

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-123741
(P2014-123741A)

(43) 公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/88 J	3 K 1 0 7
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 5 B 33/02	5 F 0 3 3
HO 1 L 23/522 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 6 V	5 F 1 1 0
HO 5 B 33/02 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	5 G 4 3 5
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 7 M	

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-270093 (P2013-270093)
 (22) 出願日 平成25年12月26日 (2013.12.26)
 (62) 分割の表示 特願2006-541362 (P2006-541362) の分割
 原出願日 平成16年11月19日 (2004.11.19)
 (31) 優先権主張番号 60/523, 247
 (32) 優先日 平成15年11月19日 (2003.11.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507371168
 ユニバーシティ オブ フロリダ リサーチ
 チ ファウンデーション インコーポレーテ
 イッド
 アメリカ合衆国 フロリダ州 ゲーンズビ
 ル グリントー ホール 2 2 3
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

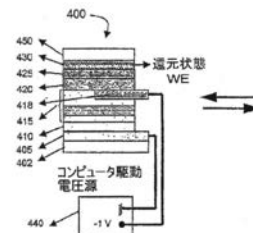
(54) 【発明の名称】 多孔状基板にパターン電極をコンタクトさせる方法とその素子

(57) 【要約】

【課題】 導電性トレースとボンドパッドによる素子の利用可能領域の縮小を防止する。

【解決手段】 複数の孔を有した多孔状膜基板を設けるステップと、多孔状膜基板の裏面上に導電裏面コンタクト層を形成するステップと、多孔状膜基板の表面上に多孔状電極である表面金属層電極を形成するステップと、表面金属層電極と裏面コンタクト層とに接触している多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップであって、導電性液体はゲル電解質を含有するとともに、多孔状膜基板の複数の孔を貫通して浸入する、多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップと、導電性液体を複数の孔の中で乾燥させて、表面金属層電極と裏面コンタクト層との間に電気接続を提供するための導電チャネルを形成するステップとを備える、垂直集積電子デバイスを製造するための方法を提供する。

【選択図】 図 4 A



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

垂直集積電子デバイスを製造するための方法であって、
複数の孔を有した多孔状膜基板を設けるステップと、
前記多孔状膜基板の裏面上に少なくとも 1 つの導電裏面コンタクト層を形成するステップと、

前記多孔状膜基板の表面上に、多孔状電極である少なくとも 1 つの表面金属層電極を形成するステップであって、前記裏面コンタクト層と前記表面金属層電極とは前記多孔状膜基板によって隔てられる、前記表面金属層電極を形成するステップと、

前記少なくとも 1 つの表面金属層電極と前記裏面コンタクト層とに接触している前記多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップであって、前記導電性液体はゲル電解質を含有するとともに、前記多孔状膜基板の前記複数の孔を貫通して浸入する、前記多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップと、

前記導電性液体を前記複数の孔の中で乾燥させて、前記表面金属層電極と前記裏面コンタクト層との間に電気接続を提供するための導電チャネルを形成するステップとを備え、

前記垂直集積電子デバイスは、エレクトロクロミックディスプレイ素子、エレクトロルミネッセント素子、又は薄膜トランジスタである、製造方法。

【請求項 2】

支持層を設けるステップと、

前記支持層上に少なくとも 1 つの金属層からなる第 1 の電極層を形成するステップと、
電気化学的に活性な対向電極層を前記第 1 の電極層の上にデポジットするステップと、
前記対向電極層上に電解質を内部に有する多孔状セパレータを設けるステップであって、同セパレータの上に、前記裏面コンタクト層及び前記表面金属層電極を両面に備えた前記多孔状膜基板が設けられる、前記多孔状セパレータを設けるステップと、

前記表面金属層電極上に電気化学的に活性な作用電極層をデポジットするステップとをさらに備え、前記電気化学的に活性な作用電極層はエレクトロクロミック的に活性な作用電極層であり、前記垂直集積電子デバイスはエレクトロクロミックディスプレイ素子である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記多孔状膜基板の複数の孔のうちの少なくとも一部が少なくとも部分的に、前記表面金属層電極又は前記裏面コンタクト層によって充填されていないことによって、前記部分的に充填されない孔内を前記対向電極層と前記電気化学的に活性な作用電極層との間で、前記電解質が移動することが可能である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

導電性液体を塗布する前記ステップは、少なくとも 1 つの表面金属層電極を形成する前記ステップの後に行われ、前記導電性液体は前記多孔状膜基板を通して浸入する前に前記表面金属層電極を通して浸入する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

導電性液体を塗布する前記ステップは、少なくとも 1 つの表面金属層電極を形成する前記ステップと少なくとも 1 つの導電裏面コンタクト層を形成する前記ステップとのうちの少なくとも 1 つの前に行われる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記塗布は少なくとも 1 つの領域を特定した導電ポリマーブリッジを形成し、領域を特定した伝導ネットワークが形成される、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記塗布は前記導電性液体のインクジェットプリンティングで行う請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記表面金属層電極の厚さは 60 nm 未満である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記エレクトロクロミック的に活性な作用電極層はポリマーからなる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記ポリマーは電気化学的コーティングのプロセスを使用して形成される請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記ポリマーは溶液処理を使用して形成される請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記溶液処理ステップは、インクジェットプリンティング又はマスクを通したスプレーコーティングである、請求項 11 に記載の製造方法。

