



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106886113 B

(45)授权公告日 2020.08.25

(21)申请号 201611152087.X

(22)申请日 2016.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106886113 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(30)优先权数据  
2015-244568 2015.12.15 JP  
2016-224117 2016.11.17 JP

(73)专利权人 株式会社理光  
地址 日本东京都

(72)发明人 篠田雅人 山本谕 匂坂俊也  
后藤大辅 堀内保 高桥裕幸  
金子史育 井上满美子 八代彻

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.  
G02F 1/155(2006.01)  
G02F 1/15(2019.01)  
G02F 1/153(2006.01)

(56)对比文件  
US 2002181068 A1,2002.12.05  
CN 104768960 A,2015.07.08  
CN 103834009 A,2014.06.04

审查员 陈晨

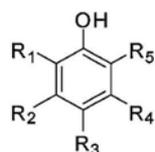
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

电致变色显示元件

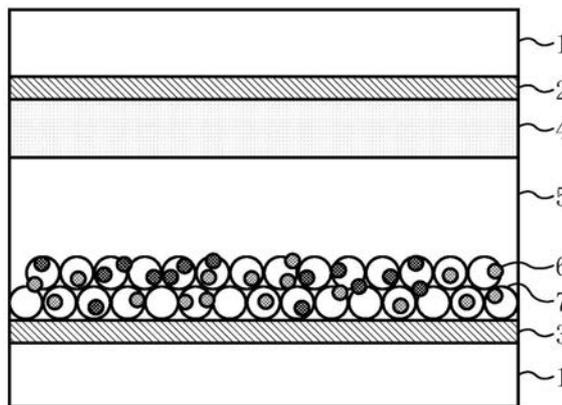
(57)摘要

本发明涉及电致变色显示元件。本发明的课题在于,提供使用氧化发色性电致变色显示化合物的、在低电压下可以驱动的电致变色显示元件。本发明的电致变色显示元件具有第一电极、第二电极、以及第一电极和第二电极之间的电解质,在第一电极上,具有含氧化发色性电致变色显示化合物的层,在第二电极上,具有含以下述化学式(1)表示的特定化合物的层:化学式(1)



上述式中,R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>各自独立地表示氢

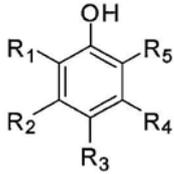
原子、卤素原子、一价的有机基团,R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>中至少一个具有能相对氢氧基直接或间接地键合的官能团。



1. 一种电致变色显示元件,具有第一电极、第二电极、以及第一电极和第二电极之间的电解质,其特征在于:

在上述第一电极上,具有含氧化发色性电致变色显示化合物的层,且在上述第二电极上,具有含以下述化学式(1)表示的特定化合物的层:

化学式(1)



上述式中,R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>各自独立地表示氢原子、卤素原子、一价的有机基团,R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>中至少一个具有能相对羟基直接或间接地键合的官能团,其中上述特定化合物中的一价的有机基团是从烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基中选择的有机基团。

2. 如权利要求1所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述特定化合物中的R<sub>3</sub>含有能相对羟基直接或间接地键合的官能团。

3. 如权利要求1或2所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述能相对羟基直接或间接地键合的官能团是从膦酸基、磷酸基、羧酸基、磺酰基、甲硅烷基、硅烷醇基中选择的官能团。

4. 如权利要求1或2所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述能相对羟基直接或间接地键合的官能团含有烷基、或芳基、或用烷基置换的芳基。

5. 如权利要求1或2所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述特定化合物键合或吸附于设在上述第二电极上的导电性或半导体性纳米构造体。

6. 如权利要求1或2所述的电致变色显示元件,其特征在于,含有用上述化学式(1)表示的特定化合物的层是设在上述第二电极上的对极层。

## 电致变色显示元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电致变色显示元件。

### 背景技术

[0002] 将通过施加电压使其发生可逆的氧化还原反应、颜色可逆地发生变化的现象称作电致变色。一般而言,在对置的二个电极间设置离子可以传导的电解质层的电致变色显示元件中,使其发生氧化还原反应。当在对置的二个电极之中的一个附近发生还原反应时,在另一个电极附近发生作为逆反应的氧化反应。在这样的电致变色显示元件中,欲得到透明的显示装置时,或构筑使青色(C)、品红色(C)、和黄色(Y)的三层发色层叠层结构的装置时,由具有无色透明状态的材料构成很重要。

[0003] 作为这样的材料,可以列举中性状态呈透明、还原状态下发色的显示电致变色现象的紫罗碱化合物等。又,作为中性状态呈透明、氧化状态下发色的氧化发色性电致变色材料,可以列举有三芳胺化合物等的报告(参照非专利文献1~2)。

[0004] 另一方面,本申请人在以往专利申请(日本专利申请2015-134017)中,提出了使用可以稳定动作、且耐光性优异的三芳胺化合物的电致变色显示元件。但是,没有研究关于对极的还原侧的技术,尤其没有研究使用氧化发色性电致变色材料、能在低电压下驱动的技术。

[0005] 又,在其他的以往专利申请(日本专利申请2014-171858)中,提出了使得还原侧的紫罗碱和氧化侧的三芳胺组合的、反差高的良好的电致变色显示元件。但是,由于还原侧和氧化侧一起发色,存在难以得到仅有氧化侧的色彩的问题。

[0006] 这样,公开使用氧化发色性电致变色材料使其变色显示特性、特别是在低电压下驱动良好的技术的公知文献及公知技术尚未发现。

[0007] **【现有技术文献】**

[0008] **【非专利文献】**

[0009] **【非专利文献1】**Chem.Mater.2006,18,5823-58259.

[0010] **【非专利文献2】**Org.Electron.2014,15,428-434.

### 发明内容

[0011] 本发明的目的在于,解决上述以往的各种问题,提供使用氧化发色性电致变色显示化合物的、在低电压下可以驱动的电致变色显示元件。

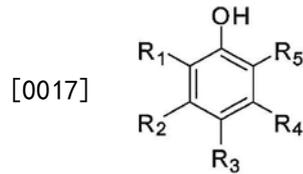
[0012] 本发明人为了解决上述课题,持续研究结果发现,通过将含有具有酚结构、尤其是具有受阻酚结构的化合物的层设在第二电极上,可以得到以低电压能驱动的电致变色显示元件。

[0013] 即,上述课题由以下1)的发明解决。

[0014] 1) 一种电致变色显示元件,具有第一电极、第二电极、以及第一电极和第二电极之间的电解质,其特征在于:

[0015] 在上述第一电极上,具有含氧化发色性电致变色显示化合物的层,且在上述第二电极上,具有含以下述化学式(1)表示的特定化合物的层:

[0016] 化学式(1)



[0018] 上述式中,  $R_1 \sim R_5$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、一价的有机基团,  $R_1 \sim R_5$ 中至少一个具有能相对羟基直接或间接地键合的官能团。

[0019] 在本发明中,也将“含氧化发色性电致变色显示化合物的层”称为“第一层”,将“含化学式(1)表示的特定化合物的层”称为“第二层”。

[0020] 下面,说明本发明的效果:

[0021] 根据本发明,可以提供使用氧化发色性电致变色显示化合物的、在低电压下能驱动的电致变色显示元件。又,该元件由于在可视区域不吸收,不显示还原发色,因此,可以得到仅使用的氧化发色性电致变色显示化合物的色彩。

## 附图说明

[0022] 图1是表示本发明的电致变色显示元件的一例的概略图。

[0023] 图2是实施例1的元件的CV测定中的IV特性图。

[0024] 图3是实施例1的元件的CV和透射率测定中的TV特性图。

[0025] 图4是比较例1的元件的CV测定中的IV特性图。

[0026] 图5是比较例1的元件的CV和透射率测定中的TV特性图。

[0027] 图6是比较例2的元件的CV测定中的IV特性图。

## 具体实施方式

[0028] 以下,详细说明上述本发明1),但是,在其实施形态中也包含以下2)~7),因此,也一并加以说明。

[0029] 2)如1)所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述特定化合物中的一价的有机基团是从烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基中选择的有机基团。

[0030] 3)如1)或2)所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述特定化合物中的 $R_3$ 含有能相对羟基直接或间接地键合的官能团。

[0031] 4)如1)~3)任意一项所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述能相对羟基直接或间接地键合的官能团是从膦酸基、磷酸基、羧酸基、磺酰基、甲硅烷基、硅烷醇基中选择的官能团。

[0032] 5)如1)~4)任意一项所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述能相对羟基直接或间接地键合的官能团含有烷基、或芳基、或用烷基置换的芳基。

[0033] 6)如1)~5)任意一项所述的电致变色显示元件,其特征在于,上述特定化合物键合或吸附于设在上述第二电极上的导电性或半导体性纳米构造体。

[0034] 7)如1)~5)任意一项所述的电致变色显示元件,其特征在于,含有用上述化学式

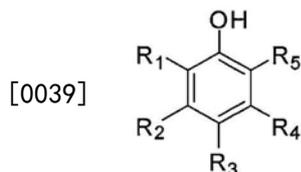
(1) 表示的特定化合物的层是设在上述第二电极上的对极层。

[0035] (电致变色显示元件)

[0036] 本发明的电致彩色显示 (electrochromic) 元件具有第一电极、第二电极、以及第一电极和第二电极之间的电解质, 进而, 根据需要具有其他部件。

[0037] 又, 在第一电极上, 具有含氧化发色性电致变色显示化合物的层, 在第二电极上, 具有含下述化学式 (1) 表示的特定化合物的层。

[0038] 化学式 (1)



[0040] (上述式中, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>分别表示各自独立的氢原子、卤素原子、一价的有机基团, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>中至少一个具有能相对氢氧基直接或间接地键合的官能团)。

[0041] <化学式 (1) 表示的特定化合物>

[0042] 上述特定化合物在第二电极上存在, 但是, 也可以使其在与设在第二电极上的对极层等键合、吸附、或混合的状态下存在。

[0043] R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>表示氢原子、卤素原子、或一价的有机基团, 可以分别相同, 也可以相异。

[0044] 作为上述一价的有机基团, 各自独立, 可以列举羟基, 硝基, 氰基, 羧基, 可含有置换基的烷氧羰基, 可含有置换基的芳氧基羰基, 可含有置换基的烷基羰基, 可含有置换基的烯丙基羰基, 酰胺基, 可含有置换基的单烷基氨基羰基, 可含有置换基的二烷基氨基羰基, 可含有置换基的单芳氨基羰基, 可含有置换基的二芳氨基羰基, 磺酸基, 可含有置换基的烷氧基磺酰基, 可含有置换基的芳氧基磺酰基, 可含有置换基的烷基磺酰基, 可含有置换基的芳基磺酰基, 磺基酰胺基, 可含有置换基的单烷基氨基磺酰基, 可含有置换基的二烷基氨基磺酰基, 可含有置换基的单芳氨基磺酰基, 可含有置换基的二芳氨基磺酰基, 氨基, 可含有置换基的单烷基氨基, 可含有置换基的二烷基氨基, 可含有置换基的烷基, 可含有置换基的烯基, 可含有置换基的炔基, 可含有置换基的芳基, 可含有置换基的烷氧基, 可含有置换基的芳氧基, 可含有置换基的烷基硫代基, 可含有置换基的芳基硫代基, 可含有置换基的杂环基等。

[0045] 其中, 从动作稳定和耐光性角度来看, 特别优选的是烷基, 烷氧基, 氢原子, 芳基, 芳氧基, 杂芳基, 杂芳氧基, 卤素基, 烯基, 炔基。

[0046] 作为上述卤素原子, 可以列举例如氟原子, 氯原子, 溴原子, 碘原子等。

[0047] 作为上述烷基, 可以列举例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基等。

[0048] 作为上述芳基, 可以列举例如苯基, 萘基等。

[0049] 作为上述芳烷基, 可以列举例如苄基, 苯乙基, 萘甲基等。

[0050] 作为上述烷氧基, 可以列举例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基等。

[0051] 作为上述芳氧基, 可以列举例如苯氧基, 1-萘氧基, 2-萘氧基, 4-甲氧基苯氧基, 4-甲基苯氧基等。

[0052] 作为上述复素环基, 可以列举例如呋唑, 氧芴, 硫芴, 二唑酮, 噻二唑等。

[0053] 作为上述置换基进一步被置换的置换基, 可以列举例如卤素原子, 硝基, 氰基, 甲

基,乙基等的烷基,甲氧基,乙氧基等的烷氧基,苯氧基等的芳氧基,苯基,萘基等的芳基,苄基,苯乙基等的芳烷基等。

[0054] 作为可以相对上述氢氧基直接或间接键合的官能团,可以列举包含膦酸基、磷酸基、羧酸基、磺酰基、甲硅烷基、硅烷醇基的基团等,优选以下化合物。

[0055]  $-PO(OH)_2$   $-Si(OH)_3$   $-SiCl_3$   $-CH_2-PO(OH)_2$

[0056]  $-OPO(OH)_2$   $-Si(OEt)_3$   $-PO(OH)_2$   $-(CH_2)_2-PO(OH)_2$

[0057]  $-COOH$   $-CH_2-COOH$   $-CH_2-PO(OH)(OEt)$

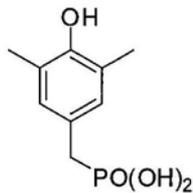
[0058] 上述能相对氢氧基直接或间接地键合的官能团可以具有包含烷基、或芳基、或用烷基置换的芳基的基等。

[0059] 作为上述烷基,可以列举例如甲基,乙基,丙基,丁基等。

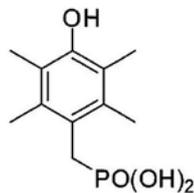
[0060] 作为上述芳基,可以列举例如苯基,萘基等。

[0061] 以下表示上述特定化合物的具体例,但不限于这些化合物。

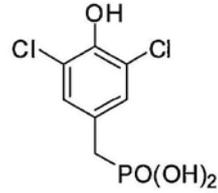
(例示化合物 1)



(例示化合物 2)

