

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6036427号
(P6036427)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int. Cl. F 1
G 0 2 F 1/155 (2006.01) G 0 2 F 1/155

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-54303 (P2013-54303)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2014-178649 (P2014-178649A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成26年9月25日 (2014. 9. 25)	(74) 代理人	100107766
審査請求日	平成28年2月12日 (2016. 2. 12)		弁理士 伊東 忠重
		(74) 代理人	100070150
			弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	内城 禎久
			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	八代 徹
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表示基板と、該表示基板と対向する対向基板とを有し、
 該対向基板の該表示基板と対向する側に、対向電極が形成されており、
 該表示基板の該対向基板と対向する側に、第一の表示電極及び第一のエレクトロクロミック層が積層されており、
 該表示基板と該対向基板との間に、単一の多孔質膜が形成されており、
 該多孔質膜の該表示基板と対向する側に、第二の表示電極及び第二のエレクトロクロミック層が積層されており、
 該多孔質膜の該対向基板と対向する側に、第三の表示電極及び第三のエレクトロクロミック層が積層されており、
 該表示基板と該対向基板との間に、電解質が存在し、
 前記第一の表示電極、前記第二の表示電極及び前記第三の表示電極は、互いに重なっていない領域を有し、

前記第一の表示電極は、前記対向基板上に形成されている第一の取り出し部と電氣的に接続されており、

前記第二の表示電極は、前記表示基板上に形成されている導電性膜を介して、前記対向基板上に形成されている第二の取り出し部と電氣的に接続されており、

前記第三の表示電極は、前記対向基板上に形成されている第三の取り出し部と電氣的に接続されていることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

10

20

【請求項 2】

前記第一のエレクトロクロミック層、前記第二のエレクトロクロミック層及び前記第三のエレクトロクロミック層は、それぞれエレクトロクロミック化合物を担持している金属酸化物粒子を含む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表示素子。

【請求項 3】

前記多孔質膜は、前記第二の表示電極が前記導電性膜と電気的に接続されている領域及び前記第三の表示電極が前記第三の取り出し部と電気的に接続されている領域において、孔が埋められている、又は、孔が形成されていないことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエレクトロクロミック表示素子。

【請求項 4】

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表示素子を有する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】

本発明の一実施形態は、エレクトロクロミック表示素子及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、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行われている。電子ペーパー用途の表示装置として、エレクトロクロミック表示装置が知られている。ここで、電圧を印加することにより、光物性が可逆的に変化する現象をエレクトロクロミズムという。また、エレクトロクロミズムを示すエレクトロクロミック化合物の発色及び消色を利用した表示装置が、エレクトロクロミック表示装置である。エレクトロクロミック表示装置については、反射型の表示装置であること、メモリ効果があること、低電圧で駆動できることから、電子ペーパー用途の表示装置技術の有力な候補として、材料開発からデバイス設計に至るまで、幅広く研究開発が行われている。

【0003】

特許文献 1 には、表示電極とエレクトロクロミック層との積層体と、積層体の表示電極側又はエレクトロクロミック層側の何れか一方側に設けられた貫通孔を有する膜と、表示電極と対向する対向電極が設けられた対向基板を有するエレクトロクロミック表示装置が開示されている。このとき、積層体を複数個有し、複数個の積層体のそれぞれの表示電極側又はエレクトロクロミック層側の何れか一方側に貫通孔を有する膜が設けられている。

【0004】

しかしながら、光損失をさらに抑制することが望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一実施形態は、上記の従来技術が有する問題に鑑み、光損失を抑制することが可能なエレクトロクロミック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】

【0006】

本発明の一実施形態は、エレクトロクロミック表示素子において、表示基板と、該表示基板と対向する対向基板とを有し、該対向基板の該表示基板と対向する側に、対向電極が形成されており、該表示基板の該対向基板と対向する側に、第一の表示電極及び第一のエレクトロクロミック層が積層されており、該表示基板と該対向基板との間に、単一の多孔質膜が形成されており、該多孔質膜の該表示基板と対向する側に、第二の表示電極及び第二のエレクトロクロミック層が積層されており、該多孔質膜の該対向基板と対向する側に、第三の表示電極及び第三のエレクトロクロミック層が積層されており、該表示基板と該対向基板との間に、電解質が存在し、前記第一の表示電極、前記第二の表示電極及び前記第三の表示電極は、互いに重なっていない領域を有し、前記第一の表示電極は、前記対向

10

20

30

40

50

基板上に形成されている第一の取り出し部と電氣的に接続されており、前記第二の表示電極は、前記表示基板上に形成されている導電性膜を介して、前記対向基板上に形成されている第二の取り出し部と電氣的に接続されており、前記第三の表示電極は、前記対向基板上に形成されている第三の取り出し部と電氣的に接続されている。