10

【請求項 13】

垂直集積電子デバイスであって、

複数の孔を有した多孔状膜基板と、

前記多孔状膜基板の表面上に配置された、多孔状電極である少なくとも一つの表面金属層電極と、

前記多孔状膜基板の裏面に配置された、少なくとも一つの裏面コンタクト層であって、前記表面金属層電極は前記複数の孔の内部における少なくとも一つの導電チャネルによって前記裏面コンタクト層と電気接続されており、前記少なくとも一つの導電チャネルは、前記表面金属層電極及び前記裏面コンタクト層を形成する材料とは異なる材料から成る、少なくとも一つの裏面コンタクト層と、

20

前記表面金属層電極に電気接続された、電気化学的に活性な作用電極層とを備え、

前記垂直集積電子デバイスは、エレクトロクロミックディスプレイ素子、エレクトロルミネッセント素子、又は薄膜トランジスタである、デバイス。

【請求項 14】

導電性ポリマーが前記表面金属層電極と前記裏面コンタクト層との間に、導電ポリマーブリッジとして導電チャネルをもたらす請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 15】

前記表面金属層電極と前記裏面コンタクト層との間に金属が導電チャネルを提供する、請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 16】

前記表面金属層電極の厚さは 60 nm 未満である、請求項 13 に記載のデバイス。

30

【請求項 17】

前記垂直集積電子デバイスがエレクトロクロミック素子からなり、前記電気化学的に活性な作用電極層がエレクトロクロミックの活性層からなり、さらに、第 2 の電気化学的な活性層と、電解質層であって前記裏面コンタクト層と前記第 2 の電気化学的な活性層との間に配置され、かつ電解質を含有する電解質層と、前記第 2 の電気化学的な活性層とコンタクトしている導電性コンタクト層とを備える、請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 18】

前記多孔状膜基板の複数の孔のうちの少なくとも一部が少なくとも部分的に、前記表面金属層電極又は前記裏面コンタクト層によって充填されていないことによって、前記部分的に充填されない孔内を前記エレクトロクロミックの活性層と前記第 2 の電気化学的な活性層との間で、前記電解質が移動することが可能である、請求項 17 に記載のデバイス。

40

【請求項 19】

前記エレクトロクロミックの活性層はその中性状態でバンドギャップ (Eg) 2.0 eV となる、陰極着色ポリマーからなる請求項 18 に記載のデバイス。

【請求項 20】

前記陰極着色ポリマーがポリ 3, 4 - アルキレンジオキシヘテロ環を含むことを特徴とする請求項 19 に記載のデバイス。

【請求項 21】

前記アルキレンジオキシヘテロ環がアルキレンジオキシピロール、アルキレンジオキシ

50

チオフェン、アルキレンジオキシフランからなる群から選択される少なくとも一つからなる請求項 20 に記載のデバイス。

【請求項 22】

前記ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシヘテロ環がブリッジ - アルキル置換型ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシチオフェンからなる請求項 21 に記載のデバイス。

【請求項 23】

前記ブリッジ - アルキル置換型ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシチオフェンが P P r o D O T - (メチル)₂、P P r o D O T - (ヘキシル)₂、あるいは P P r o D O T - (エチルヘキシル)₂ である、請求項 22 に記載のデバイス。

【請求項 24】

前記少なくとも一つの表面金属層電極は複数の表面金属層電極であり、
前記エレクトロクロミックの活性層が陽極着色ポリマーからなる、請求項 17 に記載のデバイス。

【請求項 25】

前記陽極着色ポリマーがその中性状態でバンドギャップ (E_g) > 3.0 eV となる請求項 24 に記載のデバイス。

【請求項 26】

前記陽極着色ポリマーがポリ 3, 4 - アルキレンジオキシヘテロ環からなる請求項 25 に記載のデバイス。

【請求項 27】

前記アルキレンジオキシヘテロ環がアルキレンジオキシピロール、アルキレンジオキシチオフェン、アルキレンジオキシフランからなる群から選択される少なくとも一つからなる請求項 26 に記載のデバイス。

【請求項 28】

前記ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシヘテロ環が N - アルキル置換型ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシピロールからなる請求項 26 に記載のデバイス。

【請求項 29】

前記 N - アルキル置換型ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシピロールが N - P r P P r o D O P、N - G l y P P r o D O P、あるいは N - プロパンスルホン化 P P r o D O P (P P r o D O P - N P r S) である請求項 28 に記載のデバイス。

【請求項 30】

前記エレクトロクロミック素子が光学的に透明な状態と着色された状態との間を 1 秒未満で切り替わる請求項 17 に記載のデバイス。

【請求項 31】

二重ポリマー反射型エレクトロクロミック素子であって、
表面金属層を表面上に有する多孔状膜基板であって、該表面金属層は複数の電極としてパターンニングされており、前記多孔状膜基板から離れて該表面金属層の面にポリマーの作用電極層を有する、前記多孔状膜基板と、

前記多孔状膜基板の裏面上に導電性トレースを有する導電性裏面コンタクト層と、
前記裏面コンタクト層に第 1 ゲル電解質層を通じて電氣的に接続される多孔状セパレータと、

ポリマーを含む電気化学的に活性な対向電極層であって、該対向電極層は第 2 ゲル電解質層を通じて前記多孔状セパレータ及び前記第 1 ゲル電解質層に電氣的に結合されており、かつ、プラスチック支持層をコーティングする金属上に設けられる、前記対向電極層と、を備える素子。

