第2の電極部材3を有する。実施例1の各電極部材2, 3は、導電性基板により構成されており、例えば、透明な導電性ガラスであるITO (Indium Tin Oxide) を使用することが可能である。

- [0016] 前記第1の電極部材2の表面には、カチオン移動部の一例として、シアノ架橋金属錯体により構成されたエレクトロクロミック層4が形成されている。

なお、実施例1では、前記エレクトロクロミック層4として、カチオンの一例としての $\text{Na}^+$ を含むシアノ架橋金属錯体の一例である $\text{Na}_{0.76}\text{Co}$  [F

$e(\text{CN})_6]_{0.9} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ を使用することが可能である。

[0017] 実施例1で使用可能なシアノ架橋金属錯体は、Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_xM[L(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される。前記Aのアルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csが挙げられる。また、前記Mの遷移金属としては、Fe、Mn、Ni、Co、Cr、V、Cu、Znが挙げられる。また、Lの遷移金属としては、Fe、Cr、V、Mn、Tiが挙げられる。また、x、y、nは、それぞれ、遷移金属Mの1モルに対するアルカリ金属A、 $L(\text{CN})_6$ 、結晶水 $\text{H}_2\text{O}$ の割合（モル）を示し、シアノ架橋金属錯体では、製法や構造により、xが0~2、yが0~1、nが0~10の値を取りうる。

また、前記シアノ架橋金属錯体の膜は、スピンキャスト法（スピンコート法）や電解析出法等の従来公知の製膜法で作製することができる。シアノ架橋金属錯体の膜の膜厚は、任意の膜厚とすることが可能であり、 $0.5\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 程度が好適である。

[0018] 実施例1では、エレクトロクロミック層4の表面に、移動障害部の一例として、障害層7が形成されている。なお、障害層7は、エレクトロクロミック層4の表面に限定されず、エレクトロクロミック層4の内部に形成することも可能である。

また、前記障害層7は、各エレクトロクロミック層4のシアノ架橋金属錯体のカチオンであるアルカリ金属Aに対して、原子半径が大きなアルカリ金属A'が導入されたシアノ架橋金属錯体で構成することが可能である。したがって、実施例1では、エレクトロクロミック層4の表面を、アルカリ金属A'が含まれた溶液中に、浸すことで、アルカリ金属A'が導入されて改質された障害層7を形成することが可能であり、例えば、アルカリ金属Aが、Naである場合、Naよりも径が大きなK（カリウム）やRb（ルビジウム）、Cs（セシウム）を使用可能である。



[0019] なお、エレクトロクロミック層4の表面に、化学式 $A'{}_x M' [L' (CN)_6]_y \cdot n H_2O$ で表されるシアノ架橋金属錯体の障害層7を、スピンキャスト法等で成膜することも可能であるが、前述のアルカリ金属 $A'$ が含まれた溶液中に浸す方が簡便に作製でき、好適である。なお、遷移金属 $M'$ 、 $L'$ は、エレクトロクロミック層4の遷移金属 $M$ 、 $L$ と同一のものを使用することも可能であるし、異なるものを使用することも可能である。前記第1の電極部材2、エレクトロクロミック層4および障害層7により、実施例1のエレクトロクロミック素子1が構成されている。

[0020] また、前記エレクトロクロミック層4および障害層7が形成された第1の電極部材2と第2の電極部材3との間には、電解質容器11が支持されており、電解質容器11内には、カチオンである $Na^+$ を含有する電解質溶液12が收容されている。前記電解質溶液12は、一例として、 $NaCl$ や $Na_2CO_3$ 等の電解質の溶液を使用することが可能である。また、液体状の電解質溶液12を使用することに限定されず、固体質の電解質を使用することも可能であり、例えば、カチオンを含む高分子を使用することが可能である。さらに、電解質溶液12に替えて、エレクトロクロミック層4を構成するシアノ架橋金属錯体とは別のシアノ架橋金属錯体を固体質の電解質層として使用することも可能であり、この構成を採用することで、カチオンの移動の高速化、エレクトロクロミック素子の高速化が可能である。

前記電極部材2、3には、電極部材2、3間に電圧を印加する電源装置13が電氣的に接続されている。前記電源装置13は、電源制御手段14から入力される制御信号に基づいて、電極部材2、3間に電圧を印加する。

[0021] (実施例1の作用)

前記構成を備えた実施例1のエレクトロクロミック素子1では、第1のエレクトロクロミック層4の表面に障害層7が形成されており、カチオンである $Na^+$ の移動が制限されている。したがって、電極部材2、3間に電圧が印加されていない状態や、電極部材2、3間が短絡(ショート)された状態において、障害層7を越えるカチオンの移動が制限される。

電極部材 2, 3 間に、電源装置 1 3 により予め設定された閾値以上の電圧が印加されると、カチオン ( $\text{Na}^+$ ) が障害層 7 を越えて移動し、電流が流れる。そして、この電流の流れに伴って、遷移金属の価数が増加し、エレクトロクロミック素子 1 の色が変化する。また、遷移金属の価数の変化に伴って、磁気転移温度の変化に伴う磁気的な特性や、電気的な特性、反転対称性の変化に伴う光学的な特性等も変化する。

[0022] そして、電圧の印加を停止すると、障害層 7 によりカチオンの移動が制限され、電流が流れず、遷移金属の価数の変化が規制される。したがって、電圧印加時の状態が変化せずに保持され、色が保持された状態となり、磁気転移温度等の特性も保持される。すなわち、実施例 1 のエレクトロクロミック素子 1 は、いわゆる不揮発性を有する。

したがって、実施例 1 のエレクトロクロミック素子 1 では、不揮発性により、電圧が印加されない状態では色等の状態を保持することができると共に、電圧を印加することで価数を制御することができる。こうした不揮発性は、回路の on/off のできない非接触型 IC カードの超薄型表示パネル等への応用に不可欠である。

[0023] 障害層 7 によりカチオンの移動が妨げられる原理は、明らかではないが、エレクトロクロミック層 4 のカチオン (実施例 1 では  $\text{Na}^+$ ) が移動しようとしても、障害層 7 の陽イオン (実施例 1 では  $\text{K}^+$ ) との間で、電気的な反発力が発生し、障害層 7 に正の電荷を持ったカチオン ( $\text{Na}^+$ ) が進入できないためであると考えられる。

