

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4700385号
(P4700385)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl. F 1
GO2F 1/15 (2006.01) GO2F 1/15 ZNM
GO9F 9/30 (2006.01) GO9F 9/30 380

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-88203 (P2005-88203)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成17年3月25日(2005.3.25)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(65) 公開番号	特開2006-267829 (P2006-267829A)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
(43) 公開日	平成18年10月5日(2006.10.5)	(74) 代理人	100119437 弁理士 吉村 康男
審査請求日	平成19年12月4日(2007.12.4)	(72) 発明者	平野 成伸 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	渋谷 毅 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	内田 聡 宮城県仙台市太白区八木山南3-1-3 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方が透明導電基板からなる2つの導電基板を互いに導電面側を対峙して間隔をおいて配置し、基板の内側に少なくとも酸化反応または還元反応によって発色および消色するエレクトロクロミック組成物、電解質を含み、さらに前記電解質中に、金属ナノ粒子、酸化金属ナノ粒子、カーボンナノ構造体のいずれかであるナノ構造体を添加したことを特徴とする表示素子。

【請求項2】

エレクトロクロミック組成物が導電性または半導体性微粒子に有機エレクトロクロミック化合物を担持した材料であることを特徴とする請求項1に記載の表示素子。

【請求項3】

請求項1または2に記載の表示素子を用いたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表示素子に関し、詳しくは、エレクトロクロミック表示素子を用いたディスプレイの素子構成に関し、反射型ディスプレイ、電子ペーパーに応用される。

【背景技術】

【0002】

紙に替わる電子媒体として電子ペーパーの開発が盛んにおこなわれている。従来のディ

スプレイであるCRTや液晶ディスプレイに対して電子ペーパーに必要な特性としては、反射型表示素子であり、かつ、高い白反射率・高いコントラスト比を有すること、高精細な表示ができること、表示にメモリ効果があること、低電圧で駆動できること、薄くて軽いこと、安価であることなどが挙げられる。特に表示特性としては、紙と同等な白反射率・コントラスト比が要求されており、これらの特性を兼ね備えた表示デバイスを開発することは容易ではない。これまで提案されている電子ペーパーの技術としては、例えば反射型液晶素子、電気泳動素子、トナー泳動素子などが挙げられるが、いずれも白反射率が低い。

【0003】

電圧を印加すると可逆的に電界酸化または電界還元反応が起こり可逆的に色変化する現象をエレクトロクロミズムという。このような現象を起こすエレクトロクロミック（以下、ECと略す場合がある）化合物の発色/消色を利用したEC素子は、反射型の表示素子であり高い白反射率が可能であること、メモリ効果があること、低電圧で駆動できることから、電子ペーパーの候補として挙げられる。

10

【0004】

特許文献1（特表2000-506629号公報）、特許文献2（特表2001-510590号公報）、特許文献3（特表2003-511837号公報）、特許文献4（特開2002-328401号公報）、特許文献5（特表2004-537743号公報）、特許文献6（特願2004-265054号明細書）では、酸化チタンなどの半導体微粒子の表面に有機EC化合物を担持させたEC素子について報告している。このEC素子は半導体微粒子の表面積効果により効率良く発消色させることができ、繰り返し耐久性も高いことが知られている。しかしながら、これらのEC素子においても、液晶素子や電気泳動素子と比較すると必要電荷量が大きく、消費電力に課題がある。

20

【0005】

【特許文献1】特表2000-506629号公報

【特許文献2】特表2001-510590号公報

【特許文献3】特表2003-511837号公報

【特許文献4】特開2002-328401号公報

【特許文献5】特表2004-537743号公報

【特許文献6】特願2004-265054号明細書

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述の従来技術の状況および問題を鑑みてなされたものであり、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧で駆動ができ、さらに、低消費電力で発色できる反射型表示素子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】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決すべく様々な検討を行なった結果、透明導電膜付き基板からなる表示電極と導電膜付き基板からなる対向電極を互いに導電膜側を対峙して間隔をおいて配置し、エレクトロクロミック組成物を含んだ表示層を前記表示電極の透明導電膜上に設けた反射型表示素子において、表示層に、さらに前記電解質中にナノ構造体を添加することにより、上記課題が解決できることを見出した。