【請求項 32】

前記ポリマーの作用電極層上に設けられる透明なプラスチックウィンドウを更に備える、請求項 31 に記載の素子。

【請求項 33】

前記ポリマーの作用電極層は、ポリ 3, 4 - プロピレンジオキシチオフェン (P P r

10

20

30

40

50

oDOT - (Me)₂)を含む、請求項31に記載の素子。

【請求項34】

前記ポリマーの作用電極層は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を含む、請求項31に記載の素子。

【請求項35】

前記電気化学的に活性な対向電極のポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を含む、請求項31に記載の素子。

【請求項36】

前記電気化学的に活性な対向電極層のポリマーは、ポリ3,4-プロピレンジオキシチオフェン(PProDOT - (Me)₂)を含む、請求項31に記載の素子。

10

【請求項37】

前記電氣的に活性な対向電極層と前記ポリマーの作用電極との間にDCバイアスを印加するように接続されるコンピュータ駆動電圧源を更に備える、請求項31に記載の素子。

【請求項38】

前記プラスチック支持層はマイラーを含む、請求項31に記載の素子。

【請求項39】

前記多孔状膜基板はポリカーボネートを含む、請求項31に記載の素子。

【請求項40】

前記第1ゲル電解質層及び前記第2ゲル電解質層は、ポリメチルメタクリレート、LiClO₄、アセトニトリル及びプロピレンカーボネートを含む、請求項31に記載の素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔状基板の背面から電磁氣的に活性な素子を電氣的にコンタクトさせる方法及びそれに関連する素子に関する。

【背景技術】

【0002】

集積電子機器、エレクトロルミネッセント素子、光起電力素子、エレクトロクロミック素子、及び他の素子などの電磁氣的に活性な素子との電気コンタクトは、典型的に導電性トレースを用いて提供され、そのトレースはボンドパッドなどの導電性構造物に電極を接続させたものであって、そのような構造物全てが素子の同じ側に配置されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

導電性トレースとボンドパッドは活性な素子の利用可能領域を大幅に縮小させることがある。さらに、そのような配置は性能の限界を生じさせることがあり、同様に、特定のエレクトロクロミック素子やエレクトロルミネッセント素子などの表示素子用のアプリケーションの素子の外観に影響を及ぼすことがある。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

パターン電極素子をコンタクトさせる方法は、多孔状基板を作成するステップと、導電性材料の一部が多孔状基板に浸透するその導電性材料をその多孔状基板の前面にデポジットするステップと、導電性材料から少なくとも一つの電極を形成するステップと、を含む。デポジットと形成のステップは、シャドウマスクを使用するなど単一のステップであってもよい。少なくとも一つの導電性背面コンタクトトレースが基板の背面にデポジットされる。素子は基板の前面に電極を含んで形成され、基板の前面にある電極は、多孔状基板を通過して背面コンタクトトレースまで導電性材料を含む導電チャンネルにより電氣的に結合される。

50

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1A】典型的な前面金属デポジション用マスクの走査写真。

【図1B】典型的な背面金属デポジション用マスクの走査写真。

【図1C】図1Aに示されるマスクを用いて作成された前面金属パターンと図1Bに示されるマスクを用いて作成された背面金属パターンとを有した、光学的に透明な多孔状ポリカーボネート基板の前面を示す走査写真。

【図1D】図1Aに示されるマスクを用いて作成されたパターンを示す背面上に金のパターンを有した、不透明な実験室のフィルターペーパーの前面を示す走査写真。

【図2A】各ピクセルに可視の前面コンタクト部とボンドパッドを備えた先行技術の24ピクセルパネルディスプレイ電極を示す上面図。 10

【図2B】本発明の一実施形態に係る可視のコンタクト部を持たない24ピクセルパネルディスプレイ電極を示す上面図（白色エリアは金属化領域を表し、黒色エリアは電氣的に絶縁された領域を表す）。

【図3A】均一の細孔サイズを有し、金属が膜の前面と背面の両方にデポジットされた、イオントラックエッチング膜基板を示す概念図（前面と背面との間の細孔によって導電性が与えられる）。

【図3B】両側を金でコーティングされた膜基板の反射型走査光学顕微鏡写真（黒色ホールは空の細孔を表す）。

【図3C】繊維状の多孔状基板を用いた背面コンタクト部を示す概念図（一番上の金の層と一番下の金の層との間の導電性は、溶液あるいは融液から処理された伝導材料を用いて生じる）。 20

【図4A】多孔状金属化基板を備え、その多孔状基板の背面に導電性トレースを有し、その基板を通して還元（着色）状態で前面作用電極がコンタクトしている、エレクトロクロミック素子を示すブロック図。

【図4B】多孔状金属化基板を備え、その多孔状基板の背面に導電性トレースを有し、その基板を通して酸化（透明）状態で前面作用電極がコンタクトしている、エレクトロクロミック素子を示すブロック図。