なお、実施例 1 の障害層 7 の陽イオン (実施例 1 では  $\text{K}^+$ ) は、エレクトロクロミック層 4 の奥深くまでは進入しない。

[0024] (実験例)

次に、実施例 1 の作用、効果を確認するために、実験を行った。

(実験例 1)

実験例 1 では、障害層 7 を形成した場合に  $\text{Na}^+$  の移動が妨げられるか否かについて実験を行った。実験例 1 では、ITO 基板上に、電解析出法で、シ

アノ架橋金属錯体として  $\text{Na}_{0.76}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$  の膜を作成した。なお、膜厚は  $700\text{nm} = 0.7\mu\text{m}$  に設定した。なお、膜の作成方法については、K. Igarashi, F. Nakada and Y. Moritomo、The American Physical Society、Physical Review B. 78 235106 (2008) 参照に記載されており、公知である。

[0025] (実験例 1-1)

実験例 1-1 では、図 1 と同様にして、実験例 1 の薄膜を、 $\text{Na}^+$  を含有する溶液である  $1\text{M}$  ( $= 1 [\text{mol}/\text{L}]$ ) の  $\text{NaCl}$  の溶液中に浸し、 $-0.6 [\text{V}]$  を印加した状態で、流れる電流の時間変化を測定した。また、溶液に浸す前後における薄膜の赤外吸収スペクトルを測定した。

(実験例 1-2)

実験例 1-2 では、 $\text{K}^+$  を含有する溶液である  $1\text{M}$  の  $\text{KCl}$  溶液に浸した薄膜を、 $1\text{M}$  の  $\text{NaCl}$  の溶液中に浸し、 $-0.6 [\text{V}]$  を印加した状態で、流れる電流の時間変化を測定した。

(実験例 1-3)

実験例 1-3 では、試料を  $1\text{M}$  の  $\text{RbCl}$  溶液に浸した薄膜を、 $1\text{M}$  の  $\text{NaCl}$  の溶液中に浸し、 $-0.6 [\text{V}]$  を印加した状態で、流れる電流の時間変化を測定した。

実験結果を図 2、図 3 に示す。

[0026] 図 2 は横軸に時間を取り縦軸に電流値を取った実験例 1 の電流測定の実験結果の説明図であり、図 2 A は実験例 1-1 の実験結果のグラフ、図 2 B は実験例 1-2 の実験結果のグラフ、図 2 C は実験例 1-3 の実験結果のグラフである。

図 2 A において、実験例 1-1 では、大きな電流が流れ、 $\text{Na}^+$  が移動したことが確認された。

一方、図 2 B の実線で示す実験例 1-2 では、ほとんど電流が流れなかった。すなわち、実験例 1-2 において、薄膜の表面の結晶格子の空所に  $\text{K}^+$  が進入して障害層が形成されたためであると考えられる。

[0027] また、図 2 C の実線で示す実験例 1-3 でも、ほとんど電流が流れなかった。すなわち、実験例 1-3 においても、薄膜の表面の結晶格子の空所に  $Rb^+$  が進入して障害層 7 が形成されたためであると考えられる。

[0028] 図 3 は横軸に波数を取り縦軸に強度を取った実験例 1 の赤外吸収スペクトルの実験結果の説明図であり、図 3 A は実験例 1-1 の実験結果のグラフ、図 3 B は実験例 1-2 の実験結果のグラフ、図 3 C は実験例 1-3 の実験結果のグラフである。

図 3 A において、CN の伸縮振動モード付近 ( $2100\text{ cm}^{-1}$  近傍) の赤外吸収スペクトルを測定したところ、図 3 A の破線で示す電圧印加前の状態に対して、図 3 A の実線で示す電圧印加後は、スペクトルのピーク的位置が変化している。すなわち、遷移金属の価数の変化が発生していることが観測された。

[0029] 一方、図 3 B において、図 3 B の破線で示す実験例 1-2 の電圧印加前、図 3 B の実線で示す実験例 1-2 の電圧印加後では、スペクトルのピーク的位置に変化がみられない。すなわち、遷移金属の価数の変化が発生しておらず、カチオンが移動していないことが観測された。すなわち、実験例 1-2 で障害層 7 が形成され、実験例 1-3 では、0.6 V の電圧では、障害層 7 を越えて  $Na^+$  が移動できていないことが観測された。

同様に、図 3 C において、図 3 C の破線で示す実験例 1-3 の電圧印加前、図 3 C の実線で示す実験例 1-3 の電圧印加後では、スペクトルのピーク的位置に変化がみられない。すなわち、遷移金属の価数の変化が発生しておらず、カチオンが移動していないことが観測された。

[0030] (実験例 2)

実験例 2 では、障害層 7 の有無よる色の変化について実験を行った。実験例 2 では、実験例 1 と同様の  $Na_{0.76}Co[Fe(CN)_6]_{0.9} \cdot 2.9H_2O$  の膜を使用した。

(実験例 2-1)

実験例 2-1 では、実験例 1-1 と同様にして、実験例 2 の薄膜を、 $Na^+$

を含有する溶液である1 M (= 1 [mol/L]) のNaClの溶液中に浸し、-0.6 [V] を印加した状態で、流れる電流の時間変化を測定した。また、溶液に浸す前後における薄膜の色を観測した。

(実験例2-2)

実験例2-2では、実験例2の薄膜を、K<sup>+</sup>を含有する溶液である1 MのKClに、電圧を印加せずに浸した後、実験例2-1と同様に、1 M (= 1 [mol/L]) のNaClの溶液中に浸し、-0.6 [V] を印加した状態で、流れる電流の時間変化と薄膜の色を観測した。

実験結果を図4に示す。

[0031] 図4は実験例2の実験結果の説明図であり、横軸に時間を取り、縦軸に電流を取ったグラフである。

図4において、図4の実線で示す実験例2-1では、実験例1-1と同様に大きな電流が流れた。このとき、薄膜の色は、茶色から黄色に変化した。

一方で、実験例2-2では、図4の破線で示すように、ほとんど電流が流れなかった。このとき、薄膜の色は、濃い紫色からほとんど変化がなかった。

[0032] (実験例3)