40

【0008】

EC表示素子は、EC組成物が酸化または還元反応による色変化を起こす表示極、表示極と逆の酸化還元反応を起こす対極、表示極と対極との間の電荷移動をおこなう電解質によって構成される。このうち一般的なEC表示素子の電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウムなどのイオン物質をアセトニトリル、炭酸プロピレンなどの有機溶媒に溶解させた溶液などを用いる。そこで、電解質について本発明者らが鋭意研究した結果、これらの電解質の中にナノ構造体を0.01wt%から10wt%添加することで応

50

答が最大20%程度速くなることを見出した。この現象は、イオン物質がナノ構造体の周りに凝集することで規則的に配列し、電子のホッピングが起こることによって電解質の電荷移動度が大きくなったことに起因する。

【0009】

したがって、本発明の表示素子の特徴は、(1)少なくとも一方が透明導電基板からなる2つの導電基板を互いに導電面側を対峙して間隔をおいて配置し、基板の内側に少なくとも酸化反応または還元反応によって発色および消色するエレクトロクロミック組成物、電解質を含み、さらに前記電解質中に、金属ナノ粒子、酸化金属ナノ粒子、カーボンナノ構造体のいずれかであるナノ構造体を添加したことである。

【0011】

さらにまた上記課題は、本発明の(2)、エレクトロクロミック組成物が導電性または半導体性微粒子に有機エレクトロクロミック化合物を担持した材料であることを特徴とする前記第(1)項に記載の表示素子、及び、(3)前記第(1)項または第(2)項に記載の表示素子を用いたことを特徴とする表示装置、により解決される。

【発明の効果】

【0012】

以下の詳細かつ具体的な説明から理解されるように、本発明によれば、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧で駆動ができ、さらに、高速応答が可能な反射型表示素子が提供されるという極めて優れた効果が発揮される。

さらに具体的に云えば、本発明によれば、少なくとも一方が透明導電基板からなる2つの導電基板を互いに導電面側を対峙して間隔をおいて配置し、基板の内側に少なくとも酸化反応または還元反応によって発色および消色するEC組成物、電解質を含み、さらに前記電解質中にナノ構造体を添加することにより、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧駆動ができ、さらに高速応答する表示素子が提供され、前記第(1)項記載の本発明によれば、少なくとも一方が透明導電基板からなる2つの導電基板を互いに導電面側を対峙して間隔をおいて配置し、基板の内側に少なくとも酸化反応または還元反応によって発色および消色するEC組成物、電解質を含み、さらに前記電解質中に市販のナノ構造体を添加することにより、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧駆動ができ、さらに高速応答する表示素子が安価に提供され、前記第(2)項記載の本発明によれば、少なくとも一方が透明導電基板からなる2つの導電基板を互いに導電面側を対峙して間隔をおいて配置し、基板の内側に少なくとも酸化反応または還元反応によって発色および消色するEC組成物、電解質を含み、さらに前記電解質中にナノ構造体を添加し、前記EC組成物が導電性または半導体性微粒子に有機EC化合物を担持した材料であることにより、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧駆動ができ、さらに高速応答する表示素子が提供され、前記第(3)項記載の本発明によれば、高い白反射率・高いコントラスト比を表示でき、かつ、低電圧駆動ができ、さらに高速応答を示す反射型表示ディスプレイが提供されるという極めて優れた効果が発揮される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明の表示素子の構成の1例、作製方法の例を詳細に説明し、また、図1に素子構成の1例を図示する。ただし、本発明は、これらの例に限ったことではない。

本発明において、表示層に添加するナノ構造体は、ナノサイズの大きさが重要な要素であり、導電性の有無は特に問わない。大きさとしては、粒径または短軸長が500nm以下であることが望ましく、30nm以下であることがさらに望ましい。ナノ構造体の種類としては、例えば、金属ナノ粒子、酸化金属ナノ粒子、カーボンナノ構造体などが挙げられる。これらは既に市販されており、安価に入手できる。金属ナノ粒子としては例えば、金、銀、銅、ニッケル、また、複数の金属の合金など金属のナノ粒子体であればどれも構わない。酸化金属ナノ粒子としては例えば、酸化チタン、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化イリジウム、酸化亜鉛、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニ

10

20

30

40

50

ウムなどが挙げられる。これらの酸化金属も複合体等になっていても構わない。さらに、金属ナノ粒子、酸化金属ナノ粒子は必ずしも球状でなくてもよく、チューブ状、ワイヤー状になっていてもよい。

【0014】

カーボンナノ構造体としては、フラーレン、フラーレン誘導体、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノワイヤーなどが主として挙げられる。

【0015】

本発明の表示素子におけるEC組成物としては、無機EC化合物、有機EC化合物のどれを用いても構わない。また、導電性高分子もエレクトロクロミズムを示すので用いることができる。無機EC化合物としては、例えば酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化イリジウム、酸化チタンなどが挙げられる。また有機EC化合物としてはピオロゲン、希土類フタロシアニン、スチリルなどが挙げられる。また導電性高分子としては、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどが挙げられる。

10

【0016】

また、本発明の表示素子におけるEC組成物としては、導電性または半導体性微粒子に有機EC化合物を担持した構造を用いることが特に望ましい。具体的には、電極表面に粒径5nm~50nm程度の超微粒子を焼結し、その超微粒子の表面に水酸基やカルボキシル基などの極性基を有する有機EC化合物を吸着した構造である。本構造は、超微粒子の大きな表面効果を利用して、効率よく有機EC化合物に電子が注入されるため、従来のEC表示素子と比較して高速応答する。さらに、超微粒子を用いることで表示層として透明な膜を形成することができるため、高い白反射率を得ることが出来る。また、複数種類の有機EC化合物を導電性または半導体性微粒子に担持することもできる。ピオロゲン系化合物などの有機EC化合物は分子構造によって様々な色を発色できる。本発明の表示素子は複数種類の化合物を担持することが容易にできるので、例えば、青色発色化合物と赤色発色化合物を同時に担持することで濃紫色（ほぼ黒色）を発色させることができる。色のバリエーションが増えること、視認性の高い黒色を表示できることといった利点ができる。

20

【0017】

導電性または半導体性微粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが望ましい。これらの材質は導電性、半導体性の性質を有しており、電極および有機EC化合物との電荷の授受をおこなうことができる。

30

【0018】

有機EC化合物としては、ピオロゲン系化合物、スチリル系化合物、フェノチアジン系化合物などが挙げられるが、還元発色性であること、分子構造によって多くの色を発色できることからピオロゲン系化合物を用いることが望ましい。吸着部位としては、ホスホン酸（ホスホニル基）、カルボン酸（カルボキシル基）、スルホン酸（スルホニル基）、サリチル酸（サリチル基）などの酸性構造がよく、特にホスホン酸構造は強い吸着能を有するのでもっとも有用な構造である。

【0019】

透明導電基板としてはガラス、あるいはプラスチックフィルムにITO、FTO、ZnOなどの透明導電薄膜をコーティングしたものが望ましい。特にプラスチックフィルムを用いれば軽量でフレキシブルな表示装置を作製することができる。

40

【0020】

対向基板としては、ガラス、あるいはプラスチックフィルムにNES A、ITO、FTO、ZnOなどの透明導電薄膜をコーティングしたものの、亜鉛や白金などの導電性金属膜をコーティングしたものなどを用いる。NES A、ITO、FTO、ZnOなどの透明導電薄膜をコーティングした基板を用いる場合は、酸化錫微粒子やITO微粒子など、比表面積の大きな導電性粒子を形成すると電荷を効率良く授受することができる。

【0021】

本発明の表示素子を用いて反射型表示装置を作製するには、白色反射部位として、対向

50

基板に白色反射層を形成する。

白色反射層としては、白色顔料粒子を樹脂に分散させ対向基板上に塗布することが最も簡便な作製方法である。白色顔料微粒子としては、一般的な金属酸化物からなる粒子が適用でき、具体的には酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化セシウム、酸化イットリウムなどが挙げられる。

【0022】

本発明の表示装置の駆動方法としては、任意の電圧、電流を印加することができればどのような方法を用いても構わない。パッシブ駆動方法を用いれば安価な表示装置を作製することが出来る。また、アクティブ駆動方法を用いれば高精細、かつ高速な表示をおこなうことができる。本発明の反射型表示素子においては、対向基板上にアクティブ駆動素子を設けることで容易にアクティブ駆動ができる。