【発明の効果】

【0007】

本発明の一実施形態によれば、光損失を抑制することが可能なエレクトロクロミック表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】エレクトロクロミック表示素子の一例を示す断面図である。

【図2】図1のエレクトロクロミック表示素子の表示要素を示す断面図である。

【図3】エレクトロクロミック表示素子の他の例を示す図である。

【図4】実施例1における表示電極及び対向電極の配置を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

次に、本発明を実施するための形態を図面と共に説明する。

【0010】

図1に、エレクトロクロミック表示素子の一例を示す。

【0011】

エレクトロクロミック表示素子10は、表示基板11と、表示基板11と対向する対向基板12とを有し、表示基板11と対向基板12との間に多孔質膜13が形成されている。また、表示基板11の対向基板12と対向する側に、第一の表示電極14a及び第一のエレクトロクロミック層15aが順次積層されており、対向基板12の表示基板11と対向する側に、対向電極16が形成されている。さらに、多孔質膜13の表示基板11と対向する側に、第二の表示電極14b及び第二のエレクトロクロミック層15bが順次積層されている。また、多孔質膜13の対向基板12と対向する側に、第三の表示電極14c及び第三のエレクトロクロミック層15cが順次積層されている。さらに、表示基板11と対向基板12との間に、電解質溶液17が存在する。また、表示基板11と対向基板12とは、スペーサ18を介して、貼り合わされている。

【0012】

第一の表示電極14aは、対向電極16に対する電位を制御し、第一のエレクトロクロミック層15aを発色及び消色させるための電極である。第二の表示電極14bは、対向電極16に対する電位を制御し、第二のエレクトロクロミック層15bを発色及び消色させるための電極である。第三の表示電極14cは、対向電極16に対する電位を制御し、第三のエレクトロクロミック層15cを発色及び消色させるための電極である。

【0013】

第一のエレクトロクロミック層15a、第二のエレクトロクロミック層15b及び第三のエレクトロクロミック層15cは、それぞれ第一の表示電極14a、第二の表示電極14b及び第三の表示電極14cに接触して形成されている。

【0014】

第一のエレクトロクロミック層15a、第二のエレクトロクロミック層15b及び第三のエレクトロクロミック層15cは、それぞれ酸化還元反応によって発色及び消色するエレクトロクロミック化合物を担持している金属酸化物粒子を含む。このとき、金属酸化物粒子にエレクトロクロミック化合物の単分子が結合又は吸着している状態となっている。これにより、表示電極から、金属酸化物粒子を介して、電子をエレクトロクロミック化合物に輸送することができ、効率的に発色及び消色させることができる。

【0015】

第一のエレクトロクロミック層15a、第二のエレクトロクロミック層15b及び第三のエレクトロクロミック層15cは、それぞれ第一の表示電極14a、第二の表示電極1

10

20

30

40

50

4 b 及び第三の表示電極 1 4 c からの電子の授受により、異なる色を発色及び消色する。

【 0 0 1 6 】

なお、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c は、それぞれエレクトロクロミック化合物が移動しないよう固定されると共に、エレクトロクロミック化合物の酸化還元反応に伴う電子の授受が妨げられないように電気的な接続が確保されていれば、エレクトロクロミック化合物と金属酸化物粒子が混合されて単一層となってもよい。

【 0 0 1 7 】

第三のエレクトロクロミック層 1 5 c に含まれる金属酸化物粒子は、白色顔料粒子であってもよい。これにより、第三のエレクトロクロミック層 1 5 c は、白色反射機能を有することができる。

10

【 0 0 1 8 】

白色顔料粒子としては、特に限定されないが、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ケイ素粒子、酸化セシウム粒子、酸化イットリウム粒子等の金属酸化物粒子が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

エレクトロクロミック表示素子 1 0 は、上記のような構造を有するため、多色表示が可能である。対向電極 1 6 に対する第一の表示電極 1 4 a の電位、対向電極 1 6 に対する第二の表示電極 1 4 b の電位及び対向電極 1 6 に対する第三の表示電極 1 4 c の電位は、独立して制御することができる。その結果、第一の表示電極 1 4 a に接触して形成されている第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二の表示電極 1 4 b に接触して形成されている第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三の表示電極 1 4 c に接触して形成されている第三のエレクトロクロミック層 1 5 c を、独立して発色及び消色させることができる。

20

【 0 0 2 0 】

第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c は、積層されているため、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c の発消色のパターンにより、多色表示が可能である。また、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c が、イエロー、マゼンダ及びシアンに発色するエレクトロクロミック化合物を含むと、エレクトロクロミック表示素子 1 0 は、フルカラー表示が可能である。

