

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806127.6

G02F 1/155

H01L 51/20

H01L 29/772

H01L 21/335

G09F 9/33

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224862C

[22] 申请日 2002.3.7 [21] 申请号 02806127.6

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 7 [33] SE [31] 0100747 - 5

[32] 2001. 3. 7 [33] SE [31] 0100748 - 3

[32] 2001. 3. 16 [33] US [31] 60/276,105

[32] 2001. 3. 16 [33] US [31] 60/276,218

[86] 国际申请 PCT/SE2002/000404 2002.3.7

[87] 国际公布 WO2002/071139 英 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.8

[71] 专利权人 阿克里奥公司

地址 瑞典基斯塔

[72] 发明人 马滕·阿姆加思 托马斯·库格勒

马格努斯·伯格伦 汤米·雷莫尼恩

戴维·尼尔森 卡尔·P·安德森

审查员 郑颖

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

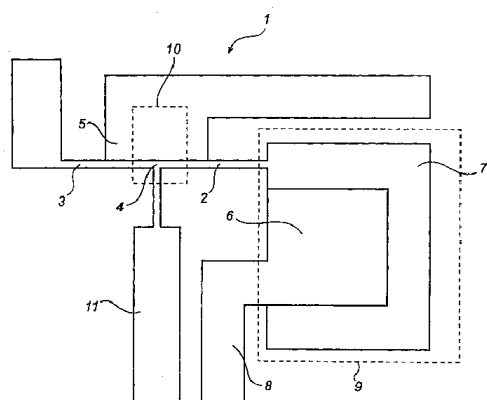
代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 11 页

[54] 发明名称 电化学像素器件

[57] 摘要

本发明提供一种像素器件，其包括：(A) 电化学晶体管器件，和(B) 电致变色器件。本发明还提供了这些电化学像素器件的矩阵和加入这些矩阵的像素化显示器。本发明还提供一种生产电化学像素器件的方法。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种像素器件，其包括下述部件：

5 (A)电化学晶体管器件，其包括：源极接点；漏极接点；至少一个门电极；布置在源极接点和漏极接点之间且与之直接电接触的电化学有源元件，电化学有源元件包括晶体管沟道，并且是一种包括能够通过改变其氧化还原态电化学地改变其电导率的有机材料的材料；与电化学有源元件和所述至少一个门电极直接电接触且插入二者之间的固化电解质，以防止电化学有源元件和所述门电极之间的电子流动；由此，利用在所述门电极上施加的电压能够控制源极接点和漏极接点之间的电子流动，和

15 (B)电致变色器件，其包括：至少一个电致变色元件，该元件包括(i)至少一种在至少一种氧化态下能够导电的材料和(ii)至少一种电致变色材料，其中，所述材料(i)和(ii)可以相同或不同；至少一层和所述电致变色元件直接电接触的固化电解质层；和至少两个适用于在其间施加电压的电极；每一个所述电极都与选自所述电解质层和所述电致变色元件的部件直接电接触；

在该像素器件中，电化学晶体管器件 A 的所述源极接点和漏极接点中的一个与电致变色器件 B 中的一个电极电接触。

2、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件 A 的源极接点与电致变色器件 B 中的一个电极电接触。

20 3、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件 A 的漏极接点与电致变色器件 B 中的一个电极电接触。

4、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件 A 的所述源极接点和漏极接点、门电极和电化学有源元件都布置在一个共同平面上。

25 5、根据权利要求 4 的电化学像素器件，其中，在电化学晶体管器件 A 中，连续或断续的固化电解质层覆盖电化学有源元件且至少部分覆盖所述的门电极。

30 6、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，在电化学晶体管器件 A 中，所述的源极接点和漏极接点和门电极中的至少一个用与电化学有源元件相同的材料制成。

7、根据权利要求 6 的电化学像素器件，其中，在电化学晶体管器件 A

中，所述的源极接点和漏极接点和门电极都用与电化学有源元件相同的材料制成。

8、根据权利要求7的电化学像素器件，其中，在电化学晶体管器件A中，源极接点和漏极接点和电化学有源元件均由一个包括有机材料的所述材料的连续片形成。

9、根据权利要求1的电化学像素器件，其中，在电致变色器件B中，电极是用与电致变色元件相同的材料制成的。

10、根据权利要求1的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件A的源极接点和漏极接点、电化学有源元件和门电极及电致变色器件B的电致变色元件和电极都是用相同的材料制成的。

11、根据权利要求1的电化学像素器件，其中，在电化学晶体管器件A中，有机材料是聚合物。

12、根据权利要求11的电化学像素器件，其中，在电致变色器件B中，电致变色材料是电致变色聚合物。

13、根据权利要求12的电化学像素器件，其中，电致变色器件B中的电致变色聚合物与电化学晶体管器件A中的聚合物是同一材料。

14、根据权利要求11-13中任一项的电化学像素器件，其中，电致变色器件B中存在的所有电致变色聚合物与电化学晶体管器件A中存在的所有聚合物都选自聚噻吩，聚吡咯，聚苯胺，聚异硫茛，聚苯乙烯和其共聚物。

15、根据权利要求14的电化学像素器件，其中，电致变色器件B中存在的所有电致变色聚合物与电化学晶体管器件A中存在的所有聚合物都是3,4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物，其中的两个烷氧基可以相同或不同或一起表示任选取代的氧-亚烷基-氧桥。

16、根据权利要求15的电化学像素器件，其中，所述3,4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物选自聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)，聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)，聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)，聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)，聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)衍生物及其共聚物。

17、根据权利要求1的电化学像素器件，其中，电致变色器件B中的电致变色材料和/或电化学晶体管器件A中的有机材料包括聚阴离子化合物。

18、根据权利要求17的电化学像素器件，其中，所述的聚阴离子化合

物是聚(苯乙烯磺酸盐)或其盐。

19、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件 A 中的固化电解质和/或电致变色器件 B 中的固化电解质包括粘结剂。

20、根据权利要求 19 的电化学像素器件，其中，所述粘结剂是胶凝剂，
5 选自明胶，明胶衍生物，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚(乙烯吡咯烷酮)，多糖类，聚丙烯酰胺，聚氨酯，聚环氧丙烷，聚环氧乙烷，聚(苯乙烯磺酸)，和聚(乙烯醇)和其盐及共聚物。

21、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，电化学晶体管器件 A 中的固化电解质和/或电致变色器件 B 中的固化电解质包括离子盐。

10 22、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，同样的固化电解质既用在电化学晶体管器件 A 中又用在电致变色器件 B 中。

23、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其布置在支承体上。

24、根据权利要求 23 的电化学像素器件，其中，所述支承体选自聚对
15 苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、纸、涂
料纸、树脂涂覆的纸、层压纸、纸板、瓦楞纸板和玻璃。

25、根据权利要求 23 或 24 的电化学像素器件，其中，所述支承体是反
射性的。

26、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，在电致变色器件 B 中，
电极和电致变色元件在共同平面中并排布置。

20 27、根据权利要求 1 的电化学像素器件，其中，在电致变色器件 B 中，
电极和电致变色元件垂直布置。

28、一种矩阵，包括多个根据权利要求 1-27 中任一项的电化学像素器
件。

25 29、根据权利要求 28 的矩阵，其中，每一个电化学像素器件有一个
电极。

30、根据权利要求 28 的矩阵，其中，每一个电化学像素器件有至少两
个门电极，且每一个电化学像素器件的一个门电极上设置有一个电阻，以减
少像素之间的串音。

31、一种像素化显示器，其包括根据权利要求 28-30 中任一项的矩阵。

30 32、一种生产根据权利要求 1 的电化学像素器件的方法，该方法包括在
支承体上沉积所述接点、电极、电化学有源元件、电致变色元件和电解质。

33、根据权利要求32的方法，其中，用印刷技术沉积所述接点、电极、电化学有源元件、电致变色元件和/或电解质。

34、根据权利要求32的方法，其中，用涂布技术沉积所述接点、电极、电化学有源元件、电致变色元件和电解质。

5 35、根据权利要求32-34中任一项的方法，在器件中，电学晶体管器件A的所述有机材料和/或电致变色器件B的所述电致变色元件包括聚合物，该方法包括通过现场聚合法将所述聚合物沉积在支承体上。

36、根据权利要求32的方法，其包括用减法对接点、电极、电学有源元件和电致变色元件中的任何一种形成图案。

10 37、根据权利要求36的方法，其中，所述的形成图案是通过化学蚀刻进行的。

38、根据权利要求36的方法，其中，所述的形成图案是通过气蚀进行的。

15 39、根据权利要求36的方法，其中，所述的形成图案是通过机械方法进行的，机械方法包括摩擦，研刻，刮擦和碾磨。

电化学像素器件

5 技术领域

本发明涉及电化学器件，特别是基于导电有机材料和电致变色(electrochemical)材料的可打印的电化学像素器件(electrochemical pixel devices)。本发明还涉及电化学像素器件的生产方法和电化学像素器件的矩阵(matrices)。

10

背景技术

既是聚合物又是分子的半导体和导体有机材料已成功地应用在很多电子器件如电化学器件中，例如在智能窗户和聚合物电池中作为动态着色剂(dynamic colorants)。涉及可逆掺杂和去掺杂的流动离子使材料在不同的氧化

15 还原态之间转换。

半导体聚合物已经用于实现场效应晶体管(FET)器件。这些器件的晶体管沟道(transistor channel)包括所述的半导体聚合物，它们的功能是基于由外加电场所导致的半导体聚合物中载荷子(charge carrier)特征的变化。在这样的晶体管中，用聚合物作为传统半导体，因为电场只是将电荷在聚合物材料内进行再次分布。这样的一种晶体管已经得以实现，其适合小型化，且可用于生产全部由聚合物材料组成的集成电路(PCT 公开文本 WO99/10939)。其中描述了一堆夹层，其具有顶门(top-gate)或底门(bottom-gate)结构。欧洲专利申请 EP1041653 中描述了一种具有类似结构的晶体管器件，也用聚合物作为

20

晶体管沟道中的半导体材料。

25 另一种基于有机材料的晶体管器件利用有机材料中的电化学氧化还原反应。这些器件包括电解质和能够在氧化和还原态之间转换的导电聚合物(conducting polymer)。其中的一个氧化态对应于材料中低的，优选是零的电导率，而其它氧化态对应于相对于第一个状态的高电导率。电化学晶体管器件已用作传感器，如用于探测溶液中的氧化剂(参见 Baughman 和 Shacklette

30

的综述, Proceedings of the Sixth Europhysics Industrial Workshop(1990), 47-61 页)。Rani 等人在 J Solid State Electrochem(1998), 第 2 卷, 99-101 页中报导

了电化学类晶体管。该现有技术中的门电极(gate electrode)结构示于该文献的图 1 中。

5 电化学材料由于电化学还原和/或氧化反应而具有变色或改变光密度的性能。电化学材料要么作为固体存在，要么在电解质溶液中作为分子、中性或离子类物质存在。这些材料已经被用于生产电致变色电池，其中，电荷的移动导致材料内颜色的变化。电致变色电池用在不同种类的电致变色器件中，这些器件主要可分为两类。这两种的不同点主要在于电致变色电池的部件的布置。

10 第一类电致变色器件利用了夹层结构，其应用领域的例子有汽车窗、建筑物的窗户、太阳镜、大广告牌、反射率可变的镜子、遮阳篷顶等。在这类电致变色器件中，电致发光材料和电解质的连续层(及其它层，如蓄离子材料(ion reservoir material)层)限定在两个电极之间，这两个电极将电致发光材料和电解质的所有层完全覆盖。对于将要应用的电致变色器件来说，至少一个所述电极必须是透明的，使光线能够穿过该器件。现有技术通过使用如掺
15 锡的氧化锡(ITO)、二氧化锡或掺氟的二氧化锡的电极材料来满足这一要求的。这些用途中使用的电致变色材料是变化的，但是一般还是基于重金属氧化物如 WO_3 或导电聚合物如聚苯胺或聚吡咯。导电的电致变色聚合物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)引起众多关注，掺入这种聚合物的夹层器件已经实现。