実験例3では、ITO基板上に、電解析出法で、シアノ架橋金属錯体として $\text{Na}_{0.76}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ の膜を作成した。なお、膜厚は700 nm = 0.7 μmに設定した。実験例3の薄膜を、K<sup>+</sup>を含有する溶液である1 M (= 1 [mol/L]) のKClの溶液中に2~3秒浸し、膜表面を水洗いした。その膜を、1 M (= 1 [mol/L]) のNaClの溶液中に浸し、電圧の絶対値を増加させながら流れる電流を測定した。電圧の増加率は、-50 [mV/s] とした。

実験結果を図5に示す。

[0033] 図5は、実験例3の実験結果の説明図であり、横軸に電圧を取り、縦軸に電流を取ったグラフである。

図5において、実験例3では、-0.8 [V] 程度までは電流が流れなか

ったが、電圧が $-1$  [V] を超えると、電流が流れ始めることが分かった。すなわち、 $-1$  [V] を閾値として、閾値よりも絶対値が小さい電圧、例えば $-0.6$  [V] の電圧を印加すると電流が流れず、価数に変化しない。また、閾値よりも絶対値が大きな電圧、例えば、 $-1.2$  [V] の電圧を印加すると電流が流れる。よって、短絡した状態では、電流が流れないと共に、閾値以上の電圧を印加することで価数を変化させられることが確認された。

[0034] (変更例、応用例)

図6は、実施例1の変更例の説明図であり、図6Aは障害層の厚さが薄い場合の説明図、図6Bは障害層の厚さが厚い場合の説明図、図6Cは障害層の形状がリング状の場合の説明図である。

前記実施例において、カチオンである $\text{Na}^+$ が移動可能な電圧、すなわち、エレクトロクロミック層4の状態を変化させられる閾値は、 $\text{Na}^+$ の移動のしやすさであるため、例えば、図6A、図6Bに示すように、エレクトロクロミック層4に形成される障害層7の厚さ、または、 $\text{K}^+$ や $\text{Rb}^+$ 等の濃度を調節することで、閾値を調節することが可能である。例えば、障害層7を作成する際の、溶液に接触させる時間や溶液の濃度を調節することが可能である。

[0035] また、各エレクトロクロミック層4や障害層7の形状は、図6A、図6Bに示す形態に限定されず、図6Cに示すように、円環、リング状等、任意の形状とすることが可能である。他にも、例えば、正逆の電圧印加時により、文字が浮き出たり、消えたりするような構成としたい場合には、文字を縁取りするように障害層7を設けて、正逆の電圧印加により、縁取りの内側と外側とで色を変化させることで文字を浮き出させたり、同色とすることで文字を消したりでき、電圧の印加を停止すると、不揮発性により、文字が浮き出した状態または消えた状態が保持される。すなわち、画像や情報を保持することができる。

[0036] 図7はエレクトロクロミック素子を使用した表示装置の説明図であり、図7Aはエレクトロクロミック素子の配列の説明図、図7Bは印加される電圧

の説明図である。

エレクトロクロミック素子 1 は、前述のように、金属の価数により色が変化するが、エレクトロクロミック層 4 を構成するシアノ架橋金属錯体は、組成により様々な色を有する。例えば、 $\text{Co}^{2+} [\text{Fe}^{3+} (\text{CN})_6]$  を含むシアノ架橋金属錯体は赤色、 $\text{Ni}^{2+} [\text{Fe}^{3+} (\text{CN})_6]$  を含むシアノ架橋金属錯体は黄色、 $\text{Ni}^{3+} [\text{Fe}^{2+} (\text{CN})_6]$  を含むシアノ架橋金属錯体は青色である。したがって、赤（マゼンタ）、黄（イエロー）、青（シアン）の 3 原色をシアノ架橋金属錯体で実現することが可能であり、価数を制御して、各色の濃淡（着色状態と無色状態を含む）を制御することで、フルカラーの表示が可能である。

よって、図 7 A に示すように、赤色のエレクトロクロミック素子 2 1、黄色のエレクトロクロミック素子 2 2、青色のエレクトロクロミック素子 2 3 を配列した表示装置 2 4 において、各素子 2 1 ~ 2 3 に電圧を印加することで、画像が表示される。すなわち、各エレクトロクロミック素子 2 1 ~ 2 3 が、表示装置 2 4 の画素（ピクセル）を構成している。

[0037] 図 7 A において、前記表示装置 2 4 では、各エレクトロクロミック素子 2 1 ~ 2 3 において、縦方向に並んだ各素子 2 1 ~ 2 3 の第 1 電極部材 2 が給電ライン a 0、a 1、a 2、…に接続され、横方向に並んだ各素子 2 1 ~ 2 3 の第 2 電極部材 3 が給電ライン b 0、b 1、b 2、…に接続されている。そして、縦方向の給電ライン a 0、…には、電源装置 1 3 から、電圧 V 1 [V] の電圧パルスが印加可能として、横方向の給電ライン b 0、…には、電源装置 1 3 から、電圧 V 2 [V] の電圧パルスが重畳して印加可能に設定されている。そして、各電圧 V 1、V 2 は、 $\text{Na}^+$  が移動する閾値よりも低い電圧に設定され且つ、 $V 1 + V 2$  が閾値よりも大きくなるように設定されている。なお、 $V 1 = V 2$  に設定することも可能である。

[0038] したがって、図 7 B に示すように、給電ライン a 0 に、 $-V 1$  [V] が印加された状態で、給電ライン b 0 に  $+V 2$  [V] が印加されると、給電ライン a 0 と b 0 が接続される図 7 A の左上端のエレクトロクロミック素子 2 1

の両電極 2, 3 間に、絶対値が  $V_1 + V_2$  の電位差が発生し、 $Na^+$  が移動し、価数、色が変化する。一方で、給電ライン  $b_1$  に  $V_2$  [V] が印加されない場合、給電ライン  $a_0$  と  $b_1$  が接続されるエレクトロクロミック素子 22 では、電極 2, 3 間の電位差が  $V_1$  [V] であるため、 $Na^+$  の移動が発生しない。同様にして、給電ライン  $b_3$  に  $V_2$  [V] が印加されると、 $Na^+$  が移動し、価数、色が変化する。

そして、給電ライン  $a_0$  をオフにした後に、給電ライン  $a_1$  に  $-V_1$  [V] が印加されつつ、横方向の給電ライン  $b_0, \dots$  に、電圧  $V_2$  の印加、または非印加を制御することで、各エレクトロクロミック素子 21 ~ 23 の色が制御される。このとき、電圧パルスのパルス幅を制御することで、 $Na^+$  の移動量を制御でき、各色の濃淡を制御することも可能である。

