



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104391413 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201410720030.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.09.03

G02F 1/153(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

(56)对比文件

申请公布号 CN 104391413 A

CN 1492274 A, 2004.04.28, 说明书第5页第19行到第6页第5行, 图1.

(43)申请公布日 2015.03.04

CN 102455560 A, 2012.05.16, 说明书第1页第21行到第2页第23行.

(62)分案原申请数据

US 2001019037 A1, 2001.09.06, 1-15.

(73)专利权人 京东方科技集团股份有限公司

TW 200521602 A, 2005.07.01, 1-15.

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

CN 101633566 A, 2010.01.27, 1-15.

(72)发明人 石岳

审查员 樊若愚

(74)专利代理机构 北京中博世达专利商标代理有限公司 11274

代理人 申健

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

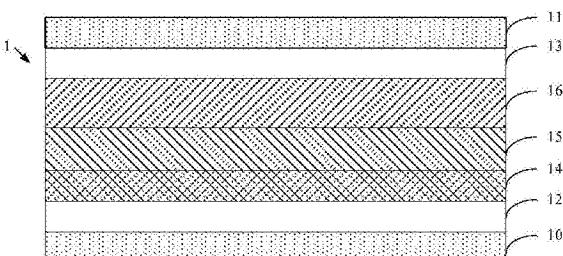
(54)发明名称

一种电致变色器件

(57)摘要

本发明提供的一种电致变色器件，涉及显示技术领域，能够制备出各个区域透过率差异小的电致变色器件，使得该电致变色器件的显示效果良好。该电致变色器件包括相对设置的第一衬底和第二衬底，设置于所述第一衬底内侧的第一透明导电层，设置于所述第二衬底内侧的第二透明导电层，还包括：设置于所述第一透明导电层与第二透明导电层之间的有机-无机电致变色薄膜，所述有机-无机电致变色薄膜是通过在所述第一透明导电层上形成网状的微球膜，以及在所述微球膜的间隙形成无机电致变色膜后，去除所述微球膜，并令所述无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。

B



1. 一种电致变色器件，包括相对设置的第一衬底和第二衬底，设置于所述第一衬底内侧的第一透明导电层，设置于所述第二衬底内侧的第二透明导电层，其特征在于，还包括：

设置于所述第一透明导电层与第二透明导电层之间的有机-无机电致变色薄膜，所述有机-无机电致变色薄膜是通过在所述第一透明导电层上形成网状的微球膜，以及在所述微球膜的间隙形成无机电致变色膜后，去除所述微球膜，并令所述无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。

2. 根据权利要求1所述的电致变色器件，其特征在于，还包括：

设置于所述有机-无机电致变色薄膜与第二透明导电层之间的电解质层。

3. 根据权利要求2所述的电致变色器件，其特征在于，还包括：

设置于所述电解质层与所述第二透明导电层之间的离子存储层。

一种电致变色器件

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,尤其涉及一种电致变色器件。

背景技术

[0002] 电致变色器件(Electrochromic Device,ECD)是指在外界电场的作用下,其中的电致变色材料发生氧化还原而对光透射或反射产生的可逆变化,在外观上表现为颜色的可逆变色现象。

[0003] 电致变色材料可以分为无机电致变色材料和有机电致变色材料,无机电致变色材料具备循环稳定性高、附着力强及热稳定性高、使用寿命长等优点,而有机电致变色材料具有响应速度快、颜色变化丰富、易加工、易分子设计及成本低廉等优点。同时,单一的无机或有机电致变色材料都有其缺点,所以有机-无机复合电致变色材料已经受到越来越多的关注。

[0004] 目前,通过选取适当不同的有机、无机材料,利用材料的结构、性能上的协同效应来制备性能更好的电致变色材料因此又一次引起研究热潮。但是,传统的有机-无机复合电致变色薄膜存在如下问题:当电致变色器件尺寸增大时,如应用到落地窗、或是车窗等大尺寸领域时,其显示均一性会变得很差,即显示器件的不同部分(上、下、左、右、中)在显色时的透过率有较大的差异,极大地影响了电致变色器件的显示效果。