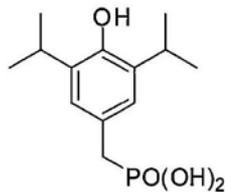


(例示化合物 3)

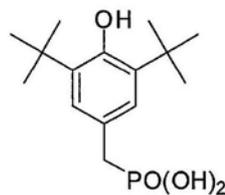


[0062]

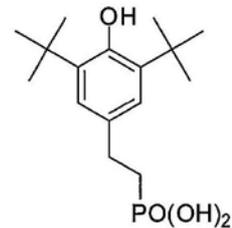
(例示化合物 4)



(例示化合物 5)



(例示化合物 6)

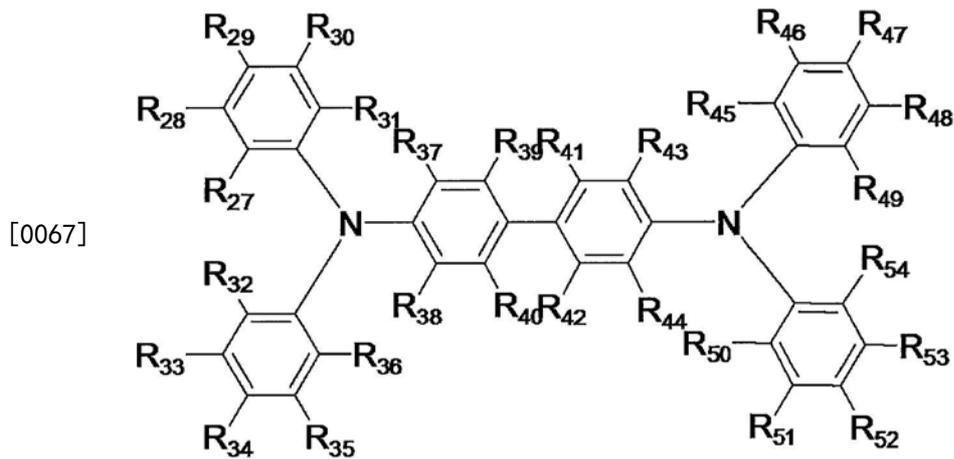


[0063] <氧化发色性电致变色显示化合物>

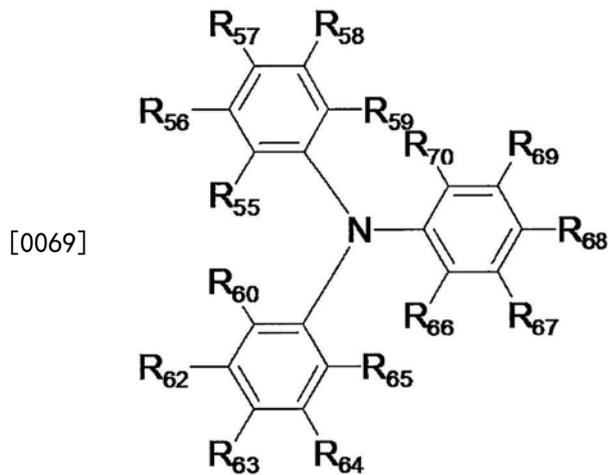
[0064] 在本发明中,在第一电极上,具有含氧化发色性电致变色显示化合物的层。作为可以使用的氧化发色性电致变色显示化合物,可以列举偶氮苯系,四硫富瓦烯系,三苯甲烷系,三苯胺系,白色染料等,其中,优选具有三芳胺骨架的化合物。

[0065] 作为上述具有三芳胺骨架的化合物,下述化学式2~4表示的化合物很适合。

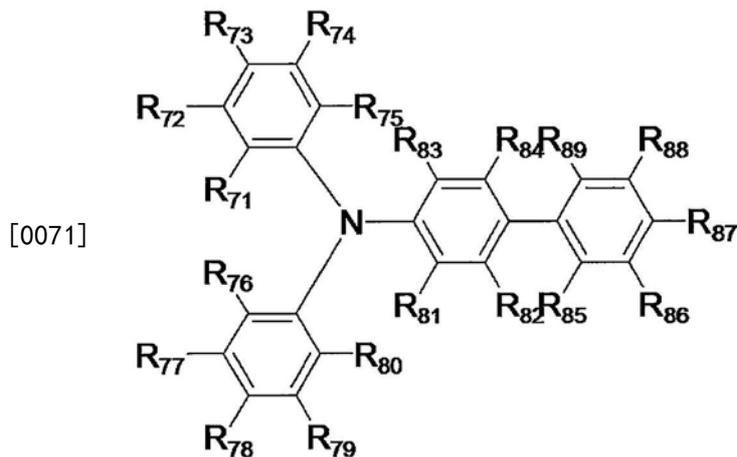
[0066] 化学式(2)



[0068] 化学式 (3)



[0070] 化学式 (4)



[0072] 化学式2~4中的R<sub>27</sub>~R<sub>89</sub>为一价的有机基团,可以相同,也可以相异。

[0073] 作为上述一价的有机基团,可以列举上述关于化学式(1)的R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>中的一价的有机基团在本说明书第4~5页所例示的化合物相同的化合物。

[0074] 含氧化发色性电致变色显示化合物的层只要具有与电解质的相溶性,其存在形态等没有特别限制。例如,既可以以低分子形态存在于第一电极上,也可以由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的光交联基以硬化的状态存在。又,也可以与担载粒子、导电性粒子键合或吸

附的状态存在。

[0075] 含氧化发色性电致变色显示化合物的层的平均厚度优选0.1~30 $\mu\text{m}$ ,更优选0.4~10 $\mu\text{m}$ 。

[0076] <第一电极和第二电极>

[0077] 第一电极和第二电极的材料只要为具有导电性的透明材料,没有特别限制,可以根据目的合适地选择。作为其例子,可以列举掺杂锡的氧化铟(ITO),掺杂氟的氧化锡(FTO),掺杂锑的氧化锡(ATO),氧化锌等的无机材料等。其中,优选InSnO,GaZnO,SnO,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,ZnO。

[0078] 此外,也可以使用具有透明性的碳纳米管,或者将其他的Au、Ag、Pt、Cu等高导电性的非透射性材料等形成微细的网状,在保持透明度的状态下改善导电性的电极。

[0079] 第一电极和第二电极的各自的厚度调整为能得到对于电致变色层的氧化还原反应来说必要的电阻值。这里的电致变色层是指“含氧化发色性电致变色显示化合物的层”(第一层)。

[0080] 使用ITO作为第一电极和第二电极的材料时的各自厚度优选例如50~500nm。

[0081] 作为第一电极和第二电极的制作方法,可以使用涂布法,印刷法,真空蒸镀法,溅射法,离子电镀法等。

[0082] 上述涂布法时,只要第一电极和第二电极的各自材料可以涂布形成,没有特别限制,例如,可以使用旋涂法,铸造法,微凹版印刷式涂布法,凹印涂布法,棒式涂布法,辊式涂布法,线棒涂布法,拉涂法,狭缝涂布法,毛细管涂布法,喷涂法,喷嘴喷涂法等。