[0039] したがって、縦方向の給電ライン  $a_0, \dots$  のオン、オフと、横方向の給電ライン  $b_0, \dots$  のオン、オフを制御することで、各画素（エレクトロクロミック素子 21 ~ 23）の濃淡を制御でき、画像を表示することができる。

そして、電源をオフにすると、各画素の不揮発性により色が保持される。すなわち、画像が消えずに、保持される。そして、再び電圧を印加することで、画像を書き込んだり、消去することが可能である。よって、前記表示装置 24 では、画像の更新時のみに電力が消費され、更新がなければ電力消費が無い状態で画像を保持することができ、画像表示中は電力が消費され続ける従来の表示装置に比べて、大幅に省エネルギー化されている。

特に、実施例 1 のシアノ架橋金属錯体は、 $1 \mu m$  オーダ程度の厚みに形成可能であり、可撓性を有する表示装置 24、いわゆる電子ペーパーを実現することも可能である。

[0040] （その他の変更例）

以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例および変更例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。本発明のその他の変更例（H01）～（H09）を下記に例示する。



(H01) 前記実施例において、例示した具体的な数値については、例示した値に限定されず、設計や仕様、用途等に応じて、適宜変更可能である。

[0041] (H02) 前記実施例において、電極部材 2、3 として、透明な導電性材料である ITO 基板を使用することが望ましいが、この構成に限定されず、例えば、絶縁性の基板表面にシアノ架橋金属錯体の膜を形成し、基板表面のシアノ架橋金属錯体に直接電極端子を接続して電氣的に接続するように構成することも可能である。

(H03) 前記実施例において、例示したシアノ架橋金属錯体に限定されず、任意の組成のシアノ架橋金属錯体を使用可能である。

[0042] (H04) 前記実施例において、電極部材 2 表面に直接エレクトロクロミック層 4 を形成する構成を例示したが、この構成に限定されず、例えば、電極部材 2、3 とエレクトロクロミック層 4 との間に 1 つ以上の中間層を設けることも可能である。このとき、中間層は導電性材料で構成することが好ましく、電極部材 2 とエレクトロクロミック層 4 とを電氣的に接続する必要がある。

(H05) 前記実施例において、表示装置 24 として、3 原色のエレクトロクロミック素子 21 ~ 23 を使用してフルカラー表示する構成を例示したが、この構成に限定されず、1 種類またはいずれか 2 種類のエレクトロクロミック素子 21 ~ 23 を使用して、単色または 2 色の画像表示とすることも可能である。

[0043] (H06) 前記実施例において、エレクトロクロミック素子 1 を表示装置 24 に適用する例を例示したが、この構成に限定されず、例えば、エレクトロクロミック素子 1 では、特願 2008-284295 号に記載されているように、価数を制御することで、磁気転移温度が変化し、磁性・非磁性を制御することが可能であることを利用して、磁性・非磁性、すなわち、磁石に対する吸着、非吸着を制御する素子に適用することも可能である。

また、特願 2008-284295 号に記載されているように、プルシャンブルー型のシアノ錯体 (Fe 系のシアノ錯体) では、アルカリ金属 A の濃

度が  $x = 1$  になると反転対称性を失うことが知られている。したがって、電圧の印加により、価数制御を行うことで、 $x$  が 1 より大きい状態と  $x$  が 1 より小さい状態を制御して、シアノ架橋金属錯体の反転対称性の有無を切り替え（スイッチ）することができる。したがって、レーザー光源から出力されたレーザー光を透過するフィルターとしてエレクトロクロミック素子 1 を使用した場合、素子 1 の反転対称性を無くして二次高調波を出力させたりする等、電極部材 2、3 間に印加する電圧を制御することで、高調波の効率を可逆的に制御することも可能である。すなわち、エレクトロクロミック素子 1 を、反転対称性を制御する反転対称性制御装置として使用することも可能である。

[0044] (H07) 前記実施例において、障害層 7 を、エレクトロクロミック層 4 と、同一のシアノ架橋金属錯体、すなわち、 $M [L (CN)_6]_y$  が共通のシアノ架橋金属錯体で構成したが、この構成に限定されず、遷移金属  $M$ 、 $L$  が異なるシアノ架橋金属錯体を使用することも可能である。

(H08) 前記実施例において、エレクトロクロミック層 4 の表面を改質して、移動障害層 7 を形成する方法として、溶液に浸す方法を例示したが、この方法に限定されず、溶液を含んだ布等で吹いたり、溶液を吹き付ける等、任意の方法を採用可能である。

(H09) 前記実施例において、第 1 の電極部材 2 のみにエレクトロクロミック層 4 を設ける構成を例示したが、この構成に限定されず、第 2 の電極部材 3 にエレクトロクロミック層を設けることも可能であり、このエレクトロクロミック層の表面に障害部を形成することも可能である。

## 請求の範囲

[請求項1]

第1の電極部材と、

前記第1の電極部材との間で電圧が印加される第2の電極部材と、

Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [L (CN)_6]_y \cdot n H_2 O$ で表されるシアノ架橋金属錯体により構成され、前記各電極部材の少なくとも一方に設けられたカチオン移動部と、

前記カチオン移動部を構成するシアノ架橋金属錯体のアルカリ金属Aよりも原子半径が大きなアルカリ金属の少なくとも一種をA'とした場合に、アルカリ金属A'を含むシアノ架橋金属錯体により構成され、前記カチオン移動部の内部または表面に設けられた移動障害部と、

を備えたことを特徴とする不揮発性エレクトロクロミック素子。

[請求項2]

前記カチオン移動部の表面を改質して形成された前記移動障害部、

を備えたことを特徴とする請求項1に記載の不揮発性エレクトロクロミック素子。

[請求項3]