发明内容

[0005] 本发明的实施例提供一种电致变色器件,能够制备出各个区域透过率差异小的电致变色器件,使得该电致变色器件的显示效果良好。

[0006] 为达到上述目的,本发明的实施例采用如下技术方案:

[0007] 本发明提供一种电致变色器件,包括相对设置的第一衬底和第二衬底,设置于所述第一衬底内侧的第一透明导电层,设置于所述第二衬底内侧的第二透明导电层,还包括:

[0008] 设置于所述第一透明导电层与第二透明导电层之间的有机-无机电致变色薄膜,所述有机-无机电致变色薄膜是通过在所述第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在所述微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除所述微球膜,并令所述无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。

[0009] 电致变色器件还包括:

[0010] 设置于所述有机-无机电致变色薄膜与第二透明导电层之间的电解质层。

[0011] 电致变色器件还包括:

[0012] 设置于所述电解质层与所述第二透明导电层之间的离子存储层。

[0013] 本发明的实施例提供的电致变色器件,电致变色器件包括相对设置的第一衬底和第二衬底,设置于第一衬底内侧的第一透明导电层,设置于第二衬底内侧的第二透明导电层,还包括设置于第一透明导电层与第二透明导电层之间的有机-无机电致变色薄膜,其中,有机-无机电致变色薄膜是通过在第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在微球膜

的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。通过该方案,由于电致变色器件中的有机-无机电致变色薄膜是通过在第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的,这使得所使用的有机、无机两种显色材料混合均一,从而制作而成的电致变色器件,即使尺寸增大(如应用到落地窗、或是车窗等大尺寸领域),电致变色器件的各个显示区域的透过率差异也很小,显示效果依然良好。

附图说明

[0014] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

- [0015] 图1为本发明的电致变色器件结构示意图;
- [0016] 图2为本发明的电致变色薄膜的制作方法流程图;
- [0017] 图3为本发明的电致变色器件的制作方法流程图;
- [0018] 图4为本发明的电致变色器件的制作方法过程中的电致变色器件结构示意图一;
- [0019] 图5为本发明的电致变色器件的制作方法过程中的电致变色器件结构示意图二;
- [0020] 图6为本发明的电致变色器件的制作方法过程中的电致变色器件结构示意图三;
- [0021] 图7为本发明的电致变色器件的制作方法过程中的电致变色器件结构示意图四。

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 需要说明的是:本发明的“上”“下”“内”“外”只是参考附图对本发明进行说明,不作为限定用语。

[0024] 本发明实施例提供的电致变色器件1,如图1所示,包括相对设置的第一衬底10和第二衬底11,设置于第一衬底10内侧的第一透明导电层12,设置于第二衬底11内侧的第二透明导电层13,还包括:

[0025] 设置于第一透明导电层12与第二透明导电层13之间的有机-无机电致变色薄膜14,有机-无机电致变色薄膜14是通过在第一透明导电层12上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。

- [0026] 进一步地,如图1所示,电致变色器件1还包括:

[0027] 设置于有机-无机电致变色薄膜14与第二透明导电层13之间的电解质层15,电解质层15可以由特殊的导电材料组成,例如,包含有高氯酸锂、高氯酸纳等的溶液或固体电解质材料,那么,当电致变色器件1工作时,在第一透明导电层12与第二透明导电层13之间加

上一定的电压,有机-无机电致变色薄膜14在电压作用下会发生氧化还原反应,电解质层15则为有机-无机电致变色薄膜14发生氧化还原反应提供所需的补偿离子,例如,氢离子、锂离子、钾离子、钠离子等。

[0028] 进一步地,如图1所示,电致变色器件1还包括:

[0029] 设置于电解质层15与第二透明导电层13之间的离子存储层16,那么,当电致变色器件1工作时,在第一透明导电层12与第二透明导电层13之间加上一定的电压,有机-无机电致变色薄膜14在电压作用下会发生氧化还原反应,颜色发生变化,离子存储层16则在有机-无机电致变色薄膜14发生氧化还原反应时起到储存相应的反离子,保持整个体系电荷平衡的作用。

[0030] 这里,需要对有机-无机电致变色薄膜14进行介绍:

[0031] “电致变色”是指材料的光学属性(反射率、透过率、吸收率等)在外加电场的作用下发生稳定、可逆的颜色变化的现象,在外观上表现为颜色和透明度的可逆变化。

[0032] 具有电致变色性能的材料称为电致变色材料,电致变色材料可以分为无机电致变色材料和有机电致变色材料,本发明实施例的有机-无机电致变色薄膜14是通过令无机变色材料所形成的无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应所形成的。其中,有机电致变色材料主要是指一部分具备导电能力聚合物材料。

[0033] 用电致变色材料做成的器件称为电致变色器件,目前已经广泛被应用的电致变色器件包括:防眩汽车后视镜、显示器件、灵巧窗等。

[0034] 需要补充的是,电致变色材料具有双稳态的性能,用电致变色材料做成的电致变色显示器件不仅不需要背光灯,而且显示静态图像后,只要显示内容不变化,就不会耗电,达到节能的目的,电致变色显示器与其它显示器相比还具有无视盲角、对比度高等优点。

[0035] 本发明的实施例提供的电致变色器件,包括相对设置的第一衬底和第二衬底,设置于第一衬底内侧的第一透明导电层,设置于第二衬底内侧的第二透明导电层,还包括设置于第一透明导电层与第二透明导电层之间的有机-无机电致变色薄膜,其中,有机-无机电致变色薄膜是通过在第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的。通过该方案,由于电致变色器件中的有机-无机电致变色薄膜是通过在第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的,这使得所使用的有机、无机两种显色材料混合均一,从而制作而成的电致变色器件,即使尺寸增大(如应用到落地窗、或是车窗等大尺寸领域),电致变色器件的各个显示区域的透过率差异也很小,显示效果依然良好。

[0036] 本发明实施例提供的电致变色薄膜的制作方法,如图2所示,包括:

[0037] S101、提供衬底。

[0038] S102、在衬底上形成网状的微球膜。

[0039] 其中,微球膜中微球的材料为聚甲基丙烯酸甲酯。

[0040] 示例性的,形成微球膜所用的微球乳液的制作方法包括:

[0041] 在无水乙醇和去离子水的混合溶剂中加入稳定剂,并搅拌至充分溶解,其中,稳定剂可以是聚乙烯吡咯烷酮(PVP);

[0042] 在混合溶剂中加入引发剂和甲基丙烯酸甲酯,其中,引发剂可以是过氧化(二)苯甲酰(BPO)或偶氮二异丁睛(AIBN)或过硫酸钾(KPS);

[0043] 将混合溶剂在氮气的保护下预分散30分钟后升温至60℃,反应24小时后制成微球乳液。

[0044] 示例性的,在衬底上形成网状的微球膜的步骤具体为:

[0045] 采用旋涂法在衬底上涂抹微球乳液,并置于50℃的烘箱中烘干,以在衬底上形成网状的微球膜。

[0046] S103、在微球膜的间隙形成无机电致变色膜。

[0047] 其中,无机电致变色膜的材料为三氧化钨。

[0048] 示例性的,形成无机电致变色膜所用的三氧化钨溶胶的制作方法包括:

[0049] 在钨酸钠中加入去离子水制成浓度为 4.2×10^{-3} mol/L的钨酸钠溶液;

[0050] 在钨酸钠溶液中滴加浓盐酸至无白色絮状物生成为止;

[0051] 在钨酸钠溶液中滴加浓硫酸调整钨酸钠溶液的pH值至1-3的范围内;