30

【 0 0 2 1 】

エレクトロクロミック表示素子 1 0 は、図 2 に示すように、第一の表示要素 A 及び第二の表示要素 B を作製することにより、第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 及び第三の表示電極 1 4 c のそれぞれの間の絶縁を容易に確保することができる。

【 0 0 2 2 】

このとき、第一の表示要素 A は、表示基板 1 1 上に、第一の表示電極 1 4 a 及び第一のエレクトロクロミック層 1 5 a が順次積層されている。一方、第二の表示要素 B は、多孔質膜 1 3 の一方の面上に、第二の表示電極 1 4 b 及び第二のエレクトロクロミック層 1 5 b が順次積層されており、他方の面上に、第三の表示電極 1 4 c 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c が順次積層されている。

40

【 0 0 2 3 】

また、多孔質膜 1 3 上に金属酸化物粒子を含む膜を形成した後、各エレクトロクロミック化合物を結合又は吸着させることができるため、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c を簡便に形成することができる。

【 0 0 2 4 】

なお、第一の表示要素 A において、第一の表示電極 1 4 a 及び第一のエレクトロクロミック層 1 5 a が積層される順序は逆であってもよい。

【 0 0 2 5 】

50

また、第二の表示要素 B において、第二の表示電極 1 4 b 及び第二のエレクトロクロミック層 1 5 b が積層される順序、並びに、第三の表示電極 1 4 c 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c が積層される順序は逆であってもよい。

【 0 0 2 6 】

表示基板 1 1 は、透明であれば、特に限定されないが、ガラス基板、プラスチック基板等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

プラスチック基板を構成する材料としては、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

なお、表示基板 1 1 として、プラスチックフィルムを用いると、軽量でフレキシブルなエレクトロクロミック表示素子を作製することができる。

【 0 0 2 9 】

第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 及び第三の表示電極 1 4 c を構成する材料としては、導電性を有すると共に、透明であれば、特に限定されないが、スズをドーピングした酸化インジウム（以下、ITO という）、フッ素をドーピングした酸化スズ（以下、FTO という）、アンチモンをドーピングした酸化スズ（以下、ATO という）等が挙げられる。中でも、インジウム酸化物（以下、In 酸化物という）、スズ酸化物（以下、Sn 酸化物という）又は亜鉛酸化物（以下、Zn 酸化物という）が好ましく、InSnO、GaZnO、SnO、In₂O₃ 又は ZnO が特に好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

対向基板 1 2 としては、特に限定されないが、ガラス基板、プラスチックフィルム等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

対向電極 1 6 を構成する材料としては、導電性を有していれば、特に限定されないが、ITO、FTO、酸化亜鉛、亜鉛、白金、カーボン等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

なお、対向基板 1 2 として、亜鉛板等の金属板が用いられる場合、対向基板 1 2 が対向電極 1 6 を兼ねる。

30

【 0 0 3 3 】

対向電極 1 6 を構成する材料が、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c で起こる酸化還元反応と逆の反応を起こす場合、安定に発色及び消色させることができる。例えば、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c が酸化により発色する場合は、対向電極 1 6 を構成する材料が還元すると、第一のエレクトロクロミック層 1 5 a、第二のエレクトロクロミック層 1 5 b 及び第三のエレクトロクロミック層 1 5 c における発色反応及び消色反応が安定になる。

【 0 0 3 4 】

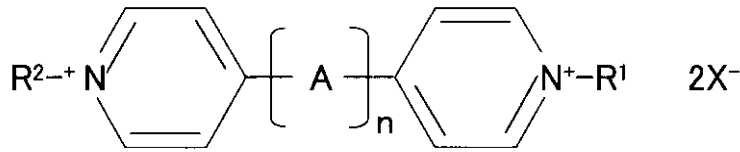
40

エレクトロクロミック化合物としては、特に限定されないが、アゾベンゼン系化合物、アントラキノン系化合物、ジアリールエテン系化合物、ジヒドロペン系化合物、スチリル系化合物、スチリルスピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、スピロチオピラン系化合物、チオインジゴ系化合物、テトラチアフルバレン系化合物、テレフタル酸系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、ナフトピラン系化合物、ピオロゲン系化合物、ピラゾリン系化合物、フェナジン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、フェノキサジン系化合物、フェノチアジン系化合物、フタロシアニン系化合物、フルオラン系化合物、フルギド系化合物、ベンゾピラン系化合物、メタロセン系化合物等の低分子化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