[0083] 又,作为印刷法,可以使用凹印涂布印刷法,丝网印刷法,苯胺印刷法,偏移印刷法,反转印刷法,喷墨印刷法等。各种印刷法。

[0084] <电解质>

[0085] 电解质填充在第一电极和第二电极之间。

[0086] 作为电解质,可以使用例如碱金属盐,碱土类金属盐等的无机离子盐,4价铵盐,酸类,碱类的支持盐。作为具体例,可以列举,LiClO<sub>4</sub>,LiBF<sub>4</sub>,LiAsF<sub>6</sub>,LiPF<sub>6</sub>,LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,LiCF<sub>3</sub>COO,KCl,NaClO<sub>3</sub>,NaCl,NaBF<sub>4</sub>,NaSCN,KBF<sub>4</sub>,Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等。

[0087] 作为电解质的材料,也可以使用离子性液体。其中,有机的离子性液体因其具有在包括室温的广泛温度领域都具有显示液态的分子结构而更为适用。

[0088] 作为上述分子结构中的阳离子成分,可以列举例如N,N-二甲基咪唑盐,N,N-甲基乙基咪唑盐,N,N-甲基丙基咪唑盐等的咪唑衍生物;N,N-二甲基吡啶盐,N,N-甲基丙基吡啶盐等的吡啶衍生物;三甲基丙基铵盐,三甲基己基铵盐,三乙基己基铵盐等的脂肪族4价铵系等。作为上述分子结构中的阴离子成分,考虑在空气中的稳定性,优选使用含氟化合物,可以列举例如BF<sub>4</sub><sup>-</sup>,CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,PF<sub>4</sub><sup>-</sup>,(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>等。

[0089] 作为电解质材料,优选使用任意组合上述阳离子成分和上述阴离子成分的离子性液体。

[0090] 上述离子性液体可以直接溶解在光聚合性单体、低聚物、和液晶材料的任意一种。溶解性差时,也可以溶解在少量溶剂,将该溶液与光聚合性单体、低聚物、和液晶材料的任意一种混合使用。

[0091] 作为上述溶剂,可以列举例如碳酸丙烯,乙腈, $\gamma$ -丁内酯,碳酸次乙酯,环砜烷,

二恶茂烷,四氢呋喃,2-甲基四氢呋喃,二甲亚砜,1,2-二甲氧基乙烷,1,2-乙氧基甲氧基乙烷,聚乙二醇,醇类,或这些的混合溶剂等。

[0092] 电解质不限于低粘性液体,可以是胶状、高分子交联型,液晶分散型等各种各样形态。若将电解质设为胶状、固体状,可以得到提高元件强度、提高可靠性等的优点。

[0093] 作为固体化方法,优选将电解质和溶剂保持在聚合物树脂中的方法。由此可以得到高的离子传导度和固体强度。

[0094] 此外,作为上述聚合物树脂,优选可以光硬化的树脂。这是为了与通过热聚合或使溶剂蒸发使其薄膜化的方法相比,可以低温且短时间内制造元件。

[0095] 对于由电解质构成的电解质层的平均厚度,没有特别限制,可以根据目的合适地选择,优选100nm~10 $\mu$ m。

[0096] <对极层>

[0097] 对极层的作用是与电致变色显示层发生相反的化学反应,得到电荷的平衡,抑制第一电极或第二电极由于发生不可逆的氧化还原反应造成腐蚀或劣化。这里的电致变色显示层是指“含氧化发色性电致变色显示化合物的层”(第一层)。所谓逆反应,除对极层发生氧化还原场合以外,也包含作为电容的作用。

[0098] 作为上述对极层的材料,只要是起着防止第一电极和第二电极由于不可逆的氧化还原反应造成腐蚀的作用的材料,没有特别限制,可以根据目的合适地选择。作为其例子,可以列举氧化铟锡,氧化镍,氧化钛,氧化锌,氧化锡,或含有其中复数个的导电性或半导体性金属氧化物。

[0099] 重视防止劣化时,可以由不妨碍电解质注入程度的多孔质薄膜构成对极层。例如,若将氧化铟锡、氧化镍、氧化钛、氧化锌、氧化锡等的导电性或半导体性金属氧化物微粒通过例如丙烯酸系、醇酸树脂系、异氰酸酯系、氨基甲酸乙酯系、环氧树脂系、酚系等的粘合剂固定在第二电极上,则能得到满足作为电解质的浸透性和防止劣化层的功能、合适的多孔质薄膜。

[0100] 作为构成导电性或半导体性纳米构造体的材质,从透明性及导电性的角度考虑,优选金属氧化物。作为这样的金属氧化物的例子,可以列举氧化钛,氧化锌,氧化锡,氧化锆,氧化铈,氧化钇,氧化硼,氧化镁,钛酸锶,钛酸钾,钛酸钡,钛酸钙,氧化钙,铁氧体,氧化钪,氧化钨,氧化铁,氧化铜,氧化镍,氧化钴,氧化钡,氧化锶,氧化钒,铝硅酸盐,磷酸钙等。又,这些金属氧化物可以单独使用,也可以二种或二种以上混合使用。

[0101] <其他部件>

[0102] 作为上述其他部件,没有特别限制,可以根据目的合适地选择,可以列举例如支持体,绝缘性多孔质层,保护层等。

[0103] 一支持体一

[0104] 作为支持体,只要是可以支持各层的透明材料,可以直接使用公知的有机材料、无机材料。

[0105] 作为其例子,可以列举无碱玻璃,硼硅酸玻璃,浮法玻璃,钠钙玻璃等的玻璃基板。又,也可以使用聚碳酸酯树脂,丙烯酸树脂,聚乙烯,聚氯乙烯,聚酯,环氧树脂,三聚氰胺树脂,酚树脂,聚氨基甲酸乙酯树脂,聚酰亚胺树脂等的树脂基板。又,为了提高水蒸气阻隔性,气体阻隔性,耐紫外性,以及可视性,在上述支持体的表面上也可以涂布透明绝缘层,防

UV层,反射防止层等。

[0106] 支持体形状,可以是长方形,也可以是圆形,没有特别限定。

[0107] 支持体可以是复数的材料的叠层体,例如,若设为用二块玻璃基板挟持电致变色显示调光元件的结构,可以提高水蒸气阻隔性和气体阻隔性。

[0108] 一绝缘性多孔质层一

[0109] 绝缘性多孔质层具有隔离使得第一电极和第二电极电绝缘、同时保持电解质的功能。

[0110] 绝缘性多孔质层的材料只要为多孔质,没有特别限制,优选使用绝缘性和耐久性高、成膜性优异的有机材料、无机材料,和其复合体。

[0111] 作为绝缘性多孔质层的形成方法,可以列举例如烧结法(将高分子微粒、无机微粒,添加粘合剂等,使其局部熔融,利用粒子间产生的孔),萃取法(用可溶于溶剂的有机物或无机物类以及不溶于溶剂的粘合剂等形成结构层后,用溶剂使有机物或无机物类溶解,得到细孔),使其发泡的发泡法,操作良溶剂和贫溶剂使高分子类的混合物相分离的相转化法,辐射各种放射线形成细孔的放射线照射法等。