[0052] 依序在钨酸钠溶液中滴加无水乙醇、丙酮、乙酰丙酮;

[0053] 搅拌钨酸钠溶液4小时,以形成三氧化钨溶胶,其中,制作三氧化钨溶胶是在无光照、温度20℃-30℃的条件下进行的。

[0054] 示例性的,在微球膜的间隙形成无机电致变色膜的步骤具体为:

[0055] 在真空下,将微球膜浸入三氧化钨溶胶,并在90℃的烘箱热处理5小时,以在微球膜的间隙形成无机电致变色膜。

[0056] S104、以溶剂去除微球膜。

[0057] 示例性的,以溶剂去除微球膜的步骤具体为:以丙酮或四氯化碳溶剂溶解微球膜。

[0058] S105、令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应以在衬底上制成有机-无机电致变色薄膜。

[0059] 示例性的,将无机电致变色膜浸泡在硅烷偶联剂溶液中至少10分钟后烘干;

[0060] 在室温下,将无机电致变色膜浸入吡咯溶液中5分钟后取出,其中,吡咯溶液是通过将吡咯与无水乙醇混合所得,吡咯的质量百分比为40%;

[0061] 将无机电致变色膜浸入三氯化铁溶液中进行聚合反应20分钟后取出,并用去离子水和无水乙醇清洗,以至成有机-无机电致变色薄膜,其中,三氯化铁溶液是通过将三氯化铁与去离子水混合,并加入掺杂剂后,加入浓盐酸水解所制成的,三氯化铁的质量百分比为30%。

[0062] 本发明的实施例提供的电致变色薄膜的制作方法,包括提供衬底,在衬底上形成网状的微球膜,在微球膜的间隙形成无机电致变色膜,以溶剂去除微球膜,令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应以在衬底上制成有机-无机电致变色薄膜。通过该方案,由于有机-无机电致变色薄膜是通过在衬底上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的,这使得所使用的有机、无机两种显色材料混合均一,从而制作而成的电致变色器件,即使尺寸增大(如应用到落地窗、或是车窗等大尺寸领域),电致变色器件的各个显示区域的透过率差异也很小,显示效果依然良好。

[0063] 本发明实施例还提供一种电致变色器件的制作方法,包括提供第一衬底,在所述

第一衬底上形成第一透明导电层,提供与所述第一衬底相对设置的第二衬底,在所述第二衬底内侧形成第二透明导电层,还包括:

[0064] 在所述第一透明导电层和第二透明导电层之间形成采用上述电致变色薄膜的制作方法所制成的有机-无机电致变色薄膜。

[0065] 示例性的,如图3所示,电致变色器件1的制作方法包括:

[0066] S201、提供第一衬底。

[0067] 其中,第一衬底的材料可以是玻璃或透明基底材料。

[0068] S202、在第一衬底上形成第一透明导电层。

[0069] 如图4所示,在第一衬底10上形成第一透明导电层12,其中,第一透明导电层12可以是ITO(Indium Tin Oxides,纳米铟锡金属氧化物)玻璃,它具有良好的导电性和透明性。

[0070] S203、在第一透明导电层上形成网状的微球膜。

[0071] 如图5所示,在第一透明导电层12上形成网状的微球膜17,其中,微球膜17中微球的材料为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0072] 这里,需要介绍形成微球膜所用的微球乳液的制作方法,所用原料包括:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、偶氮二异丁睛(AIBN)、过氧化(二)苯甲酰(BPO)、过硫酸钾(KPS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、无水乙醇和去离子水,其制作方法包括:

[0073] 在无水乙醇和去离子水的混合溶剂中加入稳定剂,并搅拌至充分溶解,其中,稳定剂可以是聚乙烯吡咯烷酮(PVP);

[0074] 在混合溶剂中加入引发剂和甲基丙烯酸甲酯,其中,引发剂可以是过氧化(二)苯甲酰(BPO)或偶氮二异丁睛(AIBN)或过硫酸钾(KPS);