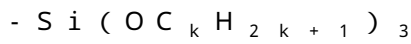
50

エレクトロクロミック化合物は、一般式
【0036】
【化1】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数が 1 ~ 8 のアルキル基又はアリアル基であり、 R^1 及び R^2 は、カルボキシル基 (-COOH)、ホスホン酸基 (-PO(OH)₂) 及び一般式



(式中、 k は、0、1 又は 2 である。)

で表される基から選なる群より選択される置換基を有し、 X^- は、1 価のアニオンであり、 n は、0、1 又は 2 であり、 A は、置換基を有していてもよい炭素数が 1 ~ 20 のアルキレン基、アリーレン基又は 2 価の複素環基である。)

で表されるジピリジン系化合物を含むことが好ましい。ジピリジン系化合物は、発色及び消色の電位が低いため、還元電位により良好な発色の色値を示す。

20

【0037】

金属酸化物粒子としては、特に限定されないが、酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化スズ粒子、酸化アルミニウム(アルミナ)粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、酸化ケイ素(シリカ)粒子、酸化イットリウム粒子、酸素ホウ素粒子、酸化マグネシウム粒子、チタン酸ストロンチウム粒子、チタン酸カリウム粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、酸化カルシウム粒子、フェライト粒子、酸化ハフニウム粒子、酸化タングステン粒子、酸化鉄粒子、酸化銅粒子、酸化ニッケル粒子、酸化コバルト粒子、酸化バリウム粒子、酸化ストロンチウム粒子、酸化バナジウム粒子、アルミノケイ酸粒子、リン酸カルシウム粒子、アルミノシリケート粒子等が挙げられ、二種以上併用してもよい。中でも、発色及び消色の応答速度に優れることから、酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化スズ粒子、アルミナ粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化鉄粒子、酸化マグネシウム粒子、酸化インジウム粒子、酸化タングステン粒子が好ましい。

30

【0038】

金属酸化物粒子の平均一次粒径は、通常、3 ~ 30 nm であり、5 ~ 20 nm であることが好ましい。これにより、効率的にエレクトロクロミック化合物を担持することができ、表示コントラスト比に優れる表示が可能である。

【0039】

第一のエレクトロクロミック層 15 a、第二のエレクトロクロミック層 15 b 及び第三のエレクトロクロミック層 15 c の厚さは、通常、0.2 ~ 5.0 μ m である。厚さが 0.2 μ m 未満であると、発色濃度が低下することがあり、5.0 μ m を超えると、視認性が低下することがある。

40

【0040】

第一の表示電極 14 a、第二の表示電極 14 b 及び第三の表示電極 14 c のそれぞれの間の抵抗は、対向電極 16 に対する表示電極の電位を、対向電極 16 に対する他の表示電極の電位と独立に制御できる程度に大きくなつてはならないが、少なくとも第一の表示電極 14 a、第二の表示電極 14 b 及び第三の表示電極 14 c のシート抵抗よりも大きくなつてはならない。

【0041】

第一の表示電極 14 a、第二の表示電極 14 b 及び第三の表示電極 14 c のそれぞれの

50

間の抵抗が、第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 又は第三の表示電極 1 4 c のシート抵抗よりも小さい場合、第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 及び第三の表示電極 1 4 c のいずれかに電圧を印加すると、同程度の電圧が他の表示電極にも印加されてしまい、各表示電極に対応するエレクトロクロミック層を独立に消色することができない。

【 0 0 4 2 】

第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 及び第三の表示電極 1 4 c のそれぞれの間の抵抗は、第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b 及び第三の表示電極 1 4 c のシート抵抗の 5 0 0 倍以上であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

電解質溶液 1 7 は、電解質が溶媒中に溶解している。

【 0 0 4 4 】

電解質としては、特に限定されないが、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 KCl 、 NaClO_3 、 NaCl 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、過塩素酸テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

溶媒としては、電解質を溶解することが可能であれば、特に限定されないが、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、エチレンカーボネート、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1、2 - ジメトキシエタン、1、2 - エトキシメトキシエタン、ポリエチレングリコール、アルコール類等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

なお、電解質溶液 1 7 の代わりに、ゲル状の電解質、ポリマー電解質等の固体電解質を用いてもよい。これにより、素子の強度及び信頼性を向上させることができ、発色拡散を抑制することができる。

【 0 0 4 7 】

電解質と溶媒を樹脂中に保持することにより、電解質を固定化することが好ましい。これにより、高いイオン伝導度と固体強度が得られる。

【 0 0 4 8 】

樹脂は光硬化性樹脂であることが好ましい。これにより、低温、短時間で素子を製造することができる。

【 0 0 4 9 】

樹脂としては、特に限定されないが、ウレタン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビニルアルコール、アクリル、エポキシ等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