前記カチオン移動部の表面を、前記アルカリ金属A'を含む溶液に接触させることで改質して形成された前記移動障害部、

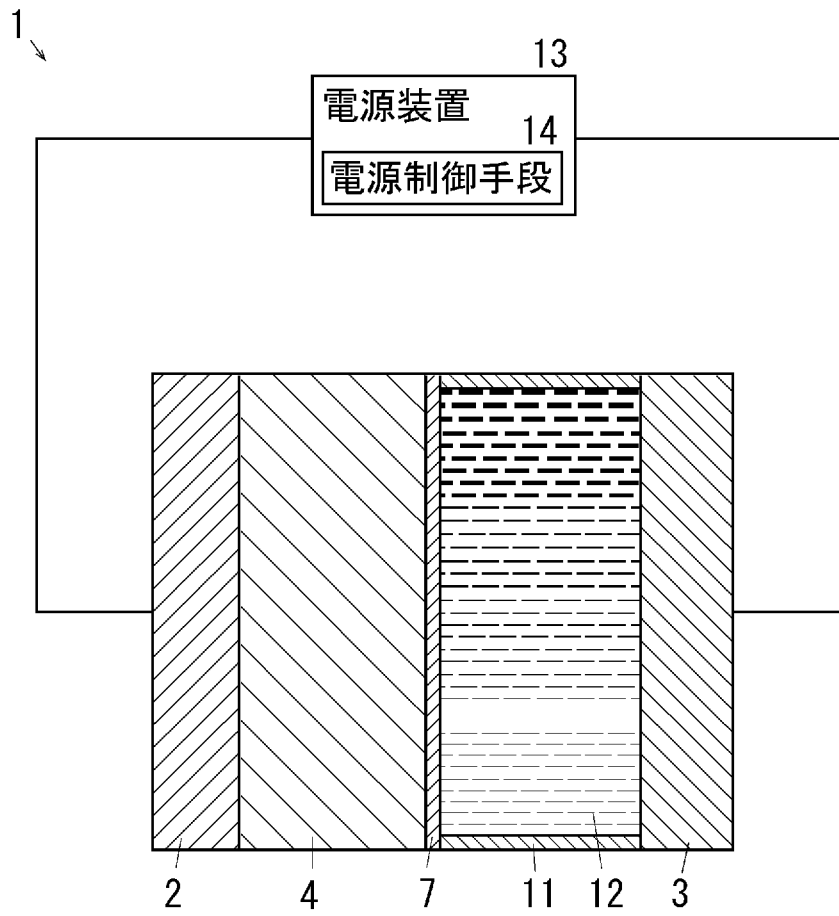
を備えたことを特徴とする請求項2に記載の不揮発性エレクトロクロミック素子。

[請求項4]

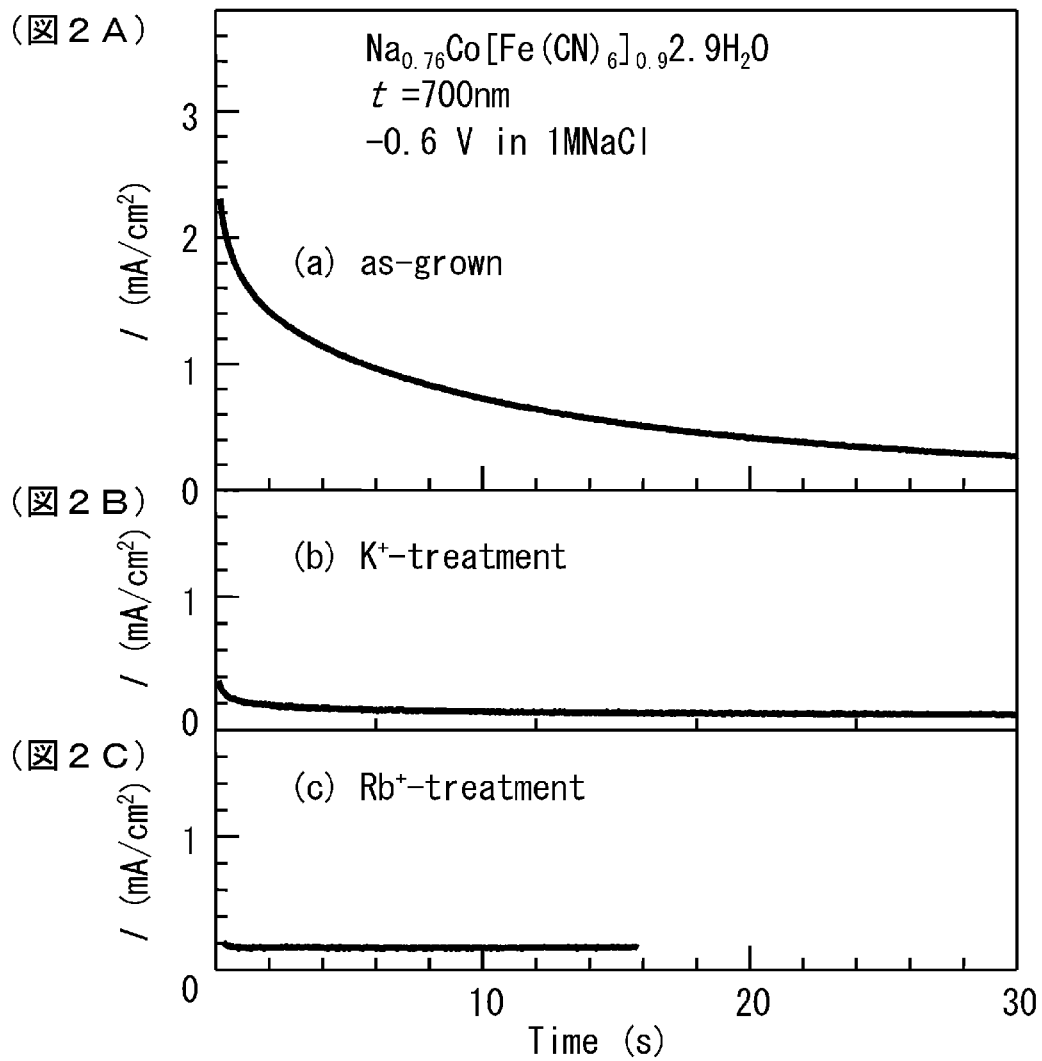
Aをアルカリ金属の少なくとも一種、Mを遷移金属の少なくとも一種、Lを遷移金属の少なくとも一種、xを0より大きく2以下の数、yを0より大きく1以下の数、nを0より大きく10以下の数とした場合に、化学式 $A_x M [L (CN)_6]_y \cdot n H_2 O$ で表されるシアノ架橋金属錯体の内部または表面に、前記カチオン移動部を構成するシアノ架橋金属錯体のアルカリ金属Aよりも原子半径が大きなアルカリ