20 第二类电致变色器件的目的是提供一种在挠性支承体(flexible support)上实现的可电力更新(electrically updateable)的显示器，US 5754329 描述了这样的一种显示器，其中，电致变色器件的电极置于一个平面上，在同一平面上与电致变色材料层接触，以在电致变色材料和电极的界面处产生局部彩色效应(local colour effects)。US 5877888 对这种器件进行了进一步开发，其中
25 描述了一种两面显示器。但是，变色器件的元件层的布置类似于 US 5754329 中器件的布置，考虑到显示器支承体(support)一侧上的电极只与电致变色材料接触，电致变色效应的产生限定在电极区域内。这些器件中使用的电致变色材料详述于 US5812300。

30 像素显示器的有效寻址(active addressing)例如描述在 Firester AH, “Active Matrix Technology”, 第 5 章“Flat-Panel Display Technologies”, Tannas, Glenn, Doane 等人编辑, 1995(ISBN 0-8155-1387-9)中。US6157356、6023259

和 6072517 对该领域的现有技术进行了进一步发展。例如, Philips 和 Cambridge Display Technology(CDT)已经实现了有源矩阵(active matrix)驱动的 OLED 显示器(有机发光显示器)。与上述晶体管相关联同样要注意的是, 当使用聚合物材料时, 所有这些领域中使用的晶体管都用聚合物材料作为传统半导体。

上述现有技术的显示器中的像素矩阵所存在的问题包括它们难以生产且成本昂贵。具体来说还没有公开能够真正地进行大规模生产的电化学像素器件。另外, 现有技术的器件中的像素元件的实际应用受它们较高的能量消耗所制约。现有技术的器件中使用的材料还受到不环保、加工性及经济生产可能性的困扰。因此目前需要一种新的改善的像素器件, 能够加入用在显示器中的矩阵中。

发明概述

本发明的一个目的是满足这一需要, 开发电化学像素器件领域, 提供一种加工、生产、处理和其它性能都优于现有技术的器件。

本发明的另一个目的是提供一种用传统印刷法能够沉积在很多种不同的刚性或挠性基底上的电化学像素器件。

本发明的另一个目的是提供一种环境安全的电化学像素器件, 使器件及器件沉积在其上的任何支承体的处理都不会产生处理问题, 从而不会因为安全而限制该器件的应用。

本发明的另一个目的是提供一种有效寻址的矩阵显示器, 其适用性强且易于设计, 能够产生良好的图像质量。

本发明的另一个目的是利用这些导电有机材料几种不同性能的组合寻找这些材料新的可能应用的领域。

本发明的另一个目的是提供该器件的生产方法, 这些方法使用公知的传统印刷法或其它沉积技术, 这些方法成本较低, 且易于放大生产。

本发明按照独立权利要求定义的发明可以实现上述目的。本发明的具体实施方案定义在从属权利要求中。另外, 从下面的详述部分可以明白本发明的其它优点和特征。

因此, 本发明提供一种电化学像素器件, 其包括下述部件:

(A) 电化学晶体管器件, 其包括: 源极接点(source contact); 漏极接点(drain

contact); 至少一个门电极(gate electrode); 布置在源极接点和漏极接点之间且与之直接电接触的电化学有源元件(electrochemically active element), 电化学有源元件包括晶体管沟道(transistor channel), 并且是一种包括能够通过改变其氧化还原态电化学地变化其电导率的有机材料的材料; 与电化学有源元件和所述至少一个门电极直接电接触且插入二者之间的固化电解质, 以防止电化学有源元件和所述门电极之间的电子流动; 其中, 利用在所述门电极上施加的电压能够控制源极接点和漏极接点之间的电子流动, 和

(B)电致变色器件(electrochromic device), 其包括: 至少一个电致变色元件, 该元件包括(i)至少一种在至少一种氧化态下能够导电的材料和(ii)至少一种电致变色材料, 其中, 所述材料(i)和(ii)可以相同或不同; 至少一层和所述电致变色元件直接电接触的固化电解质; 和至少两个用于在其间施加电压的电极; 每一个所述电极都与选自所述电解质层和所述电致变色元件的部件直接电接触;

在该像素器件中, 电化学晶体管器件 A 的所述源极接点和漏极接点中的一个与电致变色器件 B 中的一个电极电接触。

因此, 本发明基于下述发现: 包括晶体管和彩色元件组合的所谓“智能像素”(“smart pixel”)可以用上述新部件组配。根据电化学晶体管器件 A 和电致变色器件 B 中使用的精密材料的电化学性能, 电致变色器件 B 可以和电化学晶体管器件 A 的源极接点和漏极接点中的一个连接。该电化学像素器件的优点在于: 通过控制电化学晶体管器件 A 的门电压可以调制用于使电致变色元件变色或脱色的电致变色器件 B 的外加电压。本发明的电化学像素器件的这种有益性能使其适用于建构这些像素的矩阵装配(matrix assemblies)。因此, 本发明的电化学像素器件可用于形成可以本领域公知方式有效寻址的矩阵。

25 电化学晶体管器件 A:

本发明的电化学像素器件中的电化学晶体管器件 A 的结构的优势在于: 可以实现只有几层的层状晶体管器件, 例如有一个有图案的包括有机导电材料的材料层, 该层包括源极接点、漏极接点、门电极和电化学有源元件。优选所述材料的一个连续片形成源极接点、漏极接点和电化学有源元件。也可以用和电化学有源元件直接电接触的另一种导电材料形成源极接点和漏极接点。门电极也可以是另一种导电材料。为了产生必要的电化学反应, 从

而改变有源元件中的电导率，布置固化电解质，因此使其与有源元件和门电极都直接电接触。

5 在一个优选的实施方案中，源极接点、漏极接点、门电极和电化学有源元件都分布在一个共同平面上，而且可以用常规印刷法进一步简化该器件的生产过程。因此，本发明的该实施方案的电化学器件使用侧向器件结构。固化电解质层可有利地沉积，使其覆盖，至少部分覆盖门电极和电化学有源元件。该固化电解质层可以是连续或断续的，这部分取决于要在其上实现的两

种主要晶体管结构(参见下面的部分)。

10 本发明的电化学像素器件中的电化学晶体管器件 A 可以控制源极接点和漏极接点之间的电子流动，从而能够控制通过电致变色器件 B 的电致变色元件的电流。通过改变其中的有机材料的氧化还原态可以变化电化学有源元件的晶体管沟道的电导率。这可以通过在门电极上施加电压，在电解质中产生电场实现。在电解质和电化学有源元件的接触区域中发生电化学氧化还原反应，这将改变有机材料的电导率。所述氧化还原反应的结果是使晶体管沟道中的有机材料发生变化，要么从导电状态变化到非导电状态，要么从非导电状态变化到导电状态。

15 本领域普通技术人员易于理解，与传统场效应晶体管(field effect transistor)类似，本发明的电化学像素器件中的电化学晶体管器件 A 通过使门电极和源极接点或门电极和漏极接点短路易于制成二极管器件。任何结构的这种电化学晶体管器件 A 都可以以这种方式用作二极管。

20 根据导电有机材料和电解质的确切图案，本发明的电化学像素器件中的电化学晶体管器件 A 可以是双稳态(bi-stable)或动态(dynamic)。在双稳态晶体管实施方案中，门电极的外加电压导致晶体管沟道内的电导率变化，当外电路断开，即除去外加电压时，电导率保持不变。外加电压诱发的电化学反应不可逆，因为电化学有源元件和门电极相互不是直接电接触，而是被电解质隔开。在该实施方案中，只用小的瞬时门电压就可以使晶体管沟道在非导电和导电状态之间转换。可以使双稳态晶体管在诱发的氧化还原态保持几天，在最优选和最理想的情况下可以无限期保持。

25 因此，双稳态实施方案的电化学晶体管器件 A 具有记忆功能，因为在门电极上只施加很短的电压脉冲即可使晶体管开和关。即使除去外加电压后，晶体管也能够保持在导电或非导电的氧化还原态。这种双稳态晶体管的另一

个优点是可以接近零功率操作，因为施加在门电极上的短电压脉冲不需要大于操作相应的动态器件所需要的那部分门电压。

在电化学晶体管器件 A 的动态实施方案中，当除去门电压时，材料的氧化还原态的变化自然可逆。这种可逆是通过在邻近电化学有源元件中的晶体管沟道处设置氧化还原槽容积(redox sink volume)实现的。还设置第二门电极，其布置方式使两个门电极的位置在电化学有源元件的一侧上，一个更靠近晶体管沟道，另一个更靠近氧化还原槽容积。两个门电极都通过电解质与电化学有源元件隔开。在两个门电极之间施加电压导致电化学有源元件极化，从而发生氧化还原反应，其中，晶体管沟道中的有机材料被还原，而氧化还原槽容积中的有机材料被氧化，反之亦然。因为晶体管沟道和氧化还原槽容积相互直接电接触，除去门电极将导致氧化还原反应自然逆转，因此晶体管沟道的初始电导率得以重新建立。应当强调的是，与现有技术的电化学晶体管相反，本发明该实施方案所包含的动态晶体管自然恢复到初始电导率状态，而不需要反偏压(reversing bias)。

15 电致变色器件 B:

本发明的电化学像素器件中的电致变色器件 B 包括和电解质直接电接触的电致变色元件。为了供应用于变色(coloring)、脱色电化学反应的载荷子，至少两个接有电压电源(voltage supply)的电极都和电解质或电致变色元件直接接触。电极可以用与电致变色元件同样的材料形成。电极和电致变色元件的直接接触或通过电解质的接触都可以通过侧向或垂直布置进行，这取决于本发明的电化学像素器件的设计。

在一个实施方案中，提供电化学像素器件中的电致变色器件 B，其中电极在共用平面中并排布置。这些电极然后形成电极层，这些电极层可用传统方式沉积在支承体上，可以任何所需的方式形成图案。当使用这种布置的电极时，与该电解质或电致变色元件形成的连接优选只用一层所述电解质或电致变色元件形成。或者，一个电极的位置与电致变色元件侧向关联，而第二个电极在电致变色元件下面，通过电解质与电致变色元件隔开。这种垂直设计在电化学像素器件的结构中是有利的，因为在这种布置中，除电致变色元件线路外，电致变色器件的几个元件对观察者来说都可以是隐藏的。电致变色元件在电解质和第二个电极顶部的这种布置在多个电化学像素器件的矩阵情况下是特别有利的，该矩阵形成像素显示器(pixilated display)。这种显

示器的最大部分的可见面由电致变色元件组成的这一事实产生最高的图像质量和清晰度。而且，电化学像素器件的矩阵结构用电致变色器件 B 的这种垂直布置的电极简单制成，这是因为需要设计的导线相互交叉较少。本发明的电化学像素器件的电致变色器件 B 的这方面设计将在下文详尽探讨。

5 在本发明的一些实施方案中，电致变色器件 B 中的电解质是连续层形式，产生动态器件，其中施加的电压产生颜色变化，一旦除去电压又恢复原来的颜色。在本发明的其它实施方案提供的电致变色器件中，电解质在电极之间形成图案。从而阻断离子在该器件内的传导，使得在该器件的电化学电
10 池上施加的电压导致氧化还原反应，除去电压时该反应不可逆。因此，利用这些实施方案的器件的类似储存器的性能可能实现状态间的双稳态切换 (bi-stable switching)。