また、電解質溶液 1 7 の代わりに、イオン液体を用いてもよい。

【 0 0 5 1 】

また、電解質溶液 1 7 中に白色顔料粒子を分散させてもよい。これにより、電解質溶液 1 7 が白色反射機能を有することができる。

【 0 0 5 2 】

白色顔料粒子としては、特に限定されないが、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ケイ素粒子、酸化セシウム粒子、酸化イットリウム粒子等の金属酸化物粒子が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

電解質溶液 1 7 中の白色顔料粒子の含有量は、通常、1 0 ~ 5 0 質量%である。

【 0 0 5 4 】

多孔質膜 1 3 を構成する材料としては、電解質溶液 1 7 に対して不活性であると共に、透明であれば、特に限定されないが、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、

10

20

30

40

50

ポリテトラフルオロエチレン、ポリウレタン等が挙げられる。中でも、化学的安定性及び電気絶縁性の点から、ポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0055】

多孔質膜13は、多数の貫通孔を有する膜である。

【0056】

多孔質膜13としては、特に限定されないが、不織布、プラスチック基板に重イオンビームにより貫通孔が形成されている自立膜等が挙げられる。

【0057】

多孔質膜13は、貫通孔が厚さ方向に形成されていることが好ましい。多孔質膜13の貫通孔は、第一のエレクトロクロミック層15a、第二のエレクトロクロミック層15b及び第三のエレクトロクロミック層15cに電解質溶液17を浸透させる際に、気相を逃がす役割を果たす。多孔質膜13の貫通孔を通して気相を逃がすことにより、気相の残留に起因するエレクトロクロミック表示素子10の表示ムラ、応答速度ムラ、遅延等の発生を防止することができる。また、多孔質膜13の貫通孔を電解質溶液17が容易に透過するため、電気化学反応を起こすことができる。

10

【0058】

不織布の厚さは、通常、5～500 μm であり、10～150 μm であることが好ましい。不織布の厚さが5 μm 未満であると、多孔質膜13の強度が低下することがあり、500 μm を超えると、エレクトロクロミック表示素子10の応答性が低下することがある。

20

【0059】

不織布の繊維径は、通常、0.2～15 μm であり、0.5～5 μm であることが好ましい。不織布の繊維径が0.2 μm 未満であると、多孔質膜13の強度が低下することがあり、15 μm を超えると、エレクトロクロミック表示素子10のイオン伝導性が低下することがある。

【0060】

不織布の空孔率は、通常、40～90%であり、60～80%であることが好ましい。不織布の空孔率が40%未満であると、エレクトロクロミック表示素子10のイオン伝導性が低下することがあり、90%を超えると、多孔質膜13の強度が低下することがある。

30

【0061】

自立膜の貫通孔の径は、通常、0.01～100 μm であり、0.1～5 μm であることが好ましい。自立膜の貫通孔の径が0.01 μm 未満であると、エレクトロクロミック表示素子10のイオン伝導性が低下することがあり、100 μm を超えると、貫通孔の直上に表示電極が形成されなくなり、表示性能に不具合が生じることがある。

【0062】

多孔質膜13の表面における全体の面積に対する貫通孔の面積の比は、通常、0.01～30%である。多孔質膜13の表面における全体の面積に対する貫通孔の面積の比が0.01%未満であると、エレクトロクロミック表示素子10のイオン伝導性が低下することがあり、30%を超えると、表示電極が形成されていない面積が大きくなり、表示性能に不具合が生じることがある。

40

【0063】

図3に、エレクトロクロミック表示素子の他の例を示す。なお、(a)及び(b)は、それぞれ断面図及び上面図である。また、図3において、図1と同一の構成については、同一の符号を付し、説明を省略する。

【0064】

エレクトロクロミック表示素子20は、第一の表示電極14a、第二の表示電極14b及び第三の表示電極14cが互いに重なっていない領域を有する。このため、第一の表示電極14aは、対向基板12上に形成されている第一の取り出し部21aとコンタクト2

50

2 aとを介して電氣的に接続されている。また、第二の表示電極 1 4 bは、表示基板 1 1上に形成されている透明導電性膜 2 3とコンタクト 2 2 bとを介して電氣的に接続されている。さらに、透明導電性膜 2 3は、対向基板 1 2上に形成されている第二の取り出し部 2 1 bとコンタクト 2 2 cとを介して電氣的に接続されている。また、第三の表示電極 1 4 cは、対向基板 1 6上に形成されている第三の取り出し部 2 1 cとコンタクト 2 2 dとを介して電氣的に接続されている。