【図5】多孔状基板の背面からバイアスをかけられたソースとドレインを有する多孔状基板上に作られた電界効果トランジスタ（FET）を示す模式図。 30

【図6】本発明に係る背面コンタクト部を有する多孔状基板をベースにしたFETスイッチによって電力を与えられるLEDを含む素子を示す模式図。

【図7】本発明に係る背面コンタクト部を有する多孔状基板をベースにしたFETスイッチを含む横方向のエレクトロクロミック素子（ECD）からなる素子を示す模式図。

【図8A】背面コンタクト部とともに示された数値表示ECDの走査写真（ピクセルは独立にアドレス指定され、電圧ソースとは全て背面コンタクト部を用いて接続される）。

【図8B】数字「2」を示す金の上のPPRODOT-(Me)₂の高コントラストの利点を利用する数値表示ECDを示す走査写真。【図8C】数字「4」を示す金の上のPPRODOT-(Me)₂の高コントラストの利点を利用する数値表示ECDを示す走査写真。 40【図8D】数字「5」を示す金の上のPPRODOT-(Me)₂の高コントラストの利点を利用する数値表示ECDを示す走査写真。【図8E】数字「8」を示す金の上のPPRODOT-(Me)₂の高コントラストの利点を利用する数値表示ECDを示す走査写真。

【図9A】2つの極端なレドックス状態において可視領域（400～800nm）から近赤外線領域（800～1600nm）まで、本発明に係る多孔状電極と多孔状基板を有するエレクトロクロミック素子の全反射率（%R）を示すグラフ。

【図9B】図9Aに示されるエレクトロクロミック素子用の、完全な還元状態あるいは中性状態での活性ポリマー層を示す走査写真。

【図9C】背面上の金電極層を見ることができる可視領域における高度に光透過性の状態 50

での活性ポリマー層の走査写真。

【図10】可視領域及び近赤外線領域の波長の関数として本発明に係るエレクトロクロミック素子の相対的な反射率コントラストを示すグラフ。

【図11A】ポリマーPPrODOT-(Me)₂をベースにした多孔状基板(背面コンタクト部無し)上に作られたECDの電気化学スペクトルを示すグラフ(印加電圧:a)-1.0V、(b)-0.8V、(c)-0.6V、(d)-0.2V、(e)0V、(f)0.2V、(g)0.4V、(h)0.7V、(i)1.0V)。

【図11B】背面コンタクトされたPPrODOT-(Me)₂ECDの現場での反射率電気化学スペクトル。

【図12A】迅速かつ完全に反転可能な光学スイッチングを示す多孔状基板(背面コンタクト部無し)上に作られたECDで行われた電位ステップ実験の結果を示すグラフ。

【図12B】図12Aに示される時間軸の拡張を提供し、スイッチングタイムのより正確な測定値を提供するグラフ。

【図13】-1Vと+0.9V間の180,000回のスイッチングによる多孔状基板(背面コンタクト無し)上に作られたECD素子の安定性を示すグラフ。

【図14A】活性層の酸化状態と中性状態の両方が多孔状基板(背面コンタクト部無し)上に作られたECDを形成することによる、可視光領域での反射率(%R)のばらつきを示す図。

【図14B】活性層の酸化状態と中性状態の両方が多孔状基板(背面コンタクト部無し)上に作られたECDを形成することによる、近赤外線領域での反射率(%R)のばらつきを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0006】

簡単にするために、ここでは第一の側を一般的に前面と呼び、他方の側を背面と呼ぶことにする。表示素子関連のアプリケーションでは、前面をなす電極は一般的に上向きで、多孔状基板は光学的に不透明で背面伝導トレースを隠す。しかし、本発明は特定のアプリケーションで光学的に透明な基板を使用してもよい。さらに、背面と称される側は上を向くように方向付けるかあるいは特定のアプリケーションでは横を向くように方向付けてもよく、一方で前面と称される側を下向きあるいは横向きに方向付けてもよい。

【0007】

前面の導電性材料は、導電チャネルによって背面コンタクトトレースと直接電氣的に結合してもよい。また、その方法は、導電性溶液を加えるステップと、その溶液を乾燥させて導電チャネルを完成させるステップと、を含んでもよい。この実施形態では、その溶液は導電性ポリマーあるいは導電性有機溶液からなってもよい。その溶液は水溶液であってもよく、導電性ポリマーは基板中に拡散して導電性材料と導電性トレースとの間の伝導ブリッジを形成してもよい。その追加のステップは、導電性溶液をプリントするインクジェットプリンティングからなってもよい。溶液は導電チャネルを形成する液状金属からなってもよい。

【0008】

そのデポジションのステップは、様々なプロセスであることが可能であり、蒸着法、化学気相蒸着法、プラズマ化学気相蒸着法、スパッタ蒸着法、イオンビーム蒸着法を含み、またこれらの方法に限定されない。電極は多孔状電極であってもよい。素子はエレクトロクロミック素子であってもよく、電磁氣的に活性なポリマー層を電極上にコーティングするステップをさらに含む方法でもよい。コーティングのステップは、インクジェットプリンティングやマスクによるスプレーコーティング、あるいはスピニングなどの電気化学コーティング法あるいは溶液コーティング法からなってもよい。

【0009】

電磁氣的に活性な素子は多孔状の基板からなり、少なくとも一つの電極は基板の最上面に配置された導電性材料で形成されていて、前記導電性材料の一部は基板に浸透する。少なくとも一つの背面コンタクトトレースは基板背面に配置され、電極は基板を通過して背