 在本发明的一些实施方案提供的电致变色器件中，包括至少一种其它的电致变色材料来补充在电致变色元件中所述的电致变色材料。这有可能实现具有不止一种颜色的器件，例如在器件的不同位置处同时发生产生颜色的氧化
15 反应和产生颜色的还原反应。作为更进一步的例子，可以设计只施加不同的电压就能在相同的位置产生不同颜色的氧化还原反应。在固化电解质或电致变色元件内还设置电致变色材料，该电致变色元件例如还包括电致变色氧化还原对。

 本发明的电化学像素器件内的电致变色器件 B 的实施方案也可以包括
20 其自身不产生电致变色效应的氧化还原活性材料。该材料可以实现下面两个作用中的一个或全部：(i) 在一些电致变色器件 B 的布置中，整个容量的电致变色元件的电致变色材料在没有互补的氧化还原反应的条件下不能完全氧化或还原；而是，只有部分材料会分别氧化或还原。因此，添加进一步的氧化还原活性材料可能完全氧化或还原电致变色材料。(ii) 电致变色材料可以对
25 太高外加电压下发生的过氧化反应(over-oxidation)敏感，毁坏电致变色材料，使其失效。该器件中包括的其它氧化还原活性材料可以通过限制电致变色元件中的电极化，使其值低于阈值，以保护电致变色材料免遭过氧化。在该阈值下，保护性的其它氧化还原活性材料相反被氧化，保护该电致变色材料免遭极化，否则将毁坏该电致变色材料。根据上面所述，本领域普通技术人员
30 易于理解的是，合适选择的具有电致变色效果的氧化还原活性材料可以具有提供互补的产生颜色的反应的功能，同时具有阻止过氧化和能够使最初的电

致变色材料发生完全还原/氧化的任一个有益效果或两个效果。

在本发明的电学像素器件中的电致变色器件 B 的一些实施方案中，在电致变色器件中的动态或不同变色效果可以通过使用具有不同离子电导率的不同的固化电解质的组合来产生。部分电致变色元件或多个电致变色元件的某些还可以和该不同的电解质直接电接触。和具有较高离子电导率的电解质接触的电致变色区域变色或脱色快于和具有较低离子电导率的电解质接触的电致变色区域，这一点有可能使具有不同变色和脱色速度的图像元件进行不同的组合。

如上所述，在本发明优选的实施方案中，电学晶体管器件 A 的源极接点和漏极接点，电学有源元件和门电极都用相同的材料制成。合适地，如果该材料具有电致变色性能，该材料也适用于制成电致变色器件 B 的电致变色元件，并且，甚至更优选的是，也用于制成电致变色器件电极。合适地，鉴于所述材料的各种理想属性，为不同元件选择的常见材料是其在至少一个氧化态下导电的电致变色聚合物。合适的这些聚合物列举在下面的“材料”部分。

为了成功操作电学器件，电学晶体管器件 A 和电致变色器件 B 都包括固化电解质。在 A 中，电解质可能发生改变晶体管沟道中的电导率的电化学反应，在 B 中，可能发生导致电致变色元件中的颜色变化的电化学反应。在 A 和 B 中的固化电解质可以相同或不同，如下面“材料”部分所定义。鉴于可加工性和易于设计性，在 A 和 B 中的固化电解质优选是相同的。

本发明另一方面提供如上所述的电学像素器件的矩阵。该电学像素器件的有利加工特性使其适合于并入包括多个简单或等同的像素器件的矩阵中，以便形成有效寻址的像素矩阵。对并入有效寻址矩阵的显示器领域的技术人员公知的是，该像素矩阵有可能通过连接到像素的晶体管控制电流流到该像素的变色元件。如果符合本发明这方面的矩阵由例如三行和三列的本申请所述的新电学像素器件组成，则会有其颜色可以单独变化的九种电致变色器件 B。也会有九种电学晶体管器件 A 以控制电流。一行或一列矩阵可以在某个时期更新。换句话说，例如两个最低行的所有晶体管设定到“关”状态，因此是非导电状态。在最上面一行的晶体管设定到导电或“开”状态，使得在该行的所有电致变色器件的颜色可以独立变化。完成第一行显示器的过程后，第一和第三行的晶体管将会设定到其“关”的状态，同时第二行的晶

晶体管设定到其“开”的状态使得第二行的显示器可以独立更新。在该行更新后通过将一行晶体管设定到“关”的状态，载入所述电致变色元件中的电荷将会在那里被俘获，反过来，这意味着某个电致变色元件可以在其变化后的颜色状态下保持一段时间。总之，晶体管有可能控制施加于电致变色元件上的电流，从而也能够切换各个显示器元件(display cell)的选择。本领域普通技术人员根据本发明创造了一种具有任何数量的像素而不需要过分的实验，使用本申请方法的电化学像素器件的矩阵。具有可替换的矩阵设计和用于这些矩阵上的电化学像素器件的变型的具体实施方案将在下面详述。特别是，在形成部分该矩阵的像素中的电化学晶体管器件 A 可以具有一个或两个为该晶体管沟道提供门电压的电极。在不同的情况下，得到不同的特性，这一点将在下面详述。简而言之，为更好控制矩阵系统中的电流，一般提供具有两个门电极的设计。可是，仅有一个门电极的设计防止一行中所有像素的第二个门电极间的串线(cross-talk)，串线在两个门电极设计中可能会作为缺点而发生。一个门电极设计也有利于导体的较少交叉。在一行中门电极间的串线问题可以通过提供电阻来解决，电阻防止了电流从某个像素扩散到同一行中的其它像素。

在另一方面，本发明也延伸到一种包括这种电化学像素器件矩阵的像素化的显示器。

本发明的电化学像素器件的优点在于：其容易在支承体例如聚合物膜或纸上实现。因此，不同的元件可以利用传统的印刷技术例如丝网印刷，胶印，喷墨印刷和苯胺(flexographic)印刷术，或例如描述在“Modern Coating and Drying Technology”(1992)，由 E D Cohen 和 E B Gutoff 编辑，VCH Publishers Inc, New York, NY, USA 中的涂覆方法例如刮涂法，刮刀涂布，挤压涂布和幕涂沉积在支承体上。在本发明的使用聚合物作为电化学晶体管器 A 中的有机材料或电致变色器件 B 中的电致变色材料的那些实施方案中(见下面的材料说明)，该材料也可以通过利用例如电聚合，UV-聚合，热聚合和化学聚合等方法的现场聚合法进行沉积。作为这些用于形成这些元件图案的加法技术(additive techniques)的替代方案，也可以使用减法技术，例如通过化学或气体蚀刻，借助机械方式例如摩擦(scratching)，斫刻(scoring)，刮擦(scraping)或碾磨(milling)或借助任何本领域已知的其它减法方法(subtractive methods)局部破坏材料。本发明又一方面提供用本申请描述的材料制备电化学像素器

件的这些方法。

根据本发明的一个优选实施方案，为保护该器件，部分或全部封装该电
化学像素器件。这种封装能够保持如固化电解质发挥功能所需要的任何溶
剂，并且能够防止氧气干扰该器件中的电化学反应。通过液相法实现该封装。
5 因此，使用例如喷涂，浸涂或任何传统的上面列出的印刷方法将液相聚合物
或有机单体沉积在该器件上。沉积后，例如借助紫外或红外辐射、溶剂蒸发、
冷却或通过使用其中组分在沉积前直接混合的两组分体系如环氧胶(epoxy
glue)的方法使该封装剂硬化。或者，通过将固体膜层压到该电学像素器件
上实现封装。在本发明的优选实施方案中，其中电学像素器件的元件布置
10 在支承体上，该支承体具有底部封装剂的功能。在这种情况下，封装能够更
方便地进行，因为只有片的顶部需要用液相封装剂覆盖或用固体膜层压。

从下面的附图和其具体实施方案的详细描述来看，本发明的其它目的和
目标是显而易见的。这些说明和附图旨在作为对所要求保护的发明的举例说
明，而不是以任何方式限制发明。

15

附图说明

图 1 示出根据本发明的电学像素器件的一个实施方案的元件的俯视图。

图 2 是示出如图 1 所示的像素变色(coloring)过程中的电流图， $V_{ds} = 2V$ ，
20 $V_g = 0V$ 。

图 3 是示出如图 1 所示的像素脱色(decolouring)过程中的电流图，A:
 $V_g = 1.4V$ ，B: $V_g = 0V$ 。

图 4 是示出如图 1 所示的像素脱色过程中的电流图，在最初 50 秒内，
 $V_g = 1.4V$ ，随后 $V_g = 0V$ 。

25 图 5 是类似图 1 所示的电学像素器件的 5×1 矩阵俯视图。

图 6 是类似图 1 所示的电学像素器件的 5×5 矩阵俯视图。

图 7 示出根据本发明另一实施方案的电学像素器件的 3×3 矩阵俯视图。

图 8A-8D 示出根据本发明的另一实施方案，具有垂直三层设计的电学
30 像素器件的 3×3 矩阵的另一设计。图 8A 是只有底层的俯视图。图 8B 是只
有中层的俯视图。图 8C 是只有顶层的俯视图。图 8D 是其侧面的横截面，

示出图 8A-8C 的三层叠在一起形成电化学像素器件矩阵。

优选实施方案的说明

定义:

源极接点: 提供载荷子到晶体管沟道的电接触(electrical contact)。

5 漏极接点: 接收来自晶体管的载荷子的电接触。

门电极: 表面区域的任何部分和固化电解质直接电接触, 从而和电化学有源元件离子接触的电接触。

10 电化学有源元件: 本发明的“电化学有源元件”是一种包括有机材料的片材, 有机材料的电导率能够通过所述有机材料的氧化还原态的变化而发生电化学改变。电化学有源元件通过一种固化电解质和至少一个门电极离子接触。该电化学有源元件还可以和各个源极接点和漏极接点或和该两者结合成为整体, 该源极接点和漏极接点由相同或不同的材料组成。在本发明的电化学像素器件中的电化学晶体管器件 A 中的电化学有源元件包括晶体管沟道。

15 晶体管沟道: 电化学有源元件的“晶体管沟道”建立了源极接点和漏极接点之间的电接触。

20 氧化还原槽容积: 在电化学晶体管 A 的某些实施方案中, 电化学有源元件还包括“氧化还原槽容积”。这是靠近且和晶体管沟道直接电接触的一部分电化学有源元件, 其提供或接收流向或来自晶体管沟道的电子。因此, 在晶体管沟道内的任何氧化还原反应通过该氧化还原槽容积内的对抗反应(opposing reactions)补充。

25 氧化还原态: 当提及电化学有源元件和电致变色元件的“氧化还原态”的变化时, 其旨在包括该元件中的材料既发生氧化又发生还原的情况, 以及电荷在该元件内重新分配的情况, 使得一个端部(end)被还原而另一个端部被氧化。在后者的情况下, 该元件整体保持其总的氧化还原态, 而且根据本申请使用的定义, 由于载荷子的内部重新分配, 其氧化还原态从不发生变化。

30 电致变色元件: 在本发明器件中的“电致变色元件”是一种连续几何体, 其能形成不同的形状, 其由一种材料组成或由几种材料组合组成。该材料可以是有机或无机的, 分子的或聚合的。该电致变色元件, 无论其是由一种材料组成还是由一种以上的材料组合而成, 其具有下面性能的组合: 至少一种材料在至少一个氧化态下是导电的, 和至少一种材料是电致变色的, 即由于该材料内的电化学氧化还原反应而呈现出颜色变化。