[0112] 一保护层一

[0113] 保护层的作用是保护元件免受外部应力或清洗工序的试剂影响,防止电解质的泄漏,以及为了使电致变色显示元件稳定动作、防止大气中的水分、氧等不需要的东西侵入等。

[0114] 作为保护层的材料,可以使用紫外线硬化型、热硬化型的树脂,具体地说,可以列举丙烯酸系,氨基甲酸乙酯系,环氧树脂系树脂等。

[0115] 对于保护层的厚度没有特别限制,可以根据目的合适地选择,优选1~200 $\mu\text{m}$ 。

[0116] 在此,本发明的电致变色显示元件的结构一例如图1所示。

[0117] 图1的电致变色显示元件具备支持体(1),第一电极(2),与该电极相对、隔开间隔对向设置的第二电极(3),以及两电极间的电解质(5)。

[0118] 在第一电极(2)的表面,具有含本发明涉及的氧化发色性电致变色显示化合物的层(4)。本发明涉及的特定化合物(6)以附着或吸附于对极层(7)的状态存在。并且,上述层(4)在第一电极表面因氧化反应发色,因逆反应(还原反应)消色。

[0119] 一用途一

[0120] 本发明的电致变色显示元件可以稳定动作,尤其,透明性优异,耐光性优异。所以,可以适用于电致变色显示器、股价显示板等的大型显示板,防眩镜、调光玻璃等的调光元件,触摸面板式电键开关等的低电压驱动元件,光开关,光存储器,电子纸,电子相册等。

[0121] 【实施例】

[0122] 以下,表示实施例和比较例,进一步具体说明本发明,但本发明不限于这些实施例。例中的“份”是“质量份”。

[0123] 实施例1

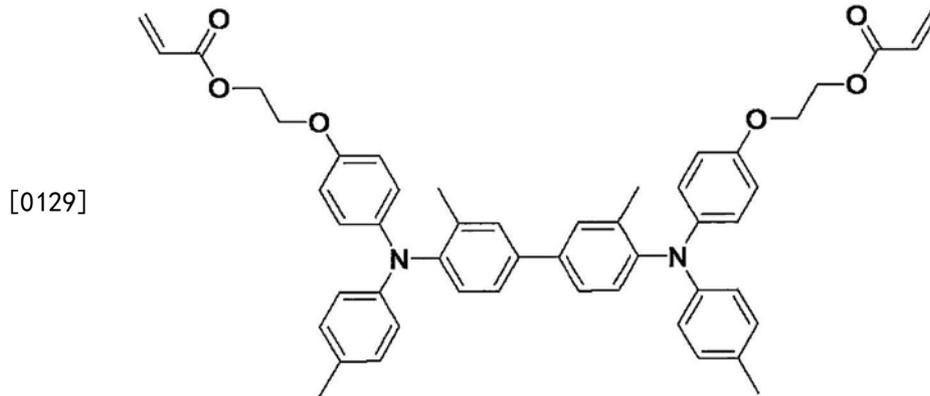
[0124] 一向第一电极上的电致变色显示层的形成一

[0125] 为了在第一电极上形成电致变色显示层,调制下述配比的氧化发色性电致变色显示组成物。

[0126] [配比]

[0127] 下述化学式 (A) 所示的氧化发色性三芳胺化合物:50份

[0128] 化学式 (A)



[0130] IRGACURE184 (BASF JAPAN公司制):5份

[0131] 具有2官能丙烯酸酯的PEG400DA (日本化药公司制):50份

[0132] 甲基乙基酮:900份

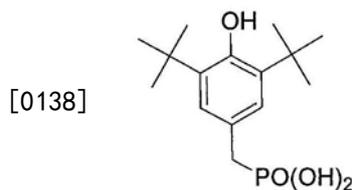
[0133] 将得到的氧化发色性电致变色组成物用旋涂法涂布在作为第一电极的ITO玻璃基板(40mm×40mm,厚度0.7mm,ITO膜厚:约100nm)。对得到的涂布膜使用UV照射装置(Usio电机公司制,SPOT CURE)以10m W作60秒的UV照射,在60℃下进行10分钟退火处理,形成平均厚度0.4μm的交联的电致变色显示层。

[0134] 一向第二电极上的对极层的形成—

[0135] 将氧化钛纳米粒子分散液(商品名:SP210,昭和Titanium公司制,平均粒径:约20nm)用旋涂法涂布在作为第二电极的ITO玻璃基板(40mm×40mm,厚度0.7mm,ITO膜厚:约100nm),作为防止劣化层,在120℃下进行15分钟退火处理,形成厚度1.0μm的氧化钛粒子膜。

[0136] 接着,调制下述化学式(B)所示化合物5份、甲醇95份的组成物,用旋涂法涂布在氧化钛粒子膜上,形成对极层。

[0137] 化学式 (B)



[0139] 一电解质的调制—

[0140] 调制下述配比的电解质液。

[0141] IRGACURE184 (BASF JAPAN公司制):5份

[0142] PEG400DA (日本化药公司制):100份

[0143] 1-乙基-3-甲基咪唑四氰基硼酸盐 (Merck公司制) 50份

[0144] 一电致变色显示元件的制作—

[0145] 用微量吸管量取30mg上述电解质液,向具有上述对极层的ITO玻璃基板的上述对极层滴下。在其上,使得有电极的引出部分,粘贴具有交联的电致变色显示层的ITO玻璃基板,使得该电致变色显示层与该对极层对置,制作粘贴元件。

[0146] 对该粘贴元件使用UV (波长250nm) 照射装置 (Usio电机公司制, SPOT CURE), 以10mW, 进行60秒钟UV照射, 制作电致变色显示元件。

[0147] <根据透射率变化和CV特性的驱动电压评价>

[0148] 确认制作的电致变色显示元件的发色/消色。具体地说, 将测定端子连接到第一电极层的引出部分和第二电极层的引出部分, 实施CV测定。

[0149] 以插引速度-50mV/sec测定电气特性。此外, 使用USB4000 (Ocean Optics公司制) 监视此时的380~780nm的平均透射率, 测定平均透射率达到30%左右为止的发色电压, 以及回到消色状态为止的消色电压。其结果, 发色电压:-2.4V, 消色电压:+0.3V。

[0150] 此时的相对电压的电流变化 (IV特性), 相对电压的透射率变化 (TV特性) 的结果分别如图2、图3所示。

[0151] 比较例1

[0152] 不实行实施例1的“向第二电极上的对极层的形成”中的化学式 (B) 所示化合物的旋涂, 直接使用氧化钛粒子膜, 除此以外与实施例1相同, 制作元件, 与实施例1同样, 求得发色电压和消色电压。其结果, 发色电压:-2.4V, 消色电压:+2.0V。

[0153] 此时的相对电压的电流变化 (IV特性), 相对电压的透射率变化 (TV特性) 的结果分别如图4、图5所示。

[0154] 比较例2

[0155] 代替实施例1的“向第二电极上的对极层的形成”中的化学式 (B) 所示化合物的组成物, 调制下述化学式 (C) 所示的癸基磷酸 (东京化成公司制) 5份、甲醇95份的组成物, 用旋涂法涂布在氧化钛粒子膜上, 形成对极层, 除此以外与实施例1相同, 制作电致变色显示元件。对于该元件, 与实施例1同样, 测定CV特性, 求取发色电压和消色电压, 施加到-5V也没有发色。作为参考, 相对电压的电流变化 (IV特性) 如图6所示。