10

20

30

40

50

面コンタクトトレースまで導電性材料を含む導電チャネルによって電氣的に結合される。電磁氣的な活性層は電極と電氣的に結合される。

【0010】

その素子は、エレクトロクロミック素子（ECD）からなっているとしてもよく、ここで電磁氣的な活性層はエレクトロクロミックな活性層からなる。ECDは背面トレースと電気化学的な活性層との間に配置される電解質層からなっているとしてもよい。導電コンタクト層は電気化学的な活性層とコンタクトするように配置される。ある実施形態では、少なくとも一つの電極は複数の電極からなっているとしてもよく、電気化学的な活性層は陰極着色ポリマーか陽極着色ポリマーか、あるいはいくつかの複数の電極上にある陽極着色ポリマー及び他の複数の電極上にある陰極着色ポリマーからなる。

10

【0011】

陰極着色ポリマーはその中性状態でバンドギャップ（Eg） 2.0 eV となってもよい。例えば、陰極着色ポリマーはアルキレンジオキシピロール、アルキレンジオキシチオフエン、あるいはアルキレンジオキシフランなどのポリ-3,4アルキレンジオキシヘテロ環から構成されていてもよい。ポリ-3,4アルキレンジオキシヘテロ環は、PProDOT-（メチル）₂、あるいはPProDOT-（ヘキシル）₂、PProDOT-（エチルヘキシル）₂などのブリッジ-アルキル置換型ポリ-3,4アルキレンジオキシチオフエンから構成されていてもよい。

【0012】

陽極着色ポリマーは、ポリ-3,4アルキレンジオキシヘテロ環などのその中性状態でバンドギャップ（Eg） $> 3.0\text{ eV}$ となってもよい。アルキレンジオキシヘテロ環は、アルキレンジオキシピロール、アルキレンジオキシチオフエン、あるいはアルキレンジオキシフランであってもよい。ポリ-3,4アルキレンジオキシヘテロ環は、N-PrPProDOP、N-GlyPProDOP、あるいはN-プロパンスルホン化PProDOP（PProDOP-NPrS）などのN-アルキル置換型ポリ-3,4アルキレンジオキシピロールから構成されていてもよい。ECDは光学的に透明な状態と着色された状態とを1秒未満で切り替えることができる。

20

【0013】

パターン電極素子をコンタクトさせる方法は、多孔状基板を作成するステップと、導電性材料をデポジットして多孔状基板の前面に少なくとも一つの電極を形成するステップと、基板の背面に少なくとも一つの導電性トレースをデポジットするステップと、を含む。前面デポジションによる導電性材料の一部は多孔状基板に浸透する。その後、素子は備えられた電極を利用する基板の上に形成されて、その電極は基板を通じて基板の背面にある導電性トレースと導電性材料を含む導電チャネルによって電氣的に結合される。

30

【0014】

本発明は、多岐に渡る電磁氣的に活性な素子に使用されてもよく、それらは操作すべき導電性電極、例えば、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセント素子、光起電力素子、さらに他の電気化学素子及び電子機器などが必要である。電子機器は半導体装置を含んでもよい。また、本発明は混合素子を形成するのに使用されてもよく、例えば、電界効果トランジスタ（FET）、あるいはFETスイッチにより電力を供給される発光ダイオード（LED）を含むエレクトロクロミック素子などである。

40

【0015】

ここに定義されているように、「多孔状基板」あるいは「多孔状電極」の文言は材料のことを指しており、その表面には液体が浸透することが可能である。導電チャネルは、気体、液体、あるいは固体状態のいずれかの導電性材料を導入することで細孔を満たすことにより本発明に従って作成することができる。いくつかの多孔状基板は、基板の厚さに及ぶ均一形状の細孔サイズを有していてもよい。この第1のタイプの多孔状基板は、細孔の直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ でほぼ一定であるなどの均一の細孔サイズを有するイオントラックエッチングされたポリカーボネート膜であってもよい。また、多孔状基板は繊維状の基板であってもよく、それらの基板は一般的に不明瞭な細孔を有しており、基板材料の厚さにわた

50

って伸長していない。繊維状基板の例は、ポリプロピレンの前置フィルター、ナイロンノリテトラフルオロエチレンの膜、実験室のフィルターペーパー、あるいはペルフルオロ化された繊維状膜をベースとする材料を含む。

【0016】

多孔状基板は、リソグラフィ法を含むその技術分野で既知の様々なテクニックを用いて金属でパターンニングすることができる。多孔状基板上の金属をパターンニングするある単純な方法は、機械切削シャッターマスクを用いる方法である。図1Aに示されるような一つのマスクは、所望の電極パターンを含む活性層側（前面）をパターンニングするのに使用されてもよく、一方で図1Bに示されるような第2のマスクは、多孔状基板の背面に導電性トレースをパターンニングするのに使用されてもよい。マスクは、金属蒸着処理中に多孔状基板表面の一部を選択的にシールドする。適度な低温で容易に蒸発しうる適宜な金属、例えば金、が適用されてもよく、それには高真空状態（ 10^{-4} torr以上）での金属気相蒸着法（MVD）などの蒸発プロセスを用いる。その金属は単一のステップあるいは2つの別のステップで同時に多孔状基板の両面にデポジットできる。

10

【0017】

図1Cは、図1Aで示されたマスクを用いて適用された前面金属パターンを有する多孔状ポリカーボネート基板の前面写真である。このステップは多孔状基板の表面上に複数の別々の電極をデポジットさせることを可能にする。また、背面金属パターンは基板の特筆すべき光学的透明性により図1Cでは可視である。図1Dは、図1Aで示されたマスクを用いて形成されたパターンを示す、前面に金をパターンニングした不透明な実験室のフィルターペーパーの前面写真である。図1Dの背面導電性トレースは不透明な基板によって隠されている。