固化电解质：对本发明来说，“固化电解质”是一种在其使用温度下足够坚硬，其本体(bulk)内的粒子/碎片基本上借助该电解质的高粘度/硬度固定并且不流动或泄漏的电解质。在优选的情况下，该电解质具有适当的流变性质使得这种材料容易以整片或一种方式例如用传统的印刷方法涂布在支承体上。沉积后，该电解质制剂在溶剂蒸发时会固化，或由于添加的化学试剂或物理效应例如紫外，红外照射或微波辐射，冷却或任何其它方法而发生化学交联反应。固化电解质优选包括含水或含有机溶剂的凝胶，例如明胶或聚合物胶。但是也可以考虑固体聚合电解质，这些电解质也在本发明的保护范围内。而且，该定义也包括液体电解质溶液，该电解质溶液浸入或以其它任何方式被适当的基质材料例如纸、织物或多孔聚合物所支承(hosted)。在本发明的一些实施方案中，该材料事实上是其上布置有电化学像素器件的支承体，使得该支承体形成该器件的整体操作部分。

电极：本发明器件中的“电极”是由导电材料组成的结构。该电极用于在电解质上施加外加电压，从而在固化电解质内的电场保持足够长的一段时期以便发生需要的电化学反应。

直接接触：能够通过界面交换电荷用的两相(例如电极和电解质)间的直接物理接触(共同界面)。通过界面的电荷交换可以包括导电相间的电子迁移，离子导电相间的离子迁移，或电子电流和离子电流间的转化，该电子电流和离子电流的转化通过例如电极和电解质、电解质和电致变色元件，或电解质和电学有源元件之间的界面处的电学方式，或通过由于该界面处的亥姆霍兹(Helmholtz)层的充电而发生的电容性电流(capacitive currents)进行。

颜色变化：当提及“颜色变化”时，这也意味着包括光密度或反射系数的变化，因此“颜色变化”例如考虑到从蓝色向红色、蓝色向无色、深绿色向浅绿色、灰色向白色或深灰色向浅灰色等的变化。

25 材料

优选的是，电学晶体管器件 A 和电致变色器件 B 中的一个或两个中的固化电解质包括粘结剂。优选该粘结剂具有凝胶性能。该粘结剂优选选自明胶、明胶衍生物、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚(乙烯吡咯烷酮)、多糖类、聚丙烯酰胺、聚氨酯、聚环氧丙烷、聚环氧乙烷、聚(苯乙烯磺酸)和聚(乙烯醇)和其盐及共聚物；并且可以任选地进行交联。该固化电解质优选还包括离子盐，如果使用的粘结剂是明胶，优选包括硫酸镁。该固化电解质优选还

含有吸湿盐例如氯化镁，以维持其中的水含量。

用于本发明的电化像素器件中的电化晶体管器件 A 中的有机材料优选包括在至少一个氧化态下导电的一种聚合物，还任选包括聚阴离子聚合物。还可以考虑包括一种以上聚合物材料的组合例如共混聚合物的有机材料，和几层聚合物材料，其中不同层由相同的聚合物或不同的聚合物组成。

5 用于本发明的电化晶体管器件的导电聚合物优选选自聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚异硫茛、聚苯乙烯(polyphenylene vinylenes)和其共聚物，例如描述在下述文献中的聚合物：J C Gustafsson 等人在 *Solid State Ionics*, 69, 145-152(1994); *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Ch 10.8, Ed D Fichou,

10 *Wiley-VCH, Weinheim*(1999); P Schottland 等人在 *Macromolecules*, 33, 7051-7061(2000); *Technology Map Conductive Polymers*, SRI Consulting (1999); M Onoda 在 *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 338-341 (1994); M Chandrasekar 在 *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, a Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1999); 和 A J Epstein

15 等人在 *Macromol Chem, Macromol Symp*, 51, 217-234(1991)。在特别优选的实施方案中，有机材料是 3,4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物，其中所述的两个烷氧基可以相同或不同或一起表示任选取代的氧-亚烷基-氧桥。在最优选的实施方案中，该聚合物是选自下述物质的 3,4-二烷氧基噻吩聚合物或共聚物：聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)，聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚

20 乙基二氧噻吩)，聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)，聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)衍生物，聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)，聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)衍生物及其共聚物。聚阴离子(polyanion)化合物优选是聚(苯乙烯磺酸盐)。

在优选的实施方案中，用于本发明的电化像素器件中的电致变色器件

25 B 中的电致变色元件包括用作电致变色材料的一种在至少一个氧化态下导电的电致变色聚合物，还任选包括聚阴离子化合物。用于本发明的电致变色器件的电致变色元件中的电致变色聚合物优选选自电致变色聚噻吩，电致变色聚吡咯，电致变色聚苯胺，电致变色聚异硫茛，电致变色聚苯乙烯和其共聚物，例如由 J C Gustafsson 等人在 *Solid State Ionics*, 69,145-152(1994);

30 *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Ch 10.8, Ed D Fichou, *Wiley-VCH, Weinheim* (1999); P Schottland 等人在 *Macromolecules*, 33, 7051-7061 (2000);

Technology Map Conductive Polymers, SRI Consulting (1999); M Onoda 在 Journal of the Electrochemical Society, 141, 338-341 (1994); M Chandrasekar 在 Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, a Practical Approach, Kluwer Academic Publishers, Boston (1999); 和 A J Epstein 等人在 Macromol Chem, Macromol Symp, 51, 217-234(1991)中描述的那些聚合物。在优选的实施方案中, 该电致变色聚合物是 3,4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物, 其中所述的两个烷氧基可以相同或不同或一起表示任选取代的氧-亚烷基-氧桥。在最优选的实施方案中, 该电致变色聚合物是选自下面的 3,4-二烷氧基噻吩聚合物或共聚物: 聚(3,4-亚甲基二氧噻吩), 聚(3,4-亚甲基二氧噻吩)衍生物, 聚(3,4-亚乙基二氧噻吩), 聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)衍生物, 聚(3,4-亚丙基二氧噻吩), 聚(3,4-亚丙基二氧噻吩)衍生物, 聚(3,4-亚丁基二氧噻吩), 聚(3,4-亚丁基二氧噻吩)衍生物, 和其共聚物。聚阴离子聚合物优选是聚(苯乙烯磺酸盐)。本领域普通技术人员易于理解的是, 在本发明的另一实施方案中, 该电致变色材料包括任何非聚合物材料, 不同非聚合物材料的组合以及聚合物材料和非聚合物材料的组合, 其在至少一个氧化态下具有导电性以及电致变色性能。还可以考虑包括一种以上聚合物材料的组合例如共混聚合物或几层电致变色材料的电致变色元件, 其中不同层由相同的材料或不同的材料组成, 例如每层由两种不同电致变色聚合物组成。

例如, 可以使用导电材料和电致变色材料的复合材料; 例如导电粒子如氧化锡, ITO 或 ATO 粒子和聚合物或非聚合物电致变色材料如聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩, 氧化镍, 聚乙烯二茂铁(polyvinylferrocene), polyviologen, 氧化钨, 氧化铋, 氧化钼和普鲁士蓝(亚铁氰化铁)。作为用于本发明器件的电致变色元件的非限定性例子, 可以提及: 一片既导电又电致变色的 PEDOT-PSS; 一片具有 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 的 PEDOT-PSS, PEDOT-PSS 既导电又电致变色并且 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 是附加的电致变色组分(见下文); 由绝缘聚合物基质中的导电 ITO 粒子连续网络组成的片, 该片和电致变色 WO_3 涂层直接电接触; 由绝缘聚合物基质中的导电 ITO 粒子连续网络组成的片, 该片和溶解在电解质中的电致变色组分接触。

本发明的一些实施方案还包括用于实现具有一种以上颜色的像素器件的电致变色材料。在该电致变色器件 B 的电致变色元件或固化电解质内还可以设置这种进一步的电致变色材料, 例如还包括电致变色氧化还原体系, 如

一方面无色的 Fe^{2+} 和 SCN^- 的氧化还原对，另一方面是红色的 Fe^{3+} (SCN^-)(H_2O)₅ 配合物。作为非限定性的例子，这些材料可以选自不同的吩嗪例如 DMPA-5,10-二氢-5,10-二甲基吩嗪, DEPA-5,10-二氢-5,10-二乙基吩嗪和 DOPA-5,10-二氢-5,10-二辛基吩嗪, 选自 TMPD-N,N,N',N'-四甲基苯二胺, 5 TMBZ-N,N,N',N'-四甲基联苯胺, TTF-四硫富瓦烯, 菲咯啉-铁配合物, 罌红 A, 二苯胺, 对乙氧基柯衣定(p-ethoxychrysoidine), 亚甲基蓝, 不同的靛蓝和酚藏红以及其混合物。

如上所述, 本发明的电化像素器件中的电致变色器件 B 可以包括氧化还原活性材料, 其原因不同于附加染色效应。这种氧化还原活性材料与上文 10 刚列举的其它电致变色材料中的任何一种可以相同或不同。因此, 可以使用任何合适的抗氧化剂或抗还原剂, 例如: 有机物质, 如维生素 C、醇、多元醇(如甘油)或糖、在合适时以高 pH 值存在的醇、多元醇或糖、共轭聚合物、低聚物和单一分子; 无机物质, 如包括可被氧化的物质(如: Fe^{2+} 至 Fe^{3+} 、 Sn^{2+} 至 Sn^{4+})的盐、金属簇(如: Cu 簇或 Fe 簇)、或包括可被还原的物质(如: Fe^{3+} 15 至 Fe^{2+} 、 Sn^{4+} 至 Sn^{2+})的盐; 金属有机络合物, 如二茂铁、酞菁染料、金属卟啉(metallo-prophyrines)。

在本发明的电化像素器件中, 优选的是, 电化像素晶体管器件 A 中的有机材料是聚合物且电致变色器件 B 中的电致变色材料包含电致变色聚合物。在最优选的情况下, 电致变色器件 B 中的电致变色聚合物与电化像素晶体管 20 器件 A 中的聚合物是相同的材料。

在本发明的电化像素器件的一些实施方案中, 支承体优选选自聚对苯二甲酸乙二酯; 聚萘二甲酸乙二酯; 聚乙烯; 聚丙烯; 纸; 涂料纸, 如涂覆有树脂、聚乙烯或聚丙烯的纸; 层压纸(paper laminates); 纸板; 瓦楞纸板; 玻璃和聚碳酸酯。支承体还优选是反射性的。

25 电化像素器件的实施方案

图 1 示意性地示出本发明典型的电化像素器件。电化像素器件 1 通过将适当的材料(如上所述)形成图案而建成, 其包括电化像素晶体管器件(2-5、10-11)和电致变色器件(6-9)。电化像素晶体管器件包括源极接点 2 和漏极接点 3。分布在源极接点 2 和漏极接点 3 之间且与之直接电接触的是电化有源 30 元件 4, 其导电率通过施加在正门电极 5 上的门电压而改变。电化有源元件 4 和部分正门电极 5 被固化电解质层覆盖。在该实施方案中, 源极接点 2、

漏极接点 3 和电学有源元件 4 均由一个连续片材形成。该片材与门电极 5 之间隔有窄间隙,因此,电学有源元件 4 和门电极 5 之间没有直接电接触。

电致变色器件包括电致变色元件 6 和两个电极 7、8。固化电解质层 9 覆盖电致变色元件 6 和第一电极 7。第一电极 7 和电致变色元件 6 之间没有直接电接触,而电致变色元件 6 和第二电极 8 之间直接电接触。电致变色器件的第一电极 7 与电学晶体管器件的源极接点 2 直接电接触或者相重合。