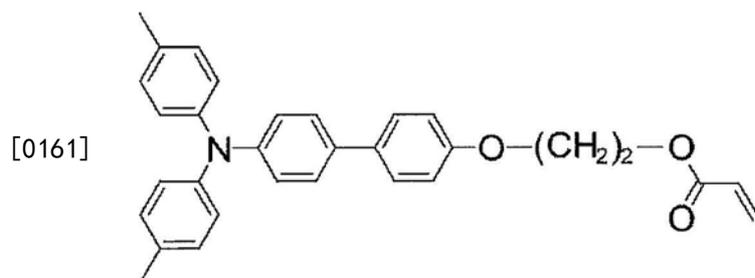
[0156] 化学式 (C)

[0157] 

[0158] 实施例2

[0159] 将实施例1的“向第一电极上的电致变色显示层的形成”中的化学式 (A) 所示化合物改变为下述化学式 (D) 所示的氧化发色性电致变色显示化合物, 除此以外, 与实施例1相同, 制作电致变色显示元件。关于该元件, 与实施例1同样, 求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0160] 化学式 (D)



[0162] 比较例3

[0163] 不实行实施例2的“向第二电极上的对极层的形成”中的化学式 (B) 所示化合物的旋涂, 直接使用氧化钛粒子膜, 除此以外, 与实施例2相同, 制作电致变色显示元件。关于该

元件,与实施例1同样,求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0164] 实施例3

[0165] 实施例1中的“向第一电极上的电致变色显示层的形成”的操作按如下变更,形成具有氧化发色性三芳胺化合物的电致变色显示层。

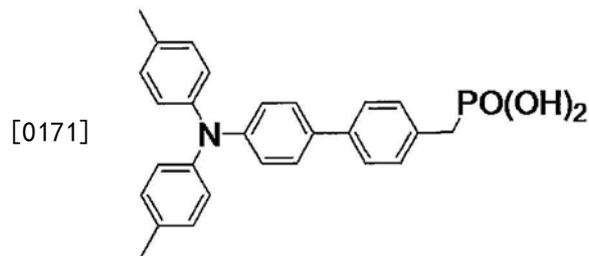
[0166] 通过旋涂法将氧化钛纳米粒子分散液(商品名:SP210,昭和Titanium公司制,平均粒径:约20nm)涂布在作为第一电极层的ITO玻璃基板(40mm×40mm,平均厚度0.7mm,ITO膜厚:约100nm),在120℃下进行15分钟退火处理,形成厚度约1.0μm的氧化钛粒子膜。

[0167] 接着,调制载置于氧化钛粒子膜的下述组成的氧化发色性电致变色显示组成物。

[0168] [配比]

[0169] 下述的化学式(E)所示的氧化发色性三芳胺化合物:50份

[0170] 化学式(E)



[0172] 甲醇:950份

[0173] 将所得到的氧化发色性电致变色显示组成物相对上述氧化钛粒子膜用旋涂法涂布,在120℃下进行10分钟退火处理,在氧化钛粒子膜上形成电致变色显示层。

[0174] 其次,使用该电致变色显示层形成的第一电极层,除此以外,与实施例1同样,制作电致变色显示元件,与实施例1同样,求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0175] 比较例4

[0176] 不实行实施例3的“向第二电极上的对极层的形成”中的化学式(B)所示化合物的旋涂,直接使用氧化钛粒子膜,除此以外,与实施例3相同,制作电致变色显示元件。关于该元件,与实施例1同样,求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0177] 实施例4

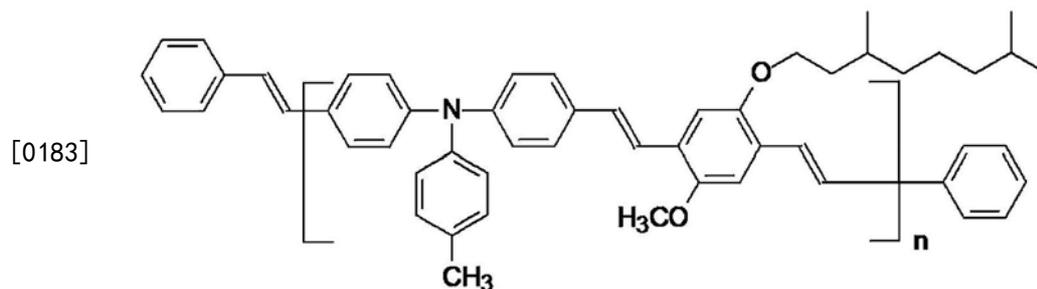
[0178] 实施例1中的“向第一电极上的电致变色显示层的形成”的操作按如下变更,形成具有氧化发色性三芳胺聚合体的电致变色显示层。

[0179] 即,首先,调制下述组成的氧化发色性电致变色显示组成物。

[0180] [配比]

[0181] 用下述化学式(F)表示的氧化发色性三芳胺聚合体103:50份

[0182] 化学式(F)



[0184] (上述式中,n表示180~150(从聚苯乙烯换算推测)的整数)

[0185] 甲苯:950份

[0186] 其次,将得到的氧化发色性电致变色显示组成物,相对ITO玻璃基板(40mm×40mm,厚度0.7mm,ITO膜厚:约100nm)通过旋涂法涂布,在120℃下进行10分钟干燥处理,形成电致变色显示层。

[0187] 除了使用该电致变色显示层以外,与实施例1同样,制作电致变色显示元件。关于该元件,与实施例1同样,求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0188] 比较例5

[0189] 不实行实施例4的“向第二电极上的对极层的形成”中的化学式(B)所示化合物的旋涂,直接使用氧化钛粒子膜,除此以外,与实施例4相同,制作电致变色显示元件。关于该元件,与实施例1同样,求得发色电压和消色电压。结果如表1所示。

[0190] 表1

[0191]	发色电压	消色电压		发色电压	消色电压
实施例1	-2.4	+0.3	比较例1	-2.4	+2.0
实施例2	-2.4	+0.3	比较例3	-2.4	+2.0
实施例3	-2.4	+0.8	比较例4	-2.4	+2.2
实施例4	-2.3	+1.0	比较例5	-2.3	+2.0

[0192] 由上述实施例1和比较例1可知,若将本发明涉及的特定化合物添加在第二电极上,与不添加时相比,降低消色电压,能在低电压下驱动。又,在使用烷基磷酸的比较例2,不能得到电致变色显示动作,因此,可以说因本发明涉及的特定结构的化合物得到该效果。