[0075] 将混合溶剂在氮气的保护下预分散30分钟后升温至60℃,反应24小时后制成微球乳液。

[0076] 如表1所示,示例性地提供制备7-9克的聚甲基丙烯酸甲酯微球所需的原料的量。

[0077] 表1

[0078]

名称	BPO	PVP	MMA	乙醇	水
克数/g	0.05-0.2	0.5-2.0	10	60-100	5-40

[0079] 下面,需要介绍在第一透明导电层12上形成网状的微球膜17的方法,步骤具体为:

[0080] 采用旋涂法在第一透明导电层12上涂抹微球乳液,并置于50℃的烘箱中烘干,以在第一透明导电层12上形成网状的微球膜17。

[0081] S204、在微球膜的间隙形成无机电致变色膜。

[0082] 如图6所示,由于微球膜17中的微球会使得微球膜17呈现网状,存在间隙,故此时在在微球膜17的间隙形成无机电致变色膜140,其中,无机电致变色膜140的材料为三氧化钨。

[0083] 这里,首先需要介绍形成无机电致变色膜140所用的三氧化钨溶胶的制作方法,该方法包括:

[0084] 在磁力搅拌器的搅拌下,称取一定量的钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),在钨酸钠中加入去离子水制成浓度为 $4.2 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的钨酸钠溶液;

[0085] 在钨酸钠溶液中滴加浓盐酸至无白色絮状物生成为止,该白色絮状物的成分为三

氧化钨；

[0086] 在钨酸钠溶液中滴加浓硫酸调整钨酸钠溶液的pH值至1-3的范围内；

[0087] 依序在钨酸钠溶液中滴加无水乙醇、丙酮、乙酰丙酮；

[0088] 搅拌钨酸钠溶液4小时，以形成三氧化钨溶胶，其中，制作三氧化钨溶胶是在无光照、温度20℃-30℃的条件下进行的。

[0089] 下面，对在微球膜的间隙形成无机电致变色膜的方法进行介绍，步骤具体为：

[0090] 在真空下，将微球膜浸入三氧化钨溶胶，并在90℃的烘箱热处理5小时，以在微球膜的间隙形成无机电致变色膜。

[0091] S205、以溶剂去除微球膜。

[0092] 在微球膜的间隙形成有无机电致变色膜后，以溶剂去除微球膜，示例性的，本发明实施例可以以丙酮或四氯化碳溶剂溶解微球膜。

[0093] S206、令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应以制成有机-无机电致变色薄膜。

[0094] 如图7所示，在第一透明导电层12上形成有机-无机电致变色薄膜14。

[0095] 示例性的，令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应以制成有机-无机电致变色薄膜14的步骤包括：

[0096] 将无机电致变色膜浸泡在硅烷偶联剂溶液中至少10分钟后烘干；

[0097] 在室温下，将无机电致变色膜浸入吡咯溶液中5分钟后取出，其中，吡咯溶液是通过将吡咯与无水乙醇混合所得，吡咯的质量百分比为40%；

[0098] 将无机电致变色膜浸入三氯化铁溶液中进行聚合反应20分钟后取出，并用去离子水和无水乙醇清洗，以至成有机-无机电致变色薄膜，其中，三氯化铁溶液是通过将三氯化铁与去离子水混合，并加入掺杂剂后，加入浓盐酸水解所制成的，三氯化铁的质量百分比为30%。

[0099] S207、在有机-无机电致变色薄膜上形成电解质层。

[0100] 其中，电解质层可以由特殊的导电材料组成，例如，包含有高氯酸锂、高氯酸纳等的溶液或固体电解质材料，那么，当电致变色器件工作时，在第一透明导电层与第二透明导电层之间加上一定的电压，有机-无机电致变色薄膜在电压作用下会发生氧化还原反应，电解质层则为有机-无机电致变色薄膜发生氧化还原反应提供所需的补偿离子，如氢离子、锂离子、钾离子、钠离子等。