在电学像素器件 1 发挥功能时,通过在漏极接点 3 和电极 8 之间施加对应于漏极-源极电压 V_{ds} 的电压而为电致变色元件 6 供应变色电流(coloring current)或脱色电流(decolouring current)。实际供应给电致变色元件 6 的电流受到电学有源元件 4 中的导电率的控制。这种导电率反过来受到正门电极 5 处的门电压 V_g 的控制。在某些实施方案中,门电压 V_g 可以施加在正门电极(positive gate electrode)5 和第二负门电极(negative gate electrode)11 之间,负门电极 11 与电学有源元件 4 可以直接电接触或不直接电接触。一种替代方案是,门电压施加在正门电极 5 和源极接点 2 或漏极接点 3 之间。

在使用本发明的该实施方案的电学像素器件的实验中,用下述方法生产该器件:使用的原料是 Orgacon™ 箔片,该箔片可从 Agfa 商购,其包括导电且电致变色的聚合物 PEDOT-PSS(掺杂有聚(苯乙烯磺酸盐)的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩))。用装备有手术刀的绘图工具对 PEDOT-PSS 基底刻划图案。使用的电解质是购自 Apoteksbolaget, Sweden 的 Blagel™。用丝网印刷法涂布凝胶,用厚度为 $45\mu\text{m}$ 的带有图案的乙烯基箔片(vinyl foil)作为模板(template)。也可以用在其中的 10%的羟乙基纤维素作为电解质凝胶。

PEDOT-PSS 是在其天然的部分氧化态下具有非常轻的淡蓝色且具有良好的导电性的材料。当 PEDOT-PSS 还原时,其导电性大大降低,该材料变成深蓝色。在这种 PEDOT-PSS 像素器件作为刚才所述的具有图 1 所示结构的器件中,电致变色器件 B 一般由 1.5-2V 的 V_{ds} 电压驱动,显示面积在 $1\text{-}2\text{cm}^2$ 之间变化。这种情况下的电致变色元件 6 被还原后变成深蓝色。还存在有被氧化的电极 7,否则电致变色元件可能被过氧化所破坏。这种反电极并不总是有用,因为它减小了有效显示面积,但是已经设计了一种用垂直结构代替图 1 所示的侧向结构的方法解决这一问题(参见下文对图 8A-8D 的说明)。

在使用 PEDOT-PSS 像素的实验中,开始时通过电致变色器件的电流约为 $200\text{-}300\mu\text{A}$, V_{ds} 是 2V,电致变色元件的面积是 $1\text{-}2\text{cm}^2$ 。大约 10 秒后,

该器件充分转换和饱和。在这种饱和状态下流过电致变色器件的电流约为 $50\mu\text{A}$ 。即使在 PEDOT-PSS 的还原、非导电状态下还具有该电流值的原因是显示器元件的泄漏。

在这些实验中，电化学晶体管器件由 0-1.5V 的门电压驱动。门电压为 5 0V 时，电化学有源元件充分导电，在 1.5V 时，处于“关”的状态。在 0.3-0.4V 时，从蓝色外观可以明显看出：晶体管沟道正在被还原，这对应于电阻增加。晶体管沟道内的电阻在其导电状态下约为 $10\text{k}\Omega$ ，这对应于 2V 时 $200\mu\text{A}$ 的电流。在切断状态下，在约 1.5V 的门电压时，电阻大大增加。电流值达到约 200nA ，对应于 $10\text{M}\Omega$ 的电阻。因此，在这种情况下，电化学像素器件的 10 电化学晶体管器件部分的开/关比是 1000。另外，使用替代方法制成的部件时，达到的极端开/关比是 10^5 。

这种电化学像素器件的一些工作性能如下：

-晶体管沟道在 0V 的门电压 V_g 时导电，在 1V 的门电压 V_g 时基本上不导电。

15 -如果已经还原，即深蓝色时，电致变色元件在 V_{ds} 是 0V 时脱色，否则什么也不会发生。在 V_{ds} 是 2V 时，发生电化学反应，电致变色元件变成其还原的深蓝色状态，只要施加有电压，就能够保持在该状态。

施加在像素上的四种可能的电压组合的效应：

20 $V_g=0\text{V}$ ， $V_{ds}=0\text{V}$ ；什么也没有发生，或者，如果从开始上已被还原，则像素脱色。

$V_g=0\text{V}$ ， $V_{ds}=2\text{V}$ ；像素变色，然后保持这一状态。

$V_g=1\text{V}$ ， $V_{ds}=0\text{V}$ ；晶体管沟道成为非导电的。如果像素已经还原，则沟道内增加的阻抗使电荷保持在像素区域内。

$V_g=1\text{V}$ ， $V_{ds}=2\text{V}$ ；什么也没有发生。

25 图 2-4 是在具有图 1 所示设计的 PEDOT-PSS 像素器件上进行的测试结果的座标图。图 2 示出用 2V 的 V_{ds} 使电致变色器件变色的过程。晶体管沟道处于“开”的状态，即 $V_g=0\text{V}$ 。开始时通过沟道的电流约为 $150\mu\text{A}$ ，然后由于显示器元件中的电致变色元件还原至不导电状态而下降。在这种测试中，电致变色元件面积是 64mm^2 ，反电极面积是 90mm^2 。约 5 秒后，像素完全转 30 换。

图 3 是示出在两种不同情况下像素脱色的座标图。上面的曲线 A 对应于

V_g 为 1.4V, 即晶体管沟道关闭时来自电致变色元件的电流。下面的曲线 B 示出 V_g 为 0V, 即晶体管沟道开放时来自电致变色元件的电流。

图 4 是示出在不同 V_g 值时一个像素脱色的座标图。在头 50 秒晶体管沟道关闭($V_g=1.4V$), 在后 10 秒是开放的($V_g=0V$)。在晶体管沟道关闭的情况下脱色 50 秒后, 从图 4 可以清楚地看出: 在电致变色元件中仍有大量电荷。当晶体管沟道开放, 即门电压设置为 0V 时, 出现脱色电流峰。这个峰的大小约为 $20\mu A$, 这可以与沟道关闭时几百 nA 的漏电流相比。

电化学像素器件的侧向矩阵

使用与上一部分中所述实施方案的电化学像素器件中相同的材料已经实现了电化学像素器件的几种不同的矩阵。

图 5 所示的是一列 5 个像素或 5×1 矩阵。使用图 1 中的标号, 5 个像素中的每一个像素的漏极接点 3 都与同时为所有像素供应 V_{ds} 的导体连接。相反, 门电极 5 和 11 的布置是使各个门电压独立地施加到每一个像素上。

图 6 示出电化学像素器件的更复杂、也更有用的矩阵。这里, 在 5×5 矩阵中组合了 5 列 5 像素。与行和列的接点能够同时为一列施加变色或脱色 V_{ds} , 而晶体管的门电极连接在一起, 从而能够将独立于其它行晶体管的一行中的所有晶体管设置为“开”或“关”。

为了简化设计, 为了减少为各个电极供应电流的导体和接点之间的交叉数, 用电化学像素器件的一个变体形成 3×3 矩阵, 该矩阵如图 7 所示。在该变体中, 不使用负门电极 11, 这意味着少使用一个导体。另外, 在使用两个门电极的器件的矩阵中, 可能出现通过连接负门电极的导体在像素间产生串音的问题。每一个像素器件只使用一个门电极是解决这一问题的一种方法。另一种替代性的方法是在每一个负电极 11 上设置一个电阻(这将在下面的垂直矩阵设计中说明)。

25 电化学像素器件的垂直矩阵

现在参考图 8A-8D, 图中示出垂直设计的同样电化学像素器件的 3×3 矩阵。该矩阵由三个不同的层形成, 这些层夹层结构一起形成电化学像素器件组(ensemble)。图 8A 中所示的底层 I 包括每一个晶体管器件的电化学有源元件 4。该层中还有正门电极(5)和负门电极(11)及与每一行门电极连接的导体。为了减少串音, 负门电极 11 上都设置有电阻, 电阻在图中表示为中断每一个负门电极 11 的线段。该层中还存在着有电化学晶体管器件的源极接点 2 和

漏极接点 3 及电致变色器件的一个电极 7。

图 8B 示出中间层 II 或间隔层。该层包括在电致变色器件中发生电化学反应所必需的固化电解质元件。因此提供了用于电致变色器件 B 的电解质 9，使得当这些层结合在一起时，电解质 9 与底层 I 的电极 7 及顶层 III 的电致变色元件 6 接触。同样提供了用于电致变色器件 A 的电解质 10，使得当这些层结合在一起时，电解质 10 与底层的电致变色元件 4 和门电极 5 接触。中间层 II 还包括通道(vias)12，通道 12 由导电材料形成，用于介导从下层的顶层 III 向底层 I 的漏极接点 3 输送电荷。

图 8C 示出顶层 III。在该层中，导体 13 通过中间层的通道 12 为顶层供应 V_{ds} 。底层也包括垂直电致变色器件的电致变色元件 6。在这个特殊的实施方案中，一列中所有像素的电致变色元件 6 是由同一片电致变色且导电的材料形成，为该列中的电致变色器件供应 V_{ds} 的电极 8 可以被认为是该片中不与下面的凝胶电解质接触的那些部分。这种布置可以以类似于图 1 所示的单一侧向电致变色器件的操作方式为漏极接点 3 和电极 8 供应 V_{ds} 。顶层 III 还包括区域 14，该区域 14 不导电或被隔离，与上述层中的电致变色器件电解质 10 接触，用于防止从电致变色器件 4 中泄漏电流。