20

【0018】

図2Aは、各ピクセル220に対して可視の前部コンタクトトレース210とボンドパッド215を有する先行技術の24ピクセルのパネルエレクトロクロミックあるいは他のディスプレイ電極200を示す。図2Bは、本発明の実施形態に係る24ピクセルのパネルエレクトロクロミックディスプレイ装置250を示し、パターン電極270（白色領域）を有するが可視コンタクト部はない。不透明な多孔状基板が使用された。黒色領域260は電氣的に絶縁された領域を表す。従って、本発明はピクセルで構成された電極表面上にあるコンタクト線とボンドパッドの外観を取り除くことを可能にする。さらに、本発明は後ろから電極に近づくことによりパターンニングされた電極とコンタクトさせることを明確に単純化する。

30

【0019】

均一な細孔サイズを有する多孔状基板を使用する際、金を使用した典型的なMVD金属デポジット処理は一般的に金の厚さがおよそ50~100nm未満である金クラスターを有する基板細孔を部分的に充填するという結果となる。図3Aは、均一形状の細孔サイズ（例えば10 μ m）とおよそ 10^5 孔/cm²（多孔率7.6%）の細孔の公称密度を有するトラックエッチングされた膜基板315上に配置された電極311及び312から構成される前面金属層310を図示する。ここで電極311及び312のアドレスを指定するコンタクト部320は基板315の後ろに隠れている。基板315内の細孔325は一般的にデポジット処理中に詰まることがない。なぜなら金の厚さ（~60nm）は10 μ mの細孔サイズと比較して小さいからである。この配列では、前面は活性な側であって、所望のパターンを含んでおり、背面はパターンニングされた領域311及び312のアドレスを指定するコンタクト部320を含む。

40

【0020】

基板の細孔325が一般には部分的に充填されているだけであっても、高導電性はまだおおむね達成されており、なぜなら金属デポジット処理（例えば50~100nm）は一般に自由に出入りできる導電チャネルを提供するものであって、そのチャネルは多孔状基板315の厚さ全体を通して延長しているためである。例えば、多孔状基板315を通した前部電極311あるいは312と後部コンタクト部320との間の抵抗は、厚さが約

50

100 μmで面積が約1 cm²の基板に対して、25 で10⁻⁴ であってもよい。従って、基板315の背面から前面電極をコンタクトさせる直列抵抗は、一般的に従来の前面コンタクト部と比較して無視できる。

【0021】

また、およそ50 nm以下の金の厚さに対して、多孔状基板の平面領域上の金（あるいは他の）層は一般に多孔状であることがわかっている。多孔状電極層は利点となりうる、なぜならそれらの層のおかげで金あるいは他の多孔状電極層を通して金あるいは他の多孔状電極層の下にある領域に連続処理を施すのが容易になるからである。

【0022】

図3Bは、50 nmの金の金属化処理後に膜の反射型走査光学顕微鏡写真を用いて部分的に充填された細孔325を示す。黒色点は充填されていない細孔を示す。金で部分的に充填された細孔は中心が白色に見える。この図は大半の細孔（黒色の穴）が金属化後に部分的に充填されたままであり、それによって保存されることを明らかに示す。

10

【0023】

図3Cは、前置フィルターあるいは実験室フィルターペーパーなどをベースとする、繊維状膜基板365に配置された電極361及び362からなる前面金属層360の例を示す。以前のように、電極361及び362のアドレスを指定するコンタクト部370は基板365の後ろに隠されており、前面は活性な側であって所望のパターンを含んでいる。背面はパターンングされた領域361及び362のアドレスを指定するコンタクト部370を含む。

20

【0024】

繊維状膜基板365は多孔状であって細孔は不明瞭である。このタイプの基板の両面に金属デポジットを行うと電氣的に絶縁された前面及び背面を生じ、金属は膜基板365に最小量浸透する。多孔状基板365に溶液あるいは融解プロセスに適した導体を導入して電氣的導電チャネル385を形成し、図3Cに示されるように背面コンタクト部370と金属層361及び362を電氣的に結合させることにより、所望の領域で導電性を生じさせることができる。ある例では、導電性が高く溶液処理可能な市販のポリマー分散液、例えばポリ3,4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸塩（PEDOT/ PSS）を使用して、基板365の前面金属層360と背面コンタクト部370を電氣的にブリッジさせることができる。これと他の導電性ポリマーとの水溶液は多孔状膜基板365に拡散させて、例えば100~120 で1時間で乾燥した後2つの側の間に伝導性のネットワークを形成することができる。横方向への広がりがいづらか予測されるが、うまく接着させるために基板の表面エネルギーを最適化し、導電性ポリマー溶液の硬化条件/乾燥条件を最適化することによってその広がりを最小に抑えることができる。

30

【0025】

一度乾燥されると、例えばPEDOT/PSSは通常の溶媒ではもはや溶解できず、大気条件では非伝導性の形状には戻らない。領域特異的伝導ポリマーブリッジは金属デポジットに先立ってあるいは金属デポジットの後に適用可能である。また、インクジェットプリンティングや（シャドウマスクによるなどの）スプレープリンティングのような他の溶液処理方法により、PEDOT/PSSあるいは他の導電性の高い溶液処理可能なポリマー分散液を多孔状膜基板上に塗布することも考えられる。