[0193] 又,由表1可知,通过将本发明的特定化合物添加在第二电极上,即使对形态各异的氧化发色性电致变色显示元件,也能得到对低电压的效果。

[0194] 上面参照附图说明了本发明的实施形态,但本发明并不局限于上述实施形态。在本发明技术思想范围内可以作种种变更,它们都属于本发明的保护范围。

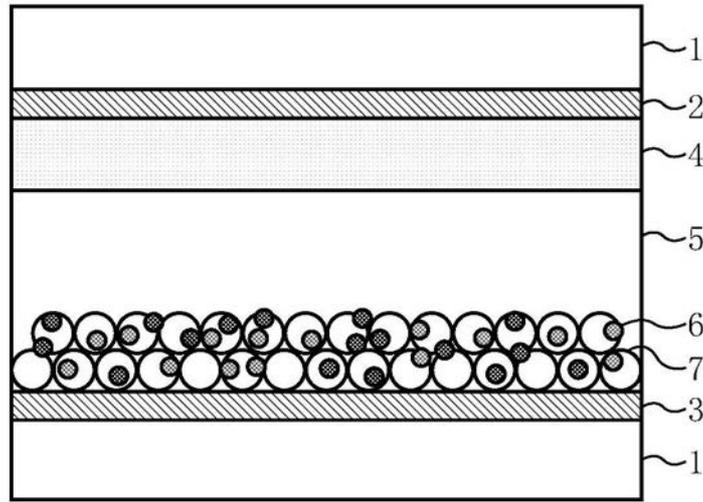


图1