金属の少なくとも一種をA'とした場合に、アルカリ金属A'を含むシアノ架橋金属錯体を設けて、カチオンの移動を制御することを特徴とするカチオンの移動を制御する方法。

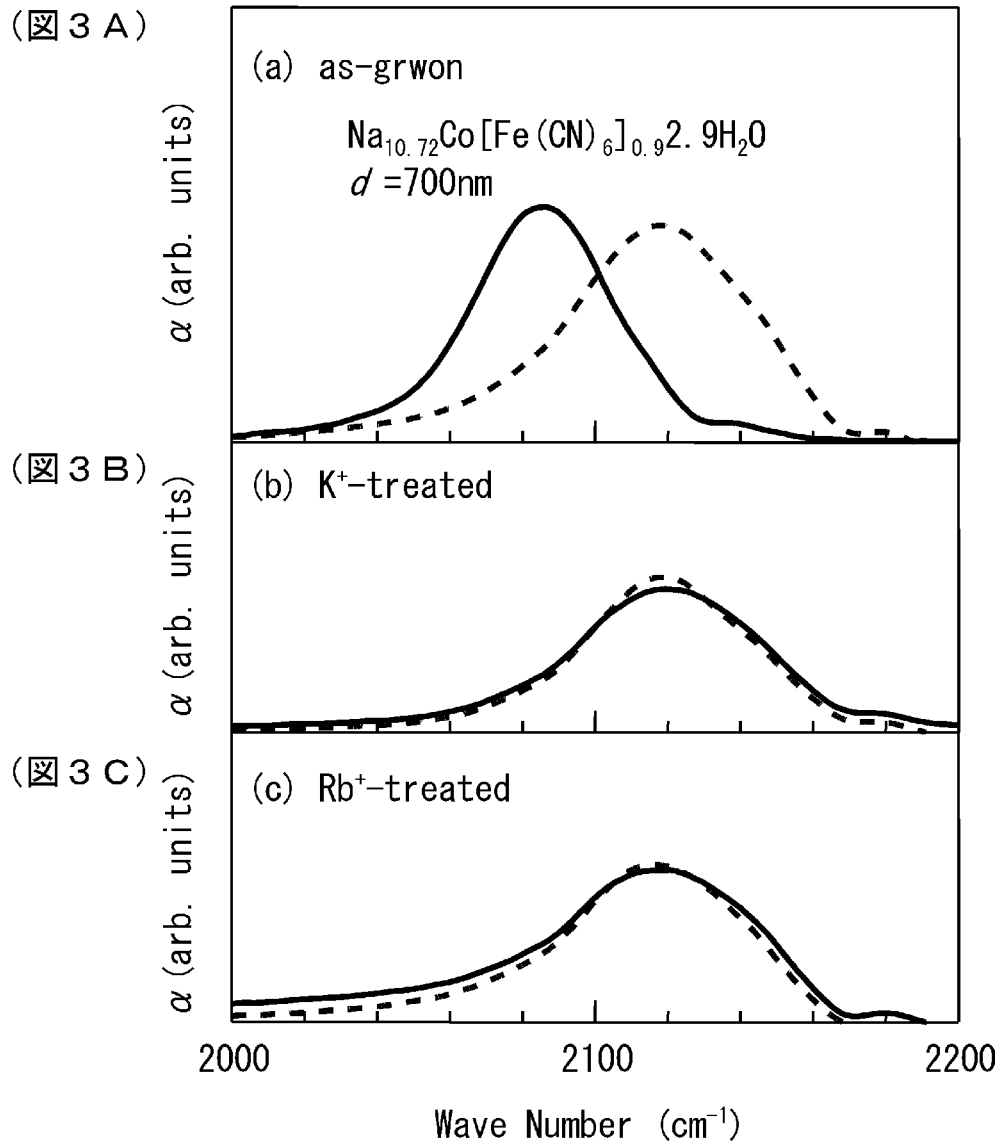
[図1]



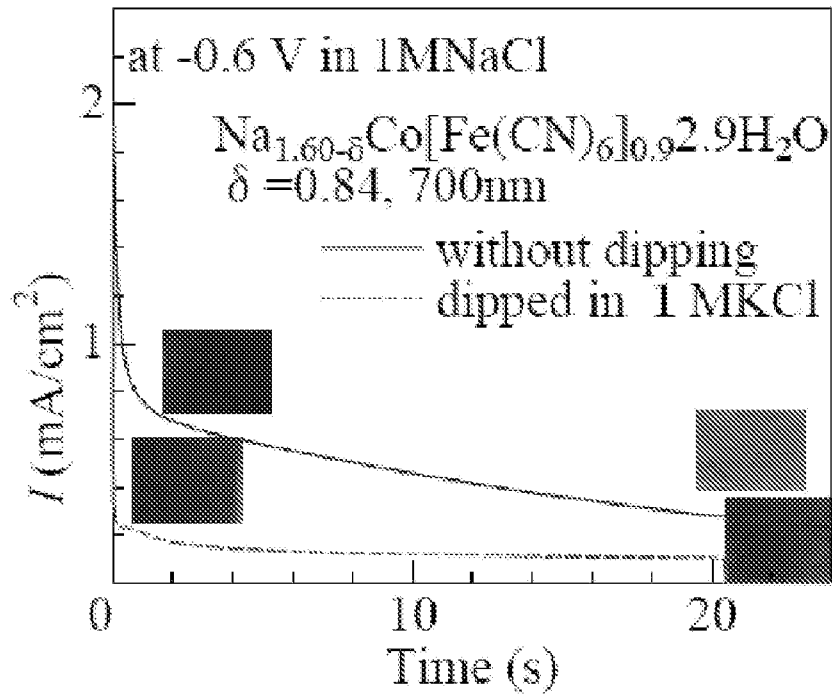
[圖2]



[圖3]