40

【0026】

関連する実施形態では、導電性熱可塑性組成物（例えば、塩化第一水銀ペースト）あるいは金属銀ペーストなどの液体金属からなる溶液が使用されうる。別の実施形態では、標準条件で液体であるHgなどの低融点金属が使用されうる。低融点金属あるいは他の溶液は加熱されて流動性を得たり高めたりすることができる場合がある。

【0027】

本発明の特に有益なアプリケーションは、エレクトロクロミックに関する。エレクトロクロミック（EC）材料はそれらの電子吸収特性が可逆変化を示し、多くは還元状態または酸化状態、あるいはその両方で顕著な色変化を明白に示す。バンドギャップを完全な可

50

視スペクトルによって調整することができる電気活性及び伝導性ポリマー（EAP）の出現のおかげで、エレクトロクロミック素子（ECD）材料の設計に新しいチャンスがもたらされている。ポリマーのEC材料は情報表示および宣伝広告、切り替え可能なウィンドウ、熱ミラーを含むアプリケーションにとって有望な候補である。

【0028】

何人かの発明者らは、ポリチオフェンとポリピロールを含んで約1.0 eV（1200 nm）から3.0 eV（400 nm）を超えるまでの範囲のバンドギャップを持つポリマーをベースにして、多くのECポリマーを開発してきた。これらのポリマーのいくつかは米国特許公報番号6,791,738号に開示されており、これは「エレクトロクロミックポリマーとポリマーエレクトロクロミック素子」というタイトルをつけて2004年9月14日にReynoldsらによって発行され、その全体が参照により現在のアプリケーションについて本書の一部と見なされる。また、同じ件名が関連するPCT/US02/37524号で開示され、国際公開番号WO03/046106号として2003年6月5日に発行された。

10

【0029】

ポリ3,4-アルキレンジオキシチオフェン（PXDOT）とポリ3,4-アルキレンジオキシピロール（PXPOP）及びそれらの誘導体は、それらの電子が豊富であるという性質により有望なエレクトロクロミックの特性を示し、その特性が誘導体に特別に低いレドックススイッチング電位を与える。従って、これらのポリマーによってECDは電気化学的に安定な透過性/吸収性を持ち、可視光と近赤外線の範囲で速いスイッチングタイムと高いコントラスト比を示す。バンドギャップコントロールは二重ポリマーをベースにしたECDの構造において重要であって、その構造では低バンドギャップ（陰極着色）ポリマーは高バンドギャップ（陽極着色）ポリマーと適合しておりスイッチングプロセス中に高度のコントラストを得る。

20

【0030】

本発明では、多孔状金属化基板上でパターンニングされた作用電極（WE）と背面コンタクトさせることにより、反射型ECDの外観と密度の両方を大幅に改良することができる。図4A, 4Bは、還元状態及び酸化状態それぞれで背面コンタクト法を基にした典型的な二重ポリマー反射型ECD400を示す。図4Bはまた、還元状態から酸化状態への移行を可能にするメカニズムの代表例を示す。

30

【0031】

二重ポリマー反射型ECD400は多孔状膜基板420を含み、多孔状基板420はその基板上に前面金属層425を有しており、複数の電極（図示せず）と導電性の背面コンタクト層418（伝導トレース（図示せず））を有し、図1Bで示されるマスクを用いてプリントされたトレースに類似しているものを背面に備えている。PEDOTなどの電気化学的に活性な「対向電極（CE）」層410はAu層405上に配置され、支持層402をコーティングする。支持層402はプラスチックであってもよい。

【0032】

多孔状のセパレータ/ゲルの電解質層415は対向電極410と背面コンタクトトレース418との間に配置される。多孔状セパレータ415は図4A, 4Bで3つの層として示され、その理由はゲル状電解質は多孔状セパレータの最上部と底部の両方に塗布されるからである。複数の不連続な領域などを含む活性な作用電極層430は、前面金属層425の近くに備えられた複数の電極（図示せず）上に配置される。作用電極層430は一般的にポリマー状であり、活性なECポリマーとしてポリ3,4-プロピレンジオキシチオフェン（PProDOT-(Me)₂)のジメチル誘導体からなってもよい。PProDOT-(Me)₂は作用電極層430として金/膜電極上で及びイオン格納層410として金でコーティングされた非多孔状プラスチック基板405/402上で電気化学的に重合されてもよい。ECD400はオプションの透明保護プラスチックウィンドウ450を含んでおり、その周囲から作用電極層430をシールドする。

40

【0033】

50

前面金属層 425 の最上部電極上の P P r o D O T - (M e)₂ などの作用電極層 430 は組み立てられたままその中性の(着色)状態にある。操作中、コンピュータ駆動電力 440 は (A u 層 405 を通じて) 対向電極層 410 と背面トレース 418 を通った作用電極層 430 との間に、基板 420 を通して前面層 425 からなる電極へ D C バイアスをかける。

【 0 0 3 4 】

図 4 A で示されたバイアス配列においては、作用電極 430 はその中性(着色)状態にある。図 4 B に示されているように、背面コンタクト部 418 を通して作用電極 430 と対向電極 410 との間に + 1 . 0 V などの正の電圧を印加した場合、P P r o D O T - (M e)₂ などの作用電極材料は酸化されて、ドーピング陰イオン (A - として示される) はイオンが浸透できる膜 420 を通して電解質 415 から上方へ移動し、その酸化によって生じる作用電極ポリマーの正電荷のバランスをとる。