10

【実施例】

【0023】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

[実施例1]

導電性または半導体性微粒子として、一次粒径6nmの酸化チタン微粒子(テイカ株式会社製)を用いた。また、有機EC化合物として、1-Ethyl-1'-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride(以下、EC1と略す)を用いた。EC1は公知であり、Solar Energy Materials and Solar Cells, 57, (1999), 107-125に記載されている公知の方法で調製できる。

20

【0024】

[表示基板の作製]

表示基板は以下のように作製した。酸化錫透明電極膜が全面に付いたガラス基板の一部(面積 1cm^2)に酸化チタン微粒子の15wt%水分散液にポリエチレングリコール#20000を酸化チタン微粒子に対して20wt%加えて酸化チタンペーストを調製した。この酸化チタンペーストをスピコート法にて厚さ約 $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、この表示基板を450で1時間焼結させた。

EC1を水に溶解させ0.04M溶液を調製し、この水溶液中に表示基板を24時間浸漬させることで酸化チタン微粒子表面にEC1を吸着させた。

【0025】

30

[対向基板の作製]

対向基板は、一次粒径30nmの酸化錫粒子(三菱マテリアル株式会社製)の20wt%水分散液を酸化錫透明電極膜が全面に付いたガラス基板にスピコート法で厚さ約 $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、450で1時間焼結させた。

粒径0.3ミクロンの酸化チタン(テイカ株式会社、JR-301)5gおよびポリエチレン1gをメチルシクロヘキサノン10mlに分散させた。

分散液をスピコート法で上記対向基板に塗布し、白色反射層を形成した。

【0026】

[表示素子の作製]

表示基板と対向基板を $75\mu\text{m}$ のスペーサーを介して貼り合わせ、セルを作製した。

40

過塩素酸クロライドを炭酸プロピレンに0.2M溶解させた溶液に、さらに、粒径3nmの金ナノ粒子を1wt%分散させ電解質を調製した。この電解質をセル内に封入することで表示素子を作製した。

【0027】

[実施例2]

電圧を印加しない状態で白反射率を測定したところ、約60%と高い値を示した。なお、この測定には、分光測色計を用いて拡散光を照射することでおこなった。

【0028】

[実施例3]

表示基板を負極に、対向基板を正極に繋ぎ、3.0Vの電圧を印加したところ、約80

50

ms で赤紫色に発色した。また、 -1.0 V の電圧を印加すると、 300 ms で赤紫色は消色して再び白色になった。

【0029】

[比較例1]

電解質中に金ナノ粒子を分散させなかった以外は実施例1と同様の表示素子を作製した。実施例3と同様な測定をおこなったところ、発色するために約 100 ms かかり、金ナノ粒子を分散した表示素子のほうが高速応答を示した。また、消色するために約 350 ms かかり、こちらも金ナノ粒子を分散した表示素子のほうが高速応答を示した。

【0030】

[実施例4]

電解質中に金ナノ粒子の代わりに粒径 10 nm の酸化亜鉛ナノ粒子を $1\text{ mol}\%$ 分散させた以外は実施例1と同様の表示素子を作製した。実施例3と同様な測定をおこなったところ、発色するための時間は約 90 ms であり、分散しない表示素子と比較して高速応答を示した。

【0031】

[実施例5]

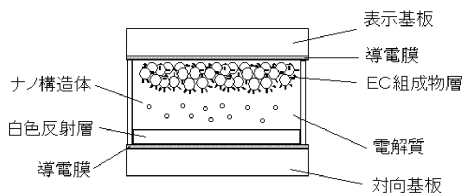
電解質中に金ナノ粒子の代わりにフラーレンを $1\text{ wt}\%$ 分散させた以外は実施例1と同様の表示素子を作製した。実施例3と同様な測定をおこなったところ、発色するための時間は約 80 ms であり、分散しない表示素子と比較して高速応答を示した。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の表示素子の構成の1例を模式的に示す図である。

【図1】



フロントページの続き

審査官 前川 慎喜

- (56)参考文献 特開2005 - 345613 (JP, A)
特開2005 - 338725 (JP, A)
特表2004 - 528592 (JP, A)
特表2001 - 510590 (JP, A)
特開2000 - 010125 (JP, A)
特開2002 - 049061 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/15 - 1/19