【 0 0 6 5 】

第一の取り出し部 2 1 a、第二の取り出し部 2 1 b及び第三の取り出し部 2 1 cを構成する材料としては、導電性を有していれば、特に限定されないが、Cu、W、Ti、Al、Mo、Cr、Ni及びこれらの合金、ITO、FTO、酸化亜鉛、亜鉛、白金、カーボン等が挙げられる。

10

【 0 0 6 6 】

コンタクト 2 2 a、2 2 b、2 2 c及び2 2 dを構成する材料としては、特に限定されないが、導電性粒子を含む紫外線硬化樹脂、導電性粒子を含む熱硬化樹脂等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

導電性粒子としては、特に限定されないが、Auコート粒子、Ag粒子、Cu粒子、カーボン粒子等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

透明導電性膜 2 3を構成する材料は、第一の表示電極 1 4 a、第二の表示電極 1 4 b及び第三の表示電極 1 4 cと同様である。

20

【 0 0 6 9 】

多孔質膜 1 3は、第二の表示電極 1 4 bが透明導電性膜 2 3と電氣的に接続されている領域及び第三の表示電極 1 4 cが第三の取り出し部 2 1 cと電氣的に接続されている領域において、孔が埋められている、又は、孔が形成されていないことが好ましい。これにより、多孔質膜 1 3の強度が向上し、コンタクトを形成する時の加圧処理等における多孔質膜 1 3の損傷を抑制することができる。また、電解質溶液 1 7、残存水分、酸素等による汚染・侵食等を軽減することができる。

なお、エレクトロクロミック表示素子は、電子ペーパー、調光素子等の表示装置に適用することができる。

30

【 実施例 】

【 0 0 7 0 】

[実施例 1]

(第一の表示要素 A の作製)

まず、40 mm × 40 mmのガラス基板(表示基板 1 1)上の30 mm × 38 mmの領域に、スパッタ法により、厚さが100 nmのITO膜(第一の表示電極 1 4 a)を形成した。第一の表示電極 1 4 aの端部間のシート抵抗を測定したところ、約200 Ωであった。

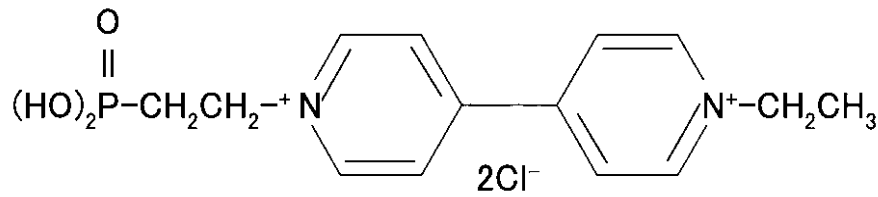
【 0 0 7 1 】

次に、第一の表示電極 1 4 a上に、平均一次粒径が20 nmの酸化チタンナノ粒子分散液SP210(昭和タイタニウム社製)をスピンコート法により塗布した後、120℃で15分間アニール処理することにより、酸化チタン粒子を含む膜を形成した。次に、化学式

40

【 0 0 7 2 】

【化2】



10

で表されるピオロゲン系化合物の0.8質量%2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法により塗布した後、120℃で10分間アニール処理することにより、ピオロゲン系化合物を担持している酸化チタン粒子を含む第一のエレクトロクロミック層15aを形成し、第一の表示要素Aを得た。

【0073】

(第二の表示要素Bの作製)

40mm×40mmのガラス基板の上に、テープを用いて、40mm×30mmのポリエチレン多孔質膜サンマップLCシリーズ(日東電工社製)(多孔質膜13)を固定した後、多孔質膜13上の35mm×30mmの領域に、スパッタ法により、厚さが100nmのITO膜(第二の表示電極14b)を形成した。第二の表示電極14bの端部間のシート抵抗を測定したところ、約200Ωであった。

20

【0074】

第二の表示電極14bが形成された多孔質膜13をガラス基板から剥離した後、裏返して、ガラス基板の上に、テープを用いて固定した。多孔質膜13上の35mm×30mmの領域に、第二の表示電極14bと互い違いになるように、スパッタ法により、厚さが100nmのITO膜(第三の表示電極14c)を形成した。第三の表示電極14cの端部間のシート抵抗を測定したところ、約200Ωであった。