[0101] S208、在电解质层上形成离子存储层。

[0102] 其中，当电致变色器件工作时，在第一透明导电层与第二透明导电层之间加上一定的电压，有机-无机电致变色薄膜在电压作用下会发生氧化还原反应，颜色发生变化，离子存储层则在有机-无机电致变色薄膜发生氧化还原反应时起到储存相应的反离子，保持整个体系电荷平衡的作用。

[0103] 在有机-无机电致变色薄膜上形成电解质层，并在电解质层上形成离子存储层后，至此，制备而成了如图1所示的电致变色器件1。

[0104] 示例性的，如表2所示，表2记录了实验测得的传统电致变色器件和本发明实施例所提供的电致变色器件的不同部分(上、下、左、右、中)在显色时的透过率的值，以及有透过率所计算出的3sigma的值：

[0105] 表2

[0106]

电致变色器件上的部位	上	下	左	右	中	3sigma
传统电致变色器件的透过率	45%	60%	52%	30%	60%	37.6%
本发明实施例的电致变色器件的透过率	60%	63%	62%	60%	63%	4.5%

[0107] 由表2的数据可知,通过本发明实施例所提出的制备电致变色器件的方法制作而成的电致变色器件1,相较于传统的电致变色器件而言,电致变色器件的不同部分(上、下、左、右、中)在显色时的透过率差异很小,由电致变色器件的不同部分(上、下、左、右、中)在显色时的透过率所计算出的3sigma的值也很小,其中,3sigma为3倍标准差,一般为过程数据的标准差,标准差是指真误差平方和的平均数的平方根,作为在一定条件下衡量测量精度的一种数值指标。

[0108] 本发明的实施例提供的电致变色器件的制作方法,包括提供第一衬底,在第一衬底上形成第一透明导电层,提供与第一衬底相对设置的第二衬底,在第二衬底内侧形成第二透明导电层,还包括在第一透明导电层上形成网状的微球膜,在微球膜的间隙形成无机电致变色膜,以溶剂去除微球膜,令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应以制成有机-无机电致变色薄膜。通过该方案,由于电致变色器件中的有机-无机电致变色薄膜是通过在第一透明导电层上形成网状的微球膜,以及在微球膜的间隙形成无机电致变色膜后,去除微球膜,并令无机电致变色膜与有机电致变色溶液发生聚合反应后制成的,这使得所使用的有机、无机两种显色材料混合均一,从而制作而成的电致变色器件,即使尺寸增大(如应用到落地窗、或是车窗等大尺寸领域),电致变色器件的各个显示区域的透过率差异也很小,显示效果依然良好。