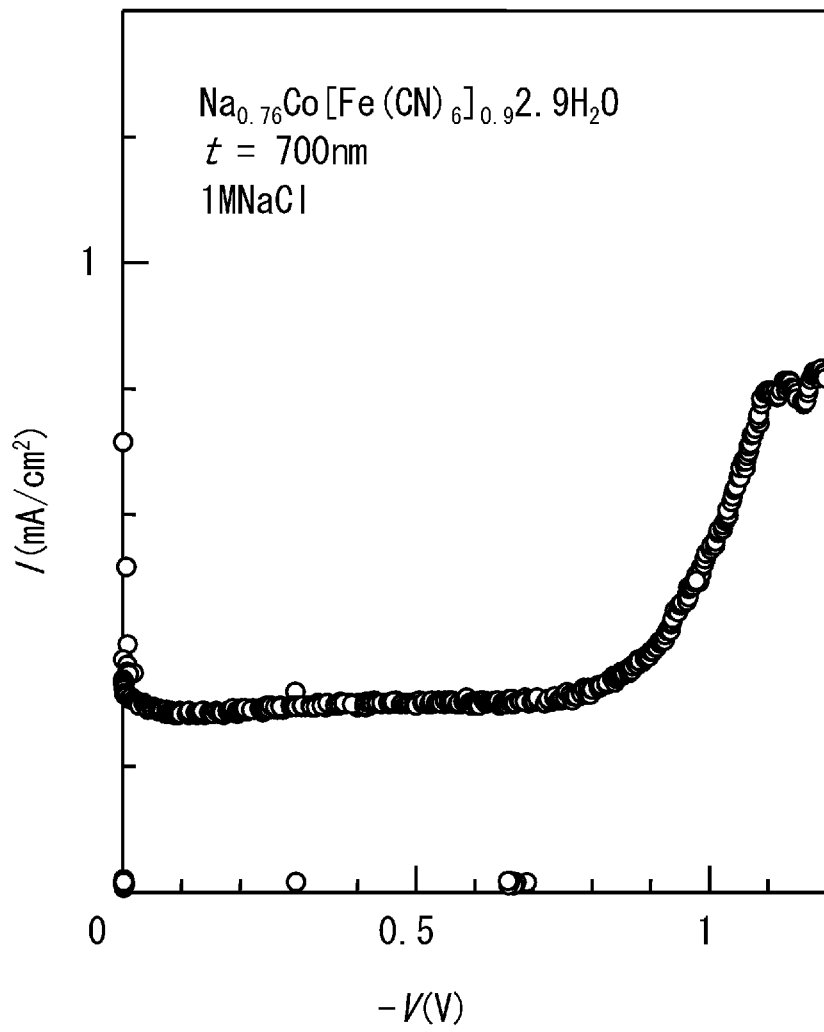


[図4]



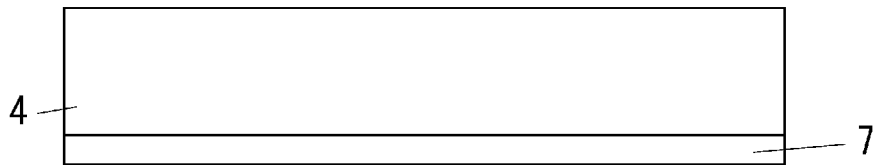


[圖5]

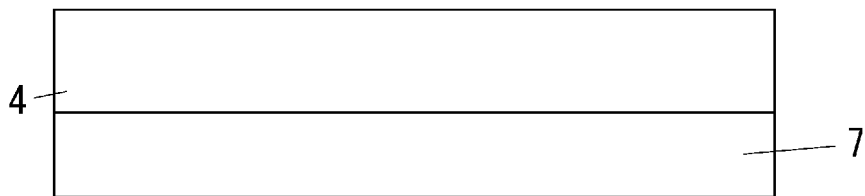


[図6]

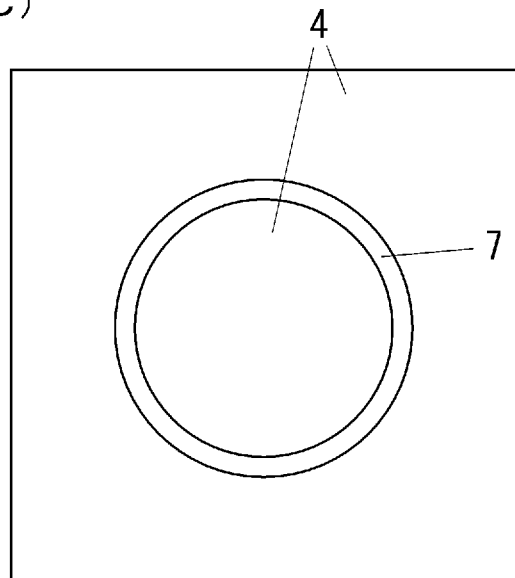
(図 6 A)



(図 6 B)

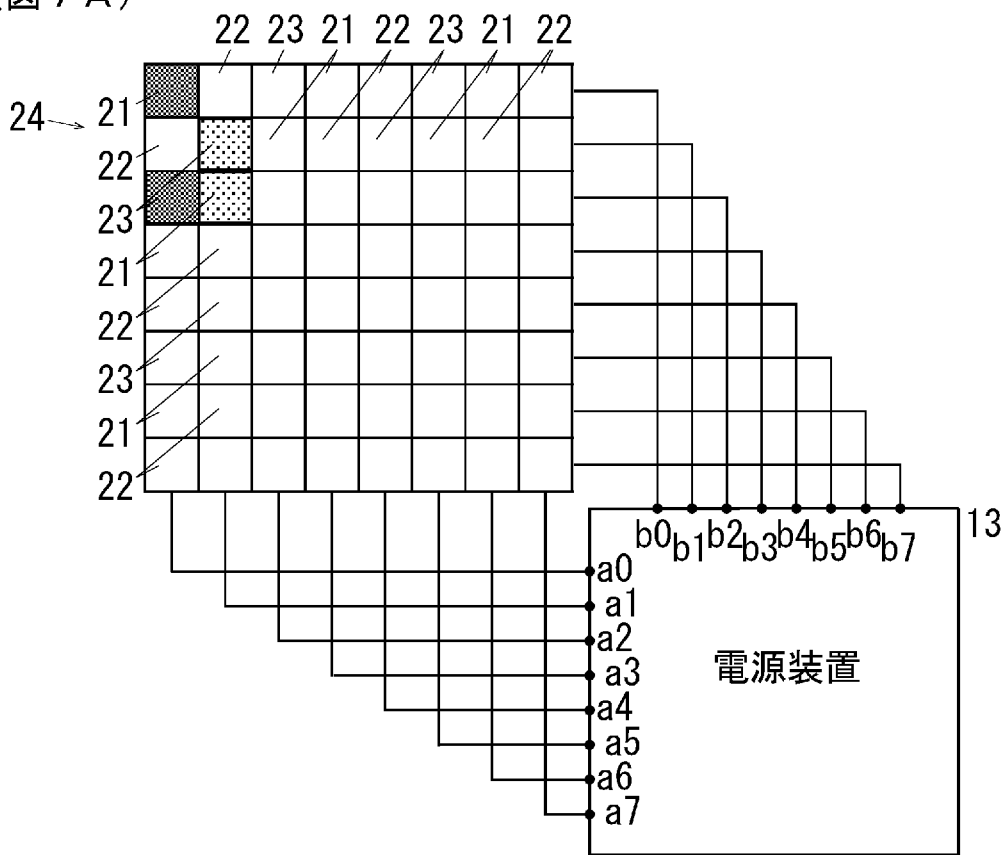


(図 6 C)