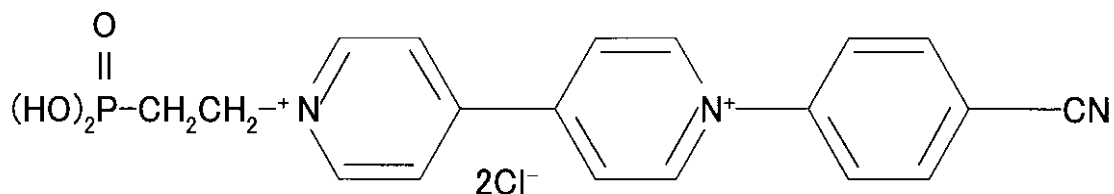
【0075】

第三の表示電極14cが形成された多孔質膜13をガラス基板から剥離した後、裏返して、ガラス基板の上に、テープを用いて固定した。次に、第二の表示電極14b上に、平均一次粒径が20nmの酸化チタンナノ粒子分散液SP210(昭和タイタニウム社製)をスピコート法により塗布した後、120℃で15分間アニール処理することにより、酸化チタン粒子を含む膜を形成した。さらに、化学式

30

【0076】

【化3】



40

で表されるピオロゲン系化合物の1質量%2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法により塗布した後、120℃で10分間アニール処理することにより、ピオロゲン系化合物を担持している酸化チタン粒子を含む第二のエレクトロクロミック層15bを形成した。

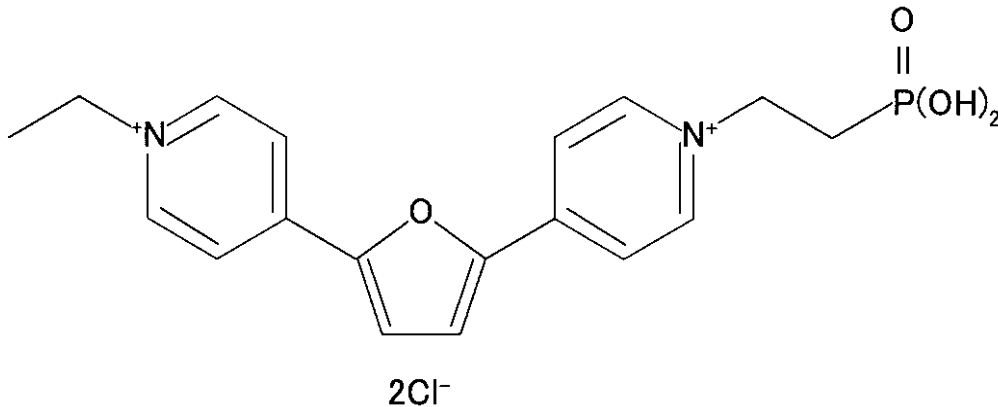
【0077】

50

第二のエレクトロクロミック層 15 b が形成された多孔質膜 13 をガラス基板から剥離した後、裏返して、ガラス基板上に、テープを用いて固定した。次に、第三の表示電極 14 c 上に、平均一次粒径が 20 nm の酸化チタンナノ粒子分散液 SP 210 (昭和タイタニウム社製) をスピコート法により塗布した後、120 °C で 15 分間アニール処理することにより、酸化チタン粒子を含む膜を形成した。さらに、化学式

【0078】

【化4】



10

20

で表されるジピリジン系化合物の 1 質量% 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法により塗布した後、120 °C で 10 分間アニール処理することにより、ジピリジン系化合物を担持している酸化チタン粒子を含む第三のエレクトロクロミック層 15 c を形成した。

【0079】

第三のエレクトロクロミック層 15 c が形成された多孔質膜 13 を、ガラス基板から剥離し、第二の表示要素 B を得た。

【0080】

(対向電極の作製)

40 mm x 40 mm のガラス基板 (対向基板 12) 上の 20 mm x 25 mm の領域に、スパッタ法により、厚さが 100 nm の ITO 膜を形成した。次に、ITO 膜上に、平均一次粒径が 30 nm の酸化スズ粒子 (三菱マテリアル社製) の 20 質量% 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール分散液をスピコート法により塗布した後、120 °C で 15 分間アニール処理することにより、厚さが 2 μm の酸化スズ粒子を含む膜を形成し、対向電極 16 を形成した。

【0081】

(エレクトロクロミック表示素子の作製)

対向電極 16 上に、表示要素 B の第三のエレクトロクロミック層 15 c を置いた後、過塩素酸テトラブチルアンモニウムの 0.1 M ジメチルスルホキシド溶液 (電解質溶液 17) を滴下した。次に、75 μm のスペーサ 18 を介して、表示要素 A の第一の表示電極 14 a が対向電極 16 と対向するように、貼り合わせて、電解質溶液 17 を封入することにより、エレクトロクロミック表示素子を得た (図 4 参照)。

【0082】

(電極間の抵抗)

エレクトロクロミック表示素子の第一の表示電極 14 a と第二の表示電極 14 b の間及び第二の表示電極 14 b と第三の表示電極 14 c の間の抵抗を測定した。その結果、表示電極の端部間のシート抵抗の約 500 倍である 100 k Ω 以上の良好な絶縁性が得られた。