图 8D 是三个层结合在一起时的草图，该图的主要目的是演示通道 12，通道 12 为层 I 和 III 的部件间建立了电接触。

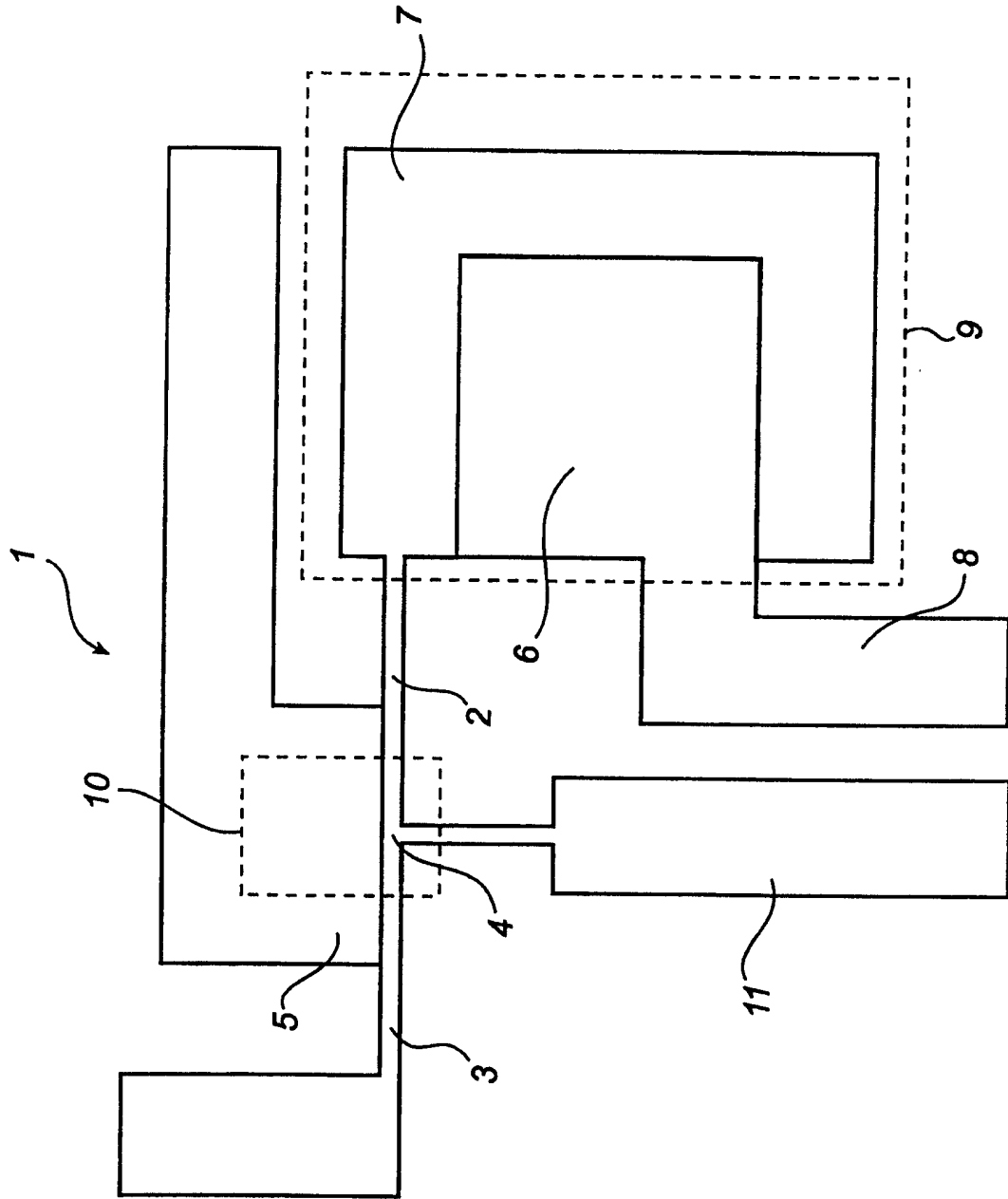


图 1

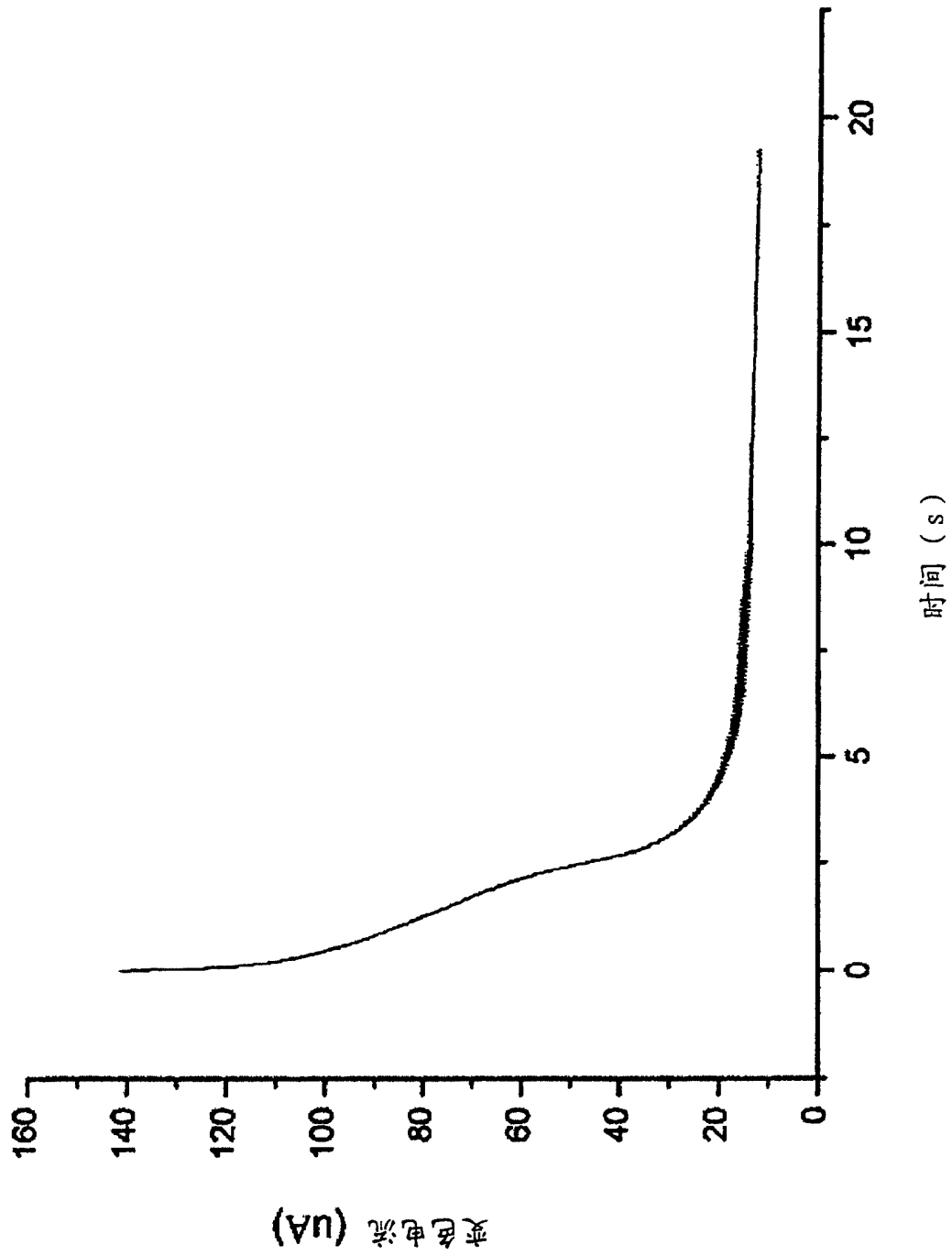


图 2

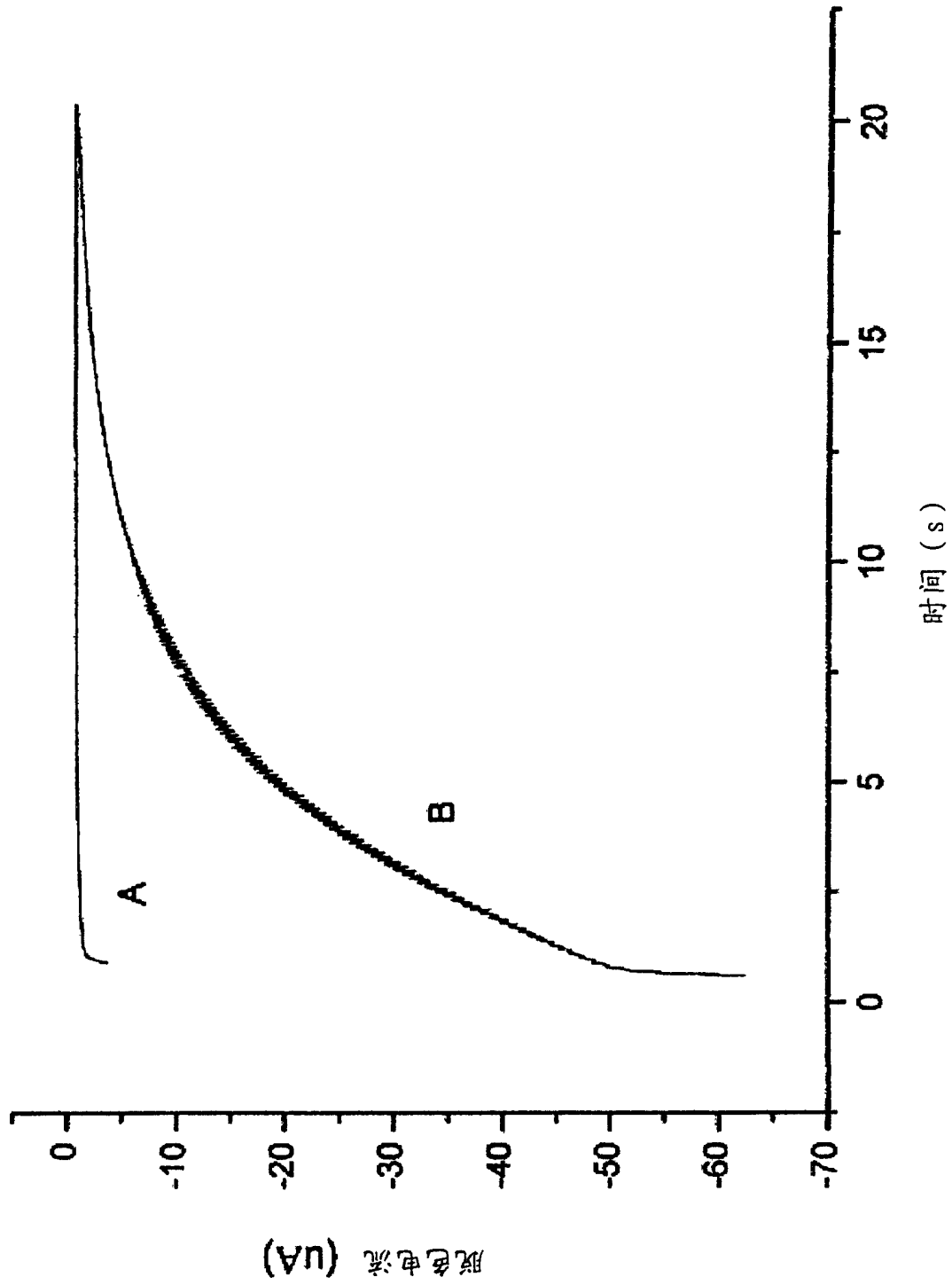