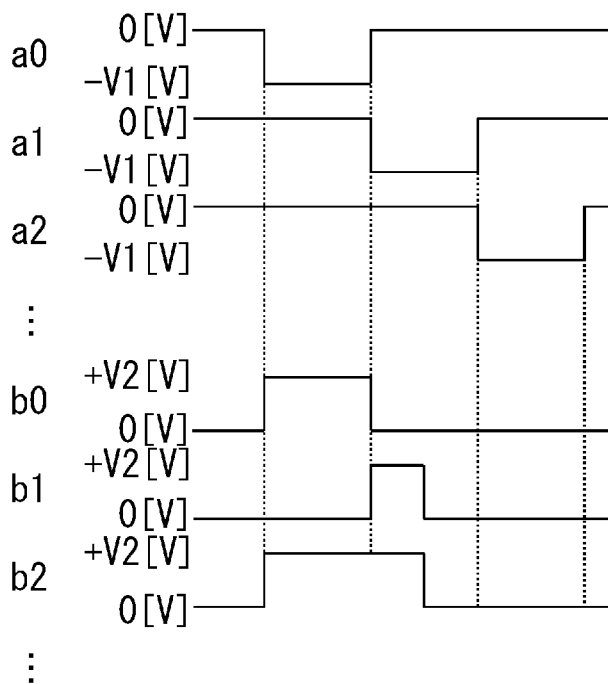


[図7]

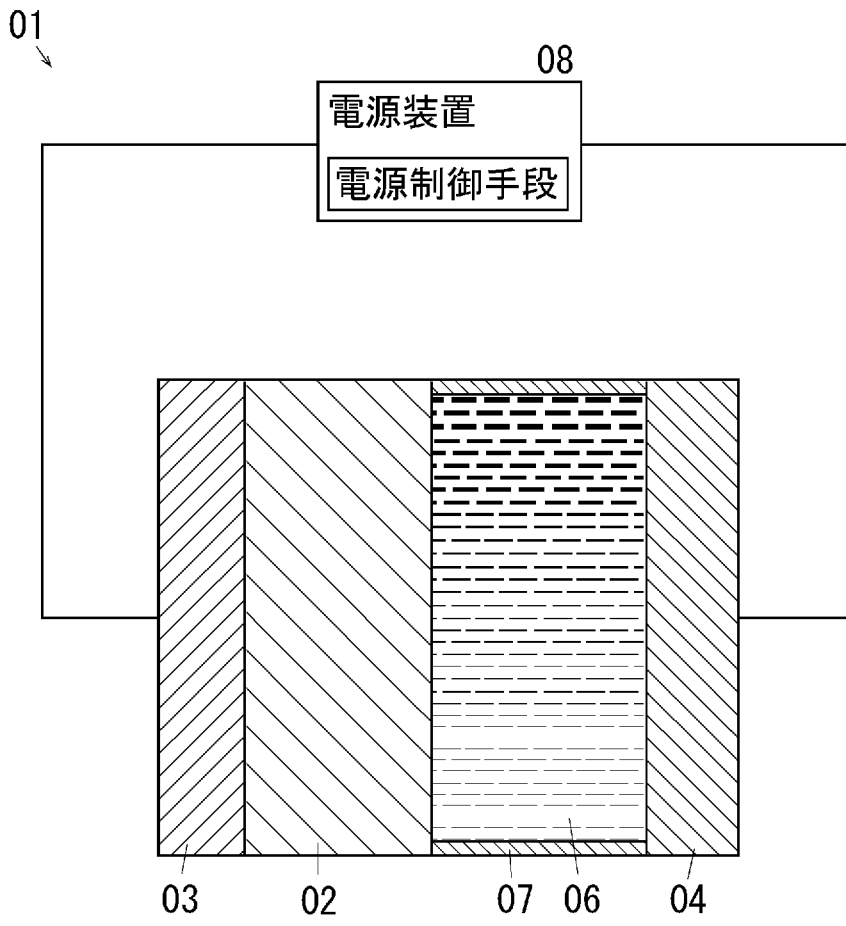
(図7A)



(図7B)



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/002767

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*G02F1/15(2006.01) i, G02F1/153(2006.01) i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*G02F1/15, G02F1/153*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
*Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010*  
*Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010*

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
*JSTPlus (JDreamII)*

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	<i>P.J.KULESZA, et al., Electrochemical charging, counter-cationin sertion, electrochromism and spectrochemical identity of metal hexacyanoferrate films, Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials 3, 1997, p.146-157</i>	4 1-3
A	<i>JP 58-98380 A (Daini Seikosha Co., Ltd.), 11 June 1983 (11.06.1983), examples 1 to 4 &amp; US 4498739 A &amp; EP 68635 A1 &amp; DE 3272553 D &amp; BR 8203034 A &amp; AU 8309682 A1</i>	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <i>07 July, 2010 (07.07.10)</i>	Date of mailing of the international search report <i>20 July, 2010 (20.07.10)</i>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i>	Authorized officer
---	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/002767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-80357 A (Toray Industries, Inc.), 02 April 1993 (02.04.1993), paragraphs [0004] to [0010] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/15(2006.01)i, G02F1/153(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/15, G02F1/153

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	P. J. KULESZA, et al., Electrochemical charging, counter-cation insertion, electrochromism and spectrochemical identity of metal hexacyanoferrate films, Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials 3, 1997, p.146-157	4 1-3
A	JP 58-98380 A (株式会社第二精工舎) 1983.06.11, 実施例1-4 & US 4498739 A & EP 68635 A1 & DE 3272553 D & BR 8203034 A & AU 8309682 A1	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.07.2010

国際調査報告の発送日

20.07.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯野 光司

2L

3411

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-80357 A (東レ株式会社) 1993. 04. 02, 段落【0004】－【0010】 (ファミリーなし)	1-4