[0109] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

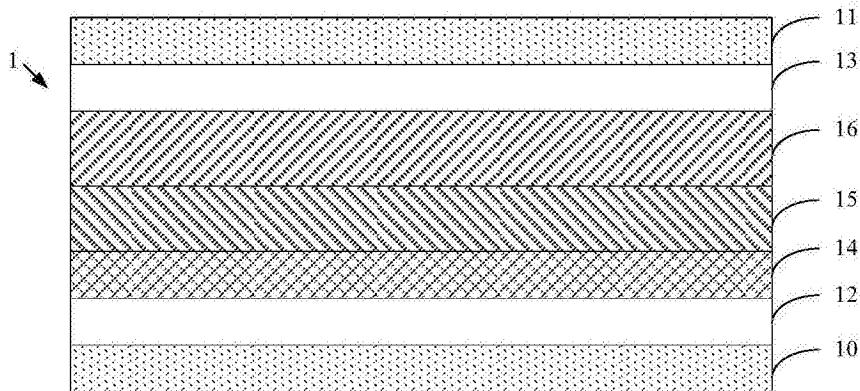


图1

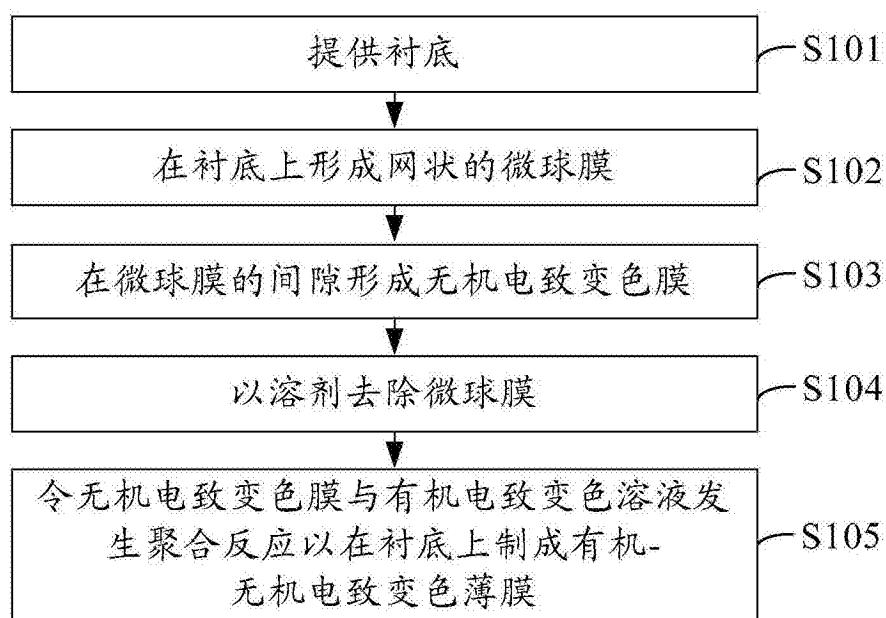


图2



图3

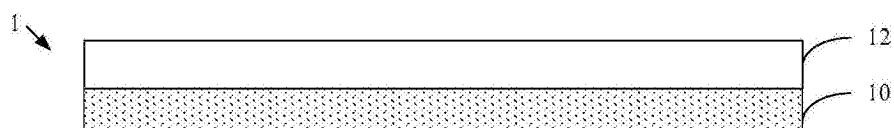


图4

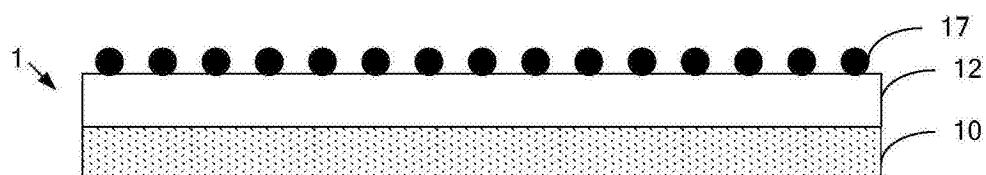


图5

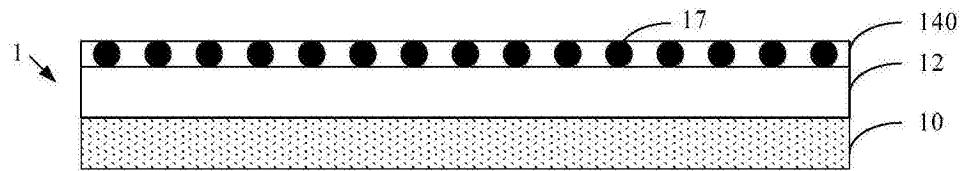


图6

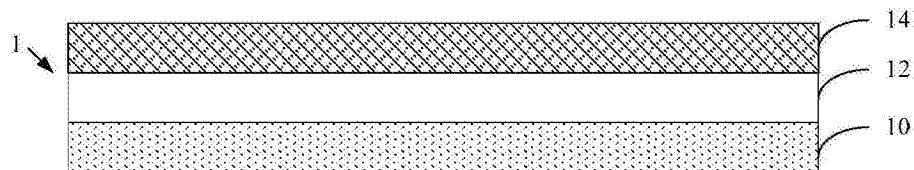


图7