图 3

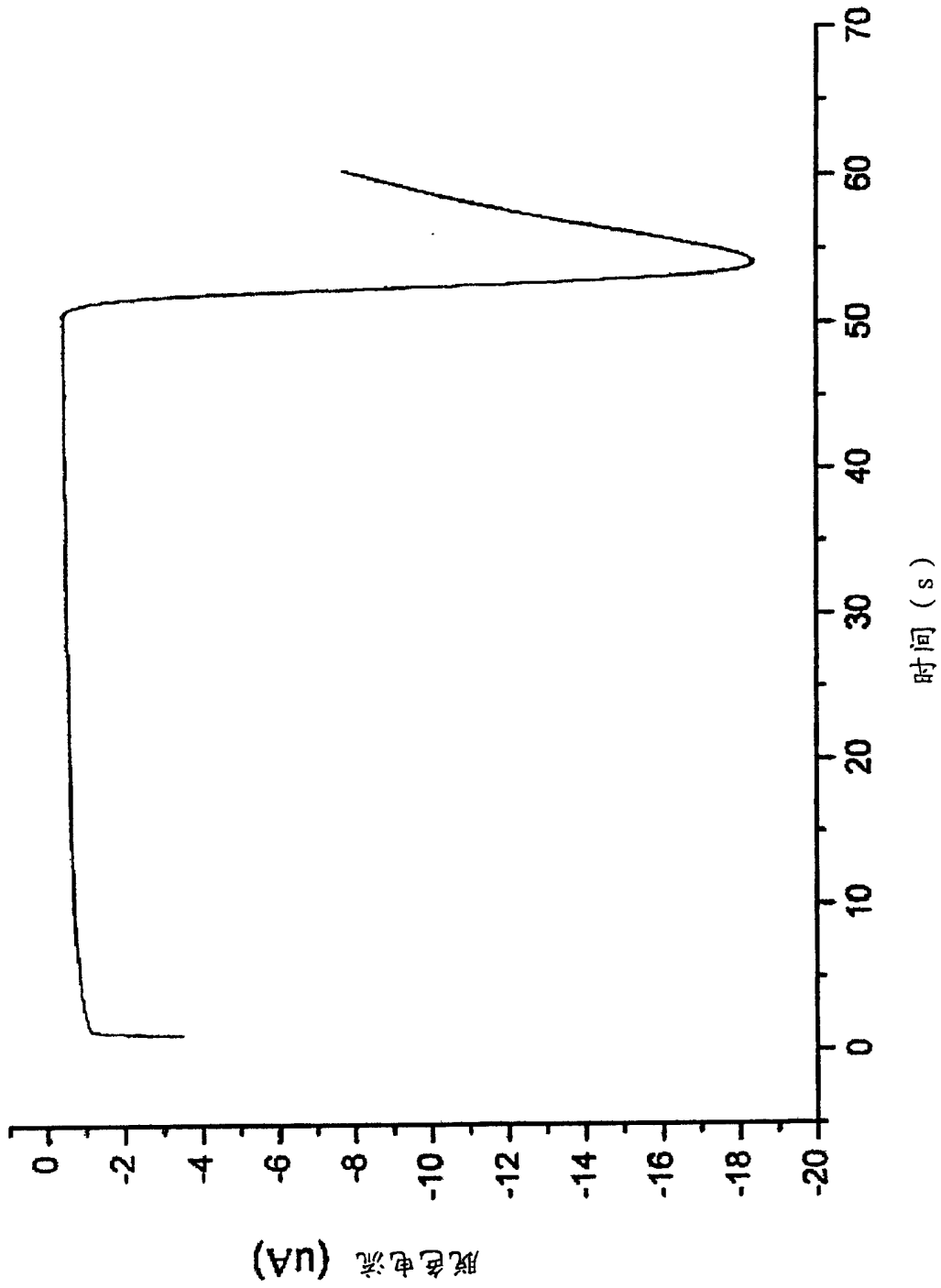


图 4

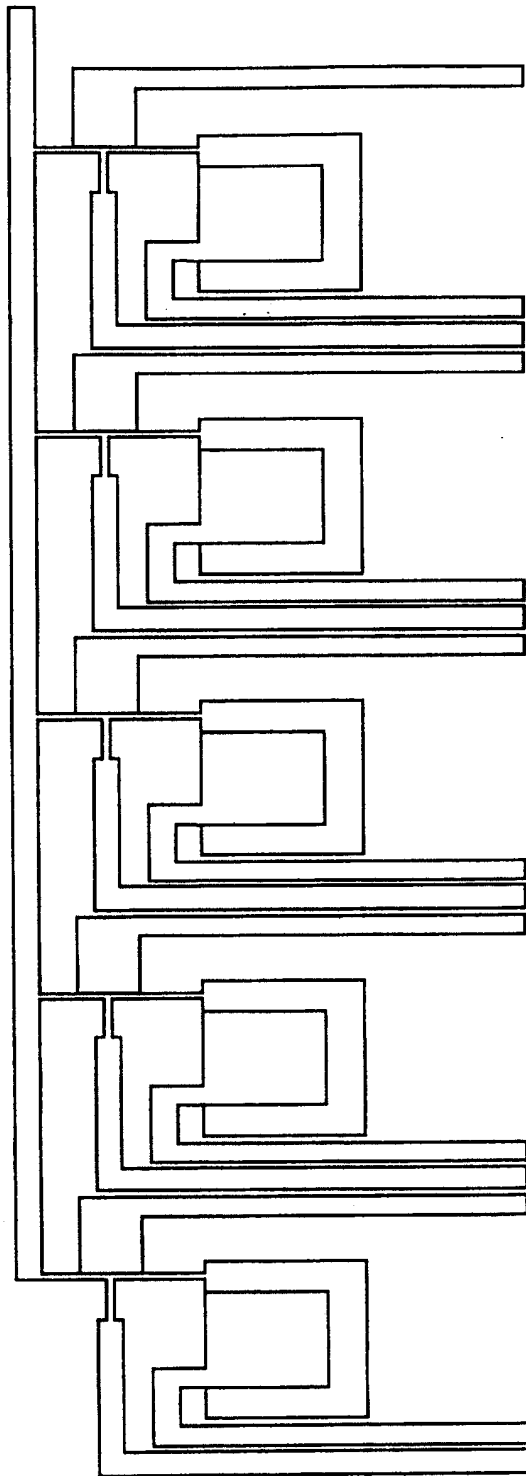


图 5

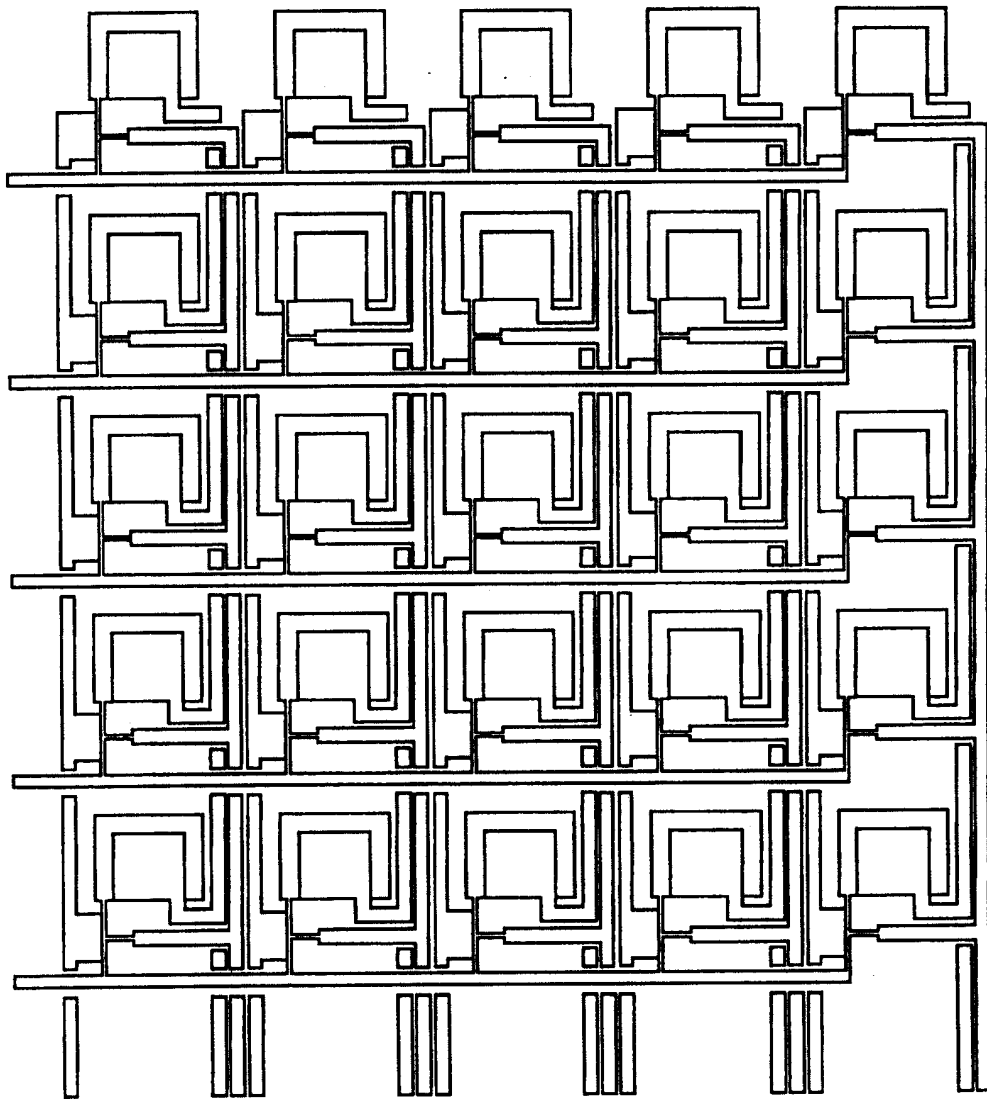


图 6

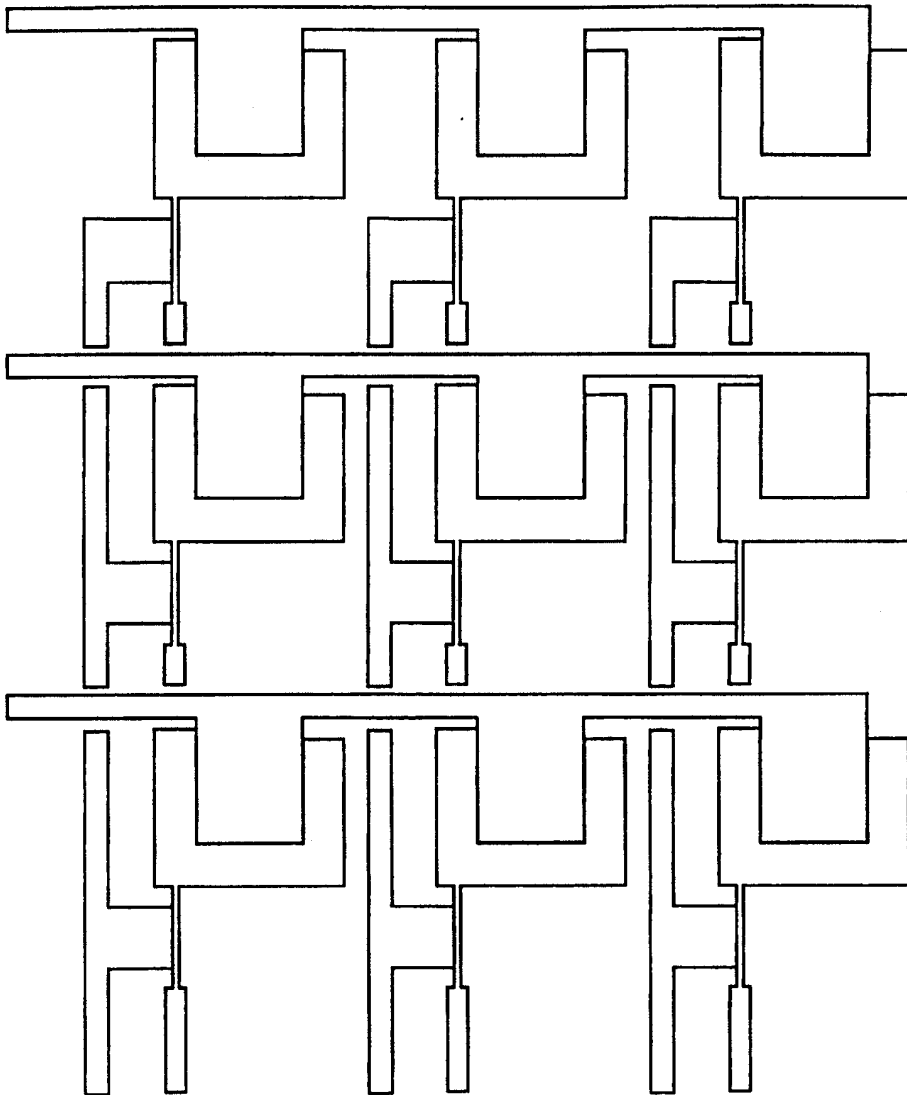