30

40

50

【0083】

(発消色試験)

エレクトロクロミック表示素子に電圧を印加し、発色及び消色を評価した。このとき、印加する電圧を3.0Vとし、電圧を印加する時間を2秒間とした。なお、表示電極を負極に接続し、対向電極を正極に接続した。

【0084】

第一の表示電極14aと対向電極16との間に電圧を印加すると、第一のエレクトロクロミック層15aは青色に発色した。また、第二の表示電極14bと対向電極16との間に電圧を印加すると、第二のエレクトロクロミック層15bが緑色を発色した。さらに、第三の表示電極14cと対向電極16との間に電圧を印加すると、第三のエレクトロクロミック層15cは、マゼンタを発色した。このとき、各エレクトロクロミック層は、独立して発色することができ、独立して一旦発色された色を安定に保持することができた。

10

【符号の説明】

【0085】

10、20 エレクトロクロミック表示素子

11 表示基板

12 対向基板

13 多孔質膜

14a 第一の表示電極

14b 第二の表示電極

14c 第三の表示電極

15a 第一のエレクトロクロミック層

15b 第二のエレクトロクロミック層

15c 第三のエレクトロクロミック層

16 対向電極

17 電解質溶液

18 スペース

21a 第一の取り出し部

21b 第二の取り出し部

21c 第三の取り出し部

22a、22b、22c、22d コンタクト

23 透明導電性膜

20

30

【先行技術文献】

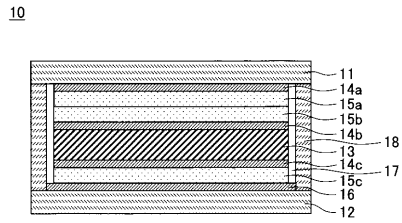
【特許文献】

【0086】

【特許文献1】特開2011-209688号公報

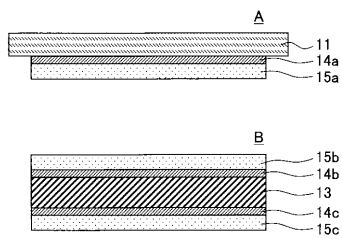
【図1】

エレクトロクロミック表示素子の一例を示す断面図



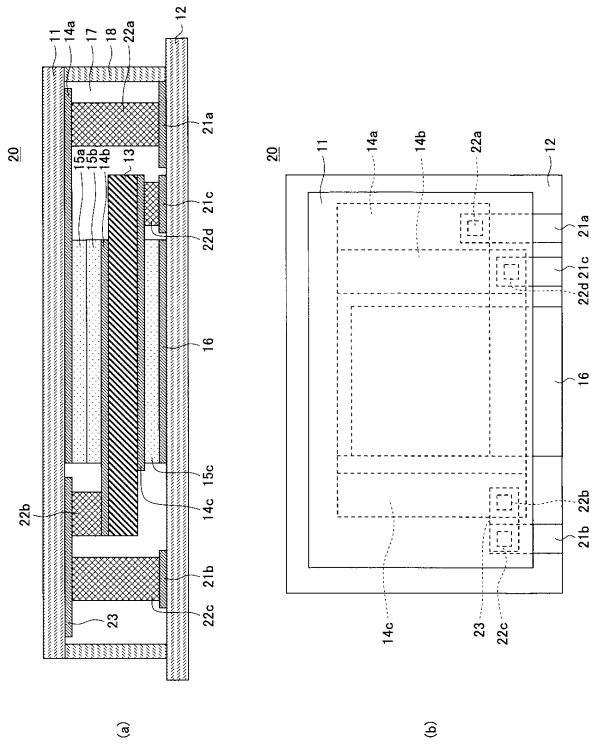
【図2】

図1のエレクトロクロミック表示素子の表示要素を示す断面図



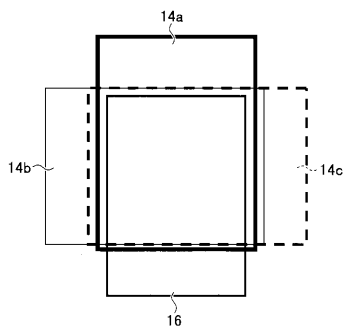
【図3】

エレクトロクロミック表示素子の他の例を示す図



【図4】

実施例1における表示電極及び対向電極の配置を示す図



フロントページの続き

- (72)発明者 岡田 吉智
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 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 藤村 浩
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 辻 和明
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 高橋 裕幸
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 金 碩燦
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 油谷 圭一郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 匂坂 俊也
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 鈴木 俊光

- (56)参考文献 特開2011-209688(JP,A)
特開2011-227248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/15 - 1/163
G09F 9/00
G09F 9/30