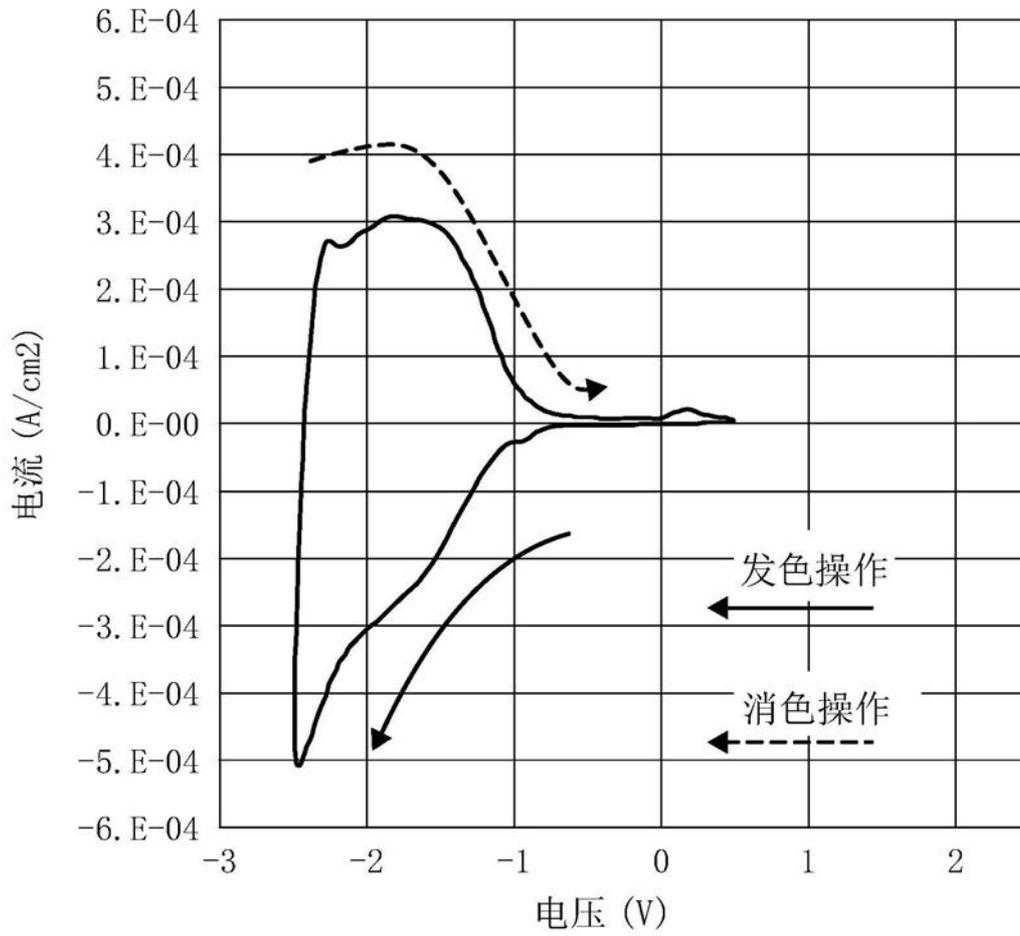


图2

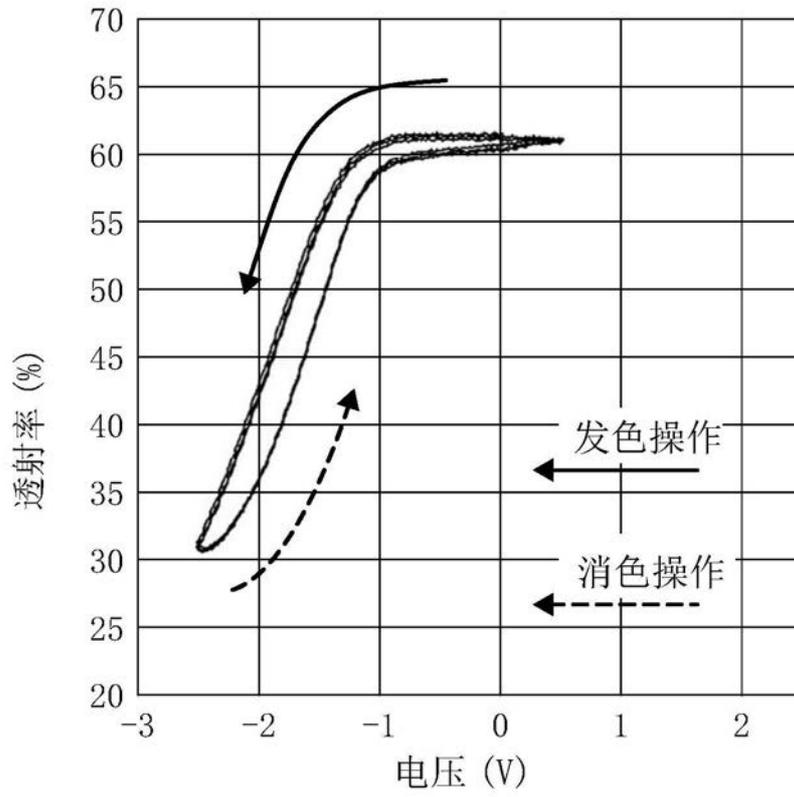


图3

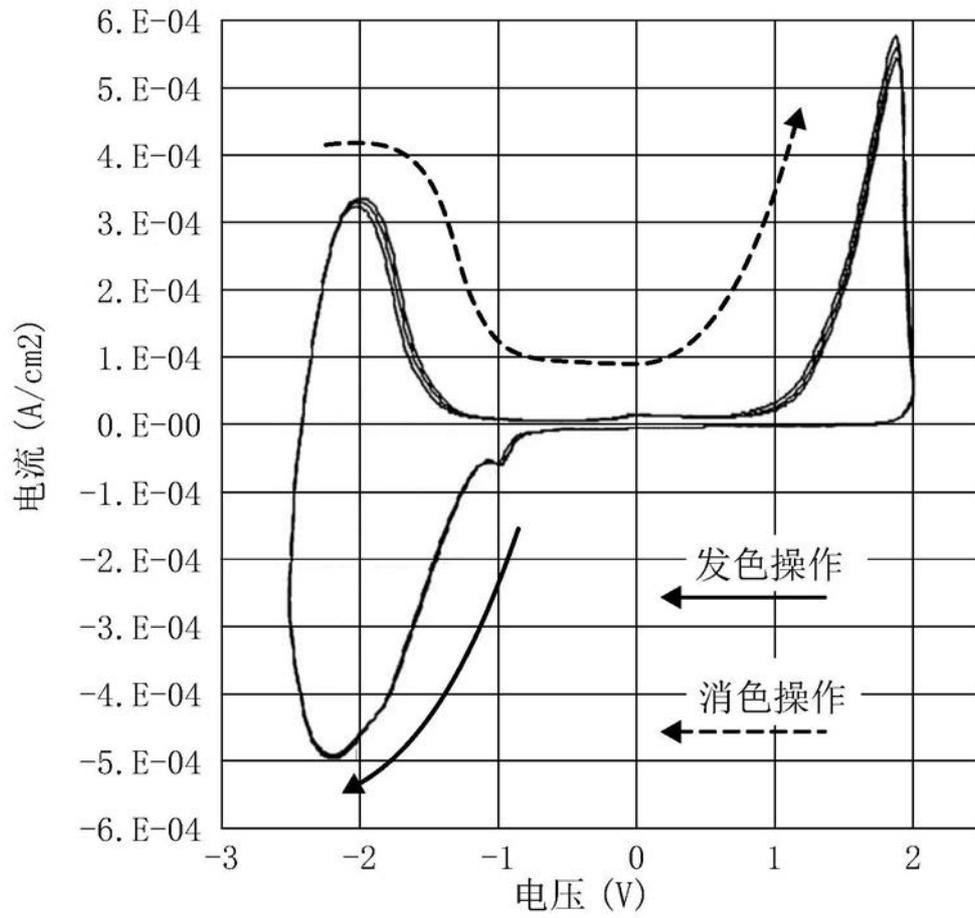


图4

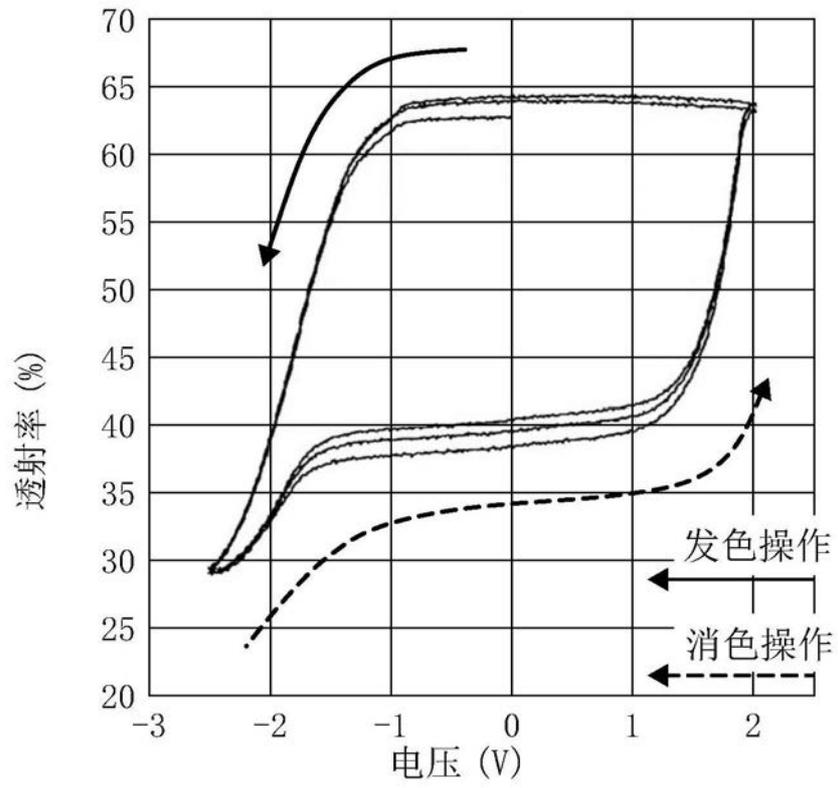


图5

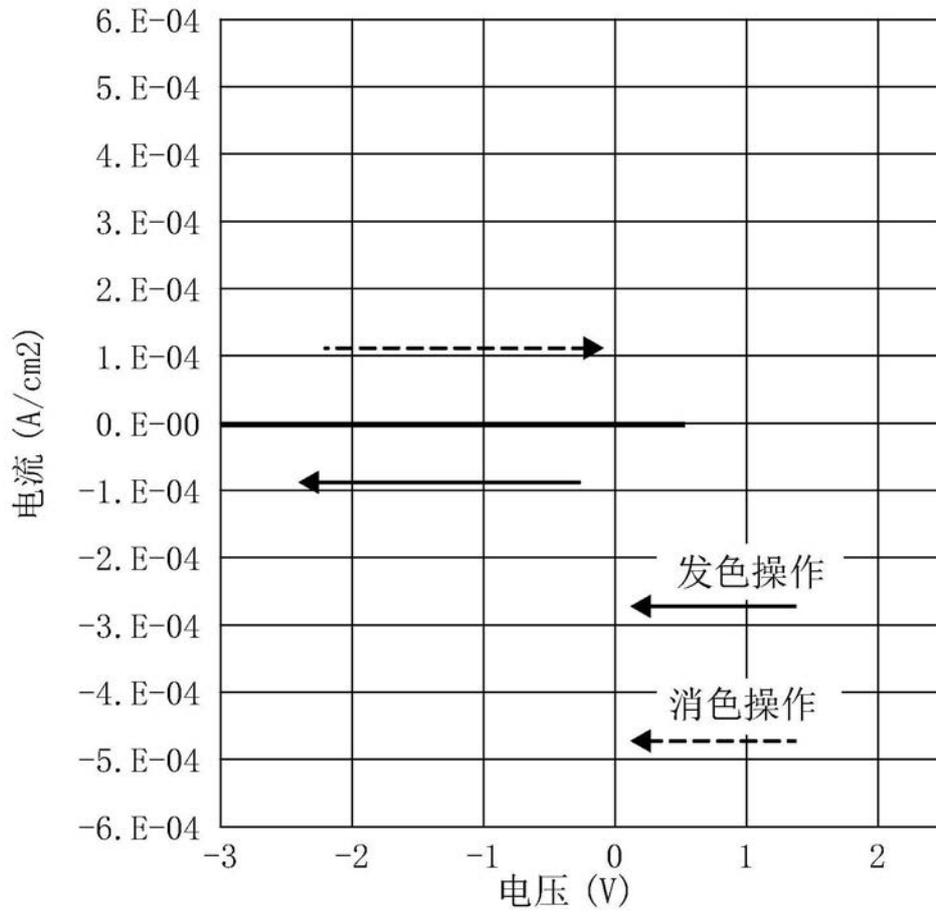


图6