图 7

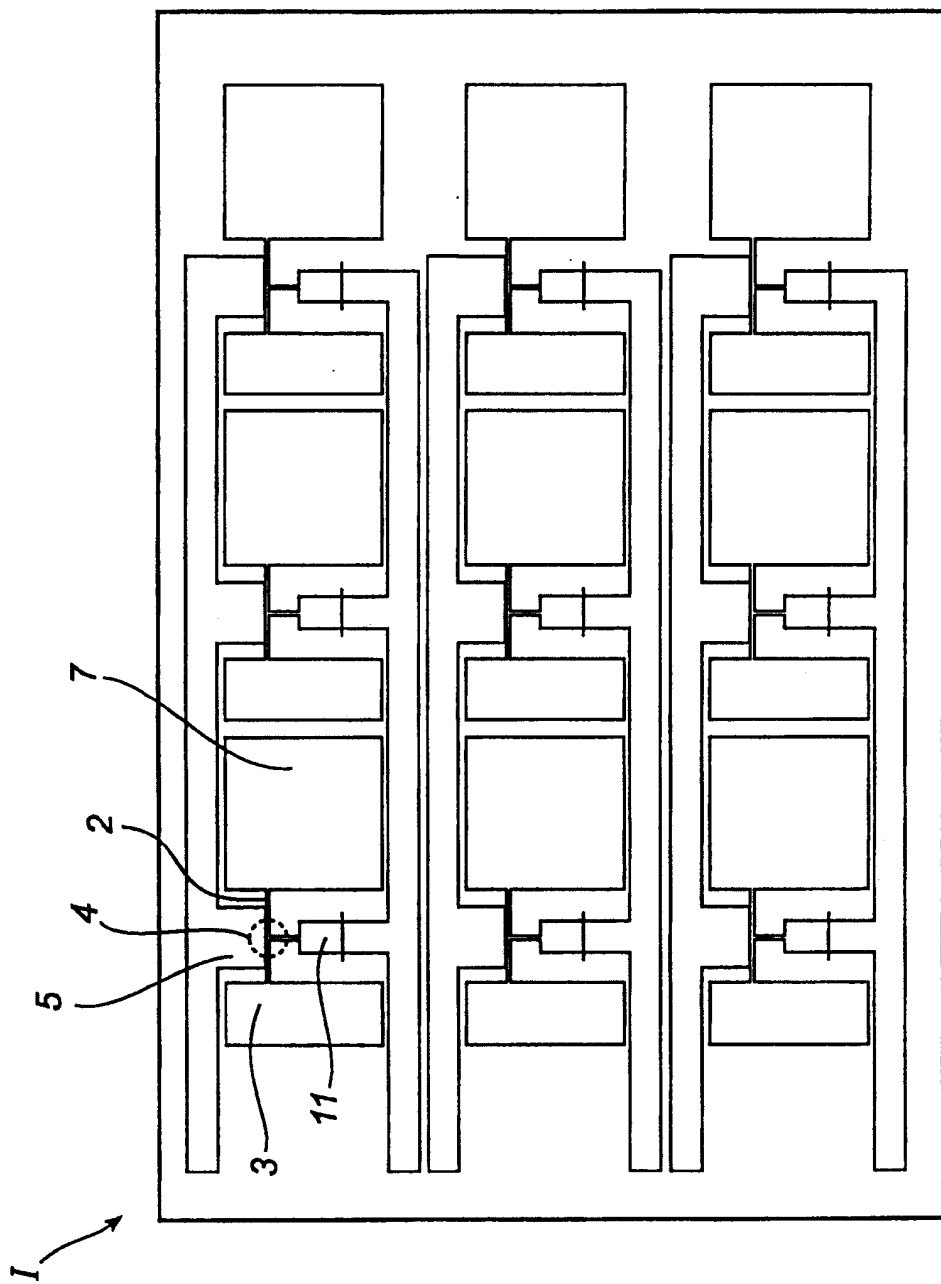


图 8A

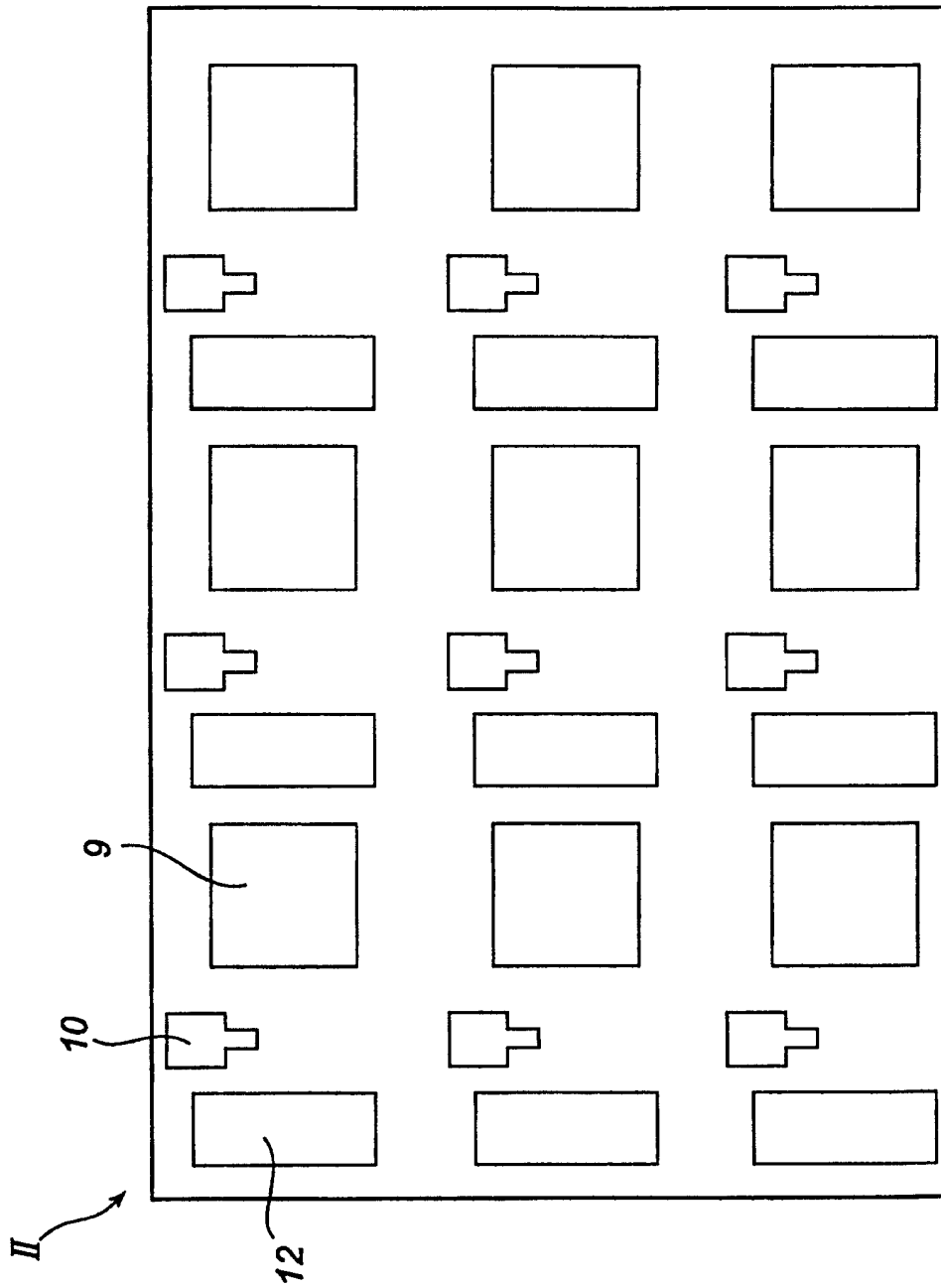


图 8B

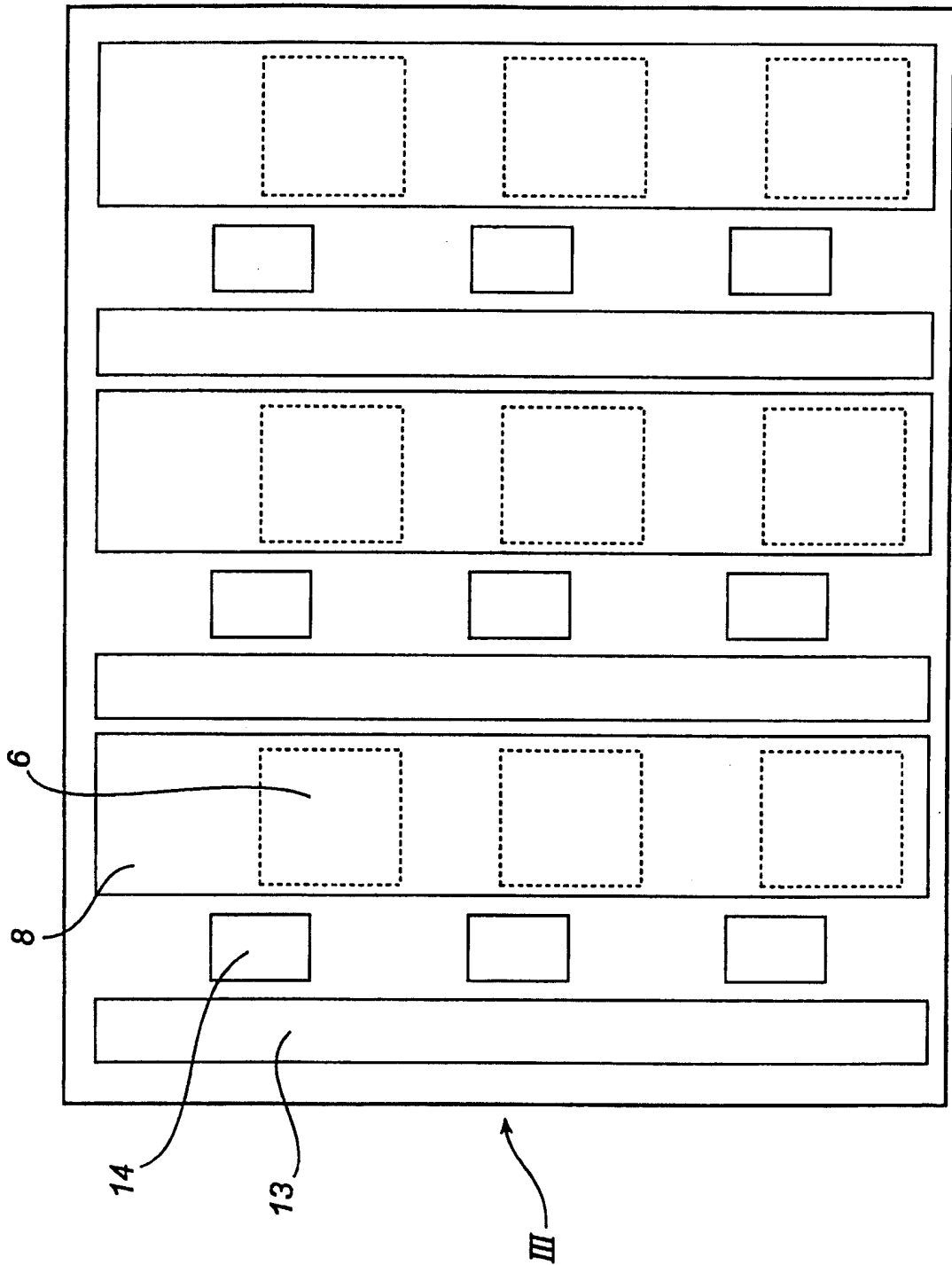


图 8C

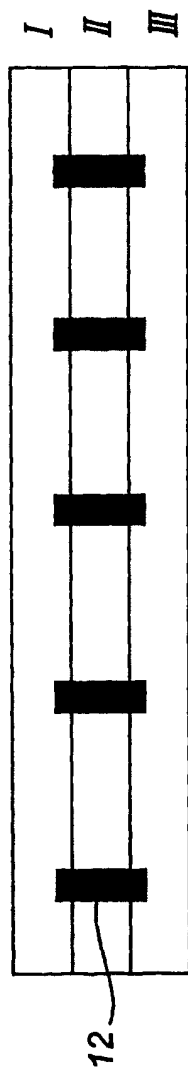


图 8D