10

【 0 0 3 5 】

本発明に係る背面コンタクト部は、従来の前面コンタクト技術と比較して密度が高く設計がより柔軟になっている。多孔状の金属化基板をベースにした素子は、従来の非多孔状基板の性能を著しく改良することができる。例えば、多孔状金属化基板は、非多孔状基板を利用した従来の素子配列と比較して E C D 素子のスイッチングタイムを大幅に低減することができる。レドックス処理中、基板の細孔により与えられる付加的な運搬ルートのために、電荷運搬イオンはポリマー鎖上の多くの電気活性位置に容易に接近することができる。さらに、従来のスリットを入れた E C D と比較して、本発明に係る多孔状基板をベースにした素子はあるレドックス状態から別の状態へ実質的により少ない電力で切り替わることができるので、実施例に示されるように電流要件も一般に低減され、それによってより安定な素子を作成できると期待される。

20

【 0 0 3 6 】

ある基板表面上のパターニングされた一連の電極と後部基板表面上のコンタクト部を有することが望まれるいずれの素子も、本発明から恩恵を受けることができる。これらの素子は上述のとおりのエレクトロクロミックディスプレイ素子、英数字ディスプレイ素子、エレクトロルミネッセント素子、薄膜トランジスタ、光起電力素子、他の垂直集積電子機器を含む。

【 0 0 3 7 】

薄膜トランジスタに適用されているように、ある実施形態では電界効果トランジスタは半導体ポリマーから構成されており、一方ソース、ドレイン、ゲート電極は別のポリマーから構成されていてもよく、他のポリマーは導電性である。それぞれの電極は全て、本発明に係る方法を利用して多孔状基板の後部からコンタクトされる。

30

【 0 0 3 8 】

電界効果トランジスタは、インクジェットプリンティングからなるプロセスなどにより本発明を用いて形成されてもよい。多孔状基板の前部の電極コンタクト部と基板の後部の電気トレースは多孔状基板上でまずプリントされて、後にソース、ドレイン、ゲートとコンタクトして形成されてもよい。例えば、シャドウマスクでの M V D 処理が使用されてもよい。ソースとドレインの電極は、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T) などの伝導ポリマーの、インクジェットプリンタで噴霧された飛沫から形成されてもよい。半導体ポリマーはソース及びドレイン電極上に固着され、次に電氣的に絶縁するポリマー、例えばポリビニルピロリドン (P V P) 、の層が続く。その後、ゲート電極はソースとドレイン間のチャンネル長さにわたって電氣的に絶縁するポリマー層上に、いくらかの重なり部分を持ってプリントされる。ゲート上の電圧は半導体ポリマーで電荷を誘起し、ソースからドレインへと電流を流すことができる。半導体ポリマーに関して記載されているが、他の半導体材料を本発明で使用して薄膜トランジスタを形成することができる。

40

【 0 0 3 9 】

本発明を利用して、多くの他の素子及び素子の組み合わせが可能である。本発明に基づいたいくつかの単純化された例となる素子を以下に記載する。

50

図5は電界効果トランジスタ(FET)500を示し、そのトランジスタは多孔状基板510の背面からバイアスをかけられたソース515とドレイン520を有する多孔状基板510上に作られている。基板510の厚さにわたる導電チャンネル518は、背面コンタクト部516及び517を使用してソース515及びドレイン520とそれぞれ電気コンタクトをする。

【0040】

半導体材料525はドレイン520とソース515の間に配置される。誘電層535は半導体層525上に配置される。ゲート電極層530は誘電層535上に配置される。操作中、ゲート530とソース515との間にバイアスをかけ、導電チャンネルの作成を誘起するのに十分な電場を半導体層に生じる。半導体層525チャンネルの導電チャンネルは、ソース515とドレイン520間にバイアス電圧を印加した状態でソース515とドレイン520間に電流が流れることを可能にする。

10

【0041】

図6は、FETスイッチ610によって電力を与えられるLED650を含む混合素子600を示し、それは本発明に係る背面コンタクト部を有する多孔状基板をベースにしている。FET610は図5に示されるFET500と類似しており、多孔状基板605を用いて形成される。誘電層635は半導体層625上に配置され、半導体層は基板605上に配置される。FET610のドレイン615は、導電チャンネル618を通して基板605上で金属トレース655と電気的に接続されている。LED650は金属トレース655上に配置され、光学的に透明な最上部電極660(例えば、インジウムスズ酸化物ガラス)を含む。図6には示されていないが、LED650は発光共役ポリマー活性層(図示せず)を含むポリマー発光ダイオード(PLED)であってもよい。素子600の通常操作中に、ゲート630とソース620間の適宜な電圧がFET610のスイッチをオンにし、ソース620と最上部電極層660間にかけてられるバイアスをLED650全体に与え、それに応じて発光することが可能になる。

20

【0042】

図7は、横方向エレクトロクロミック素子(ECD)710とFETスイッチ760からなる混合素子700を示し、それは本発明に係る背面コンタクト部を有する多孔状基板をベースにしている。ECD710はピクセル711及び712を含み、それらは一般にエレクトロクロミックに活性な材料と、ピクセル711および712を覆う光学的に透明な電解質層730とからなる。金属コンタクト層721及び722はそれぞれピクセル721及び712の下方に配置される。誘電層745を含むFET760は半導体層748上に配置され、半導体層748は基板720上に反対のピクセル712を配置される。FET760のドレイン725はチャンネル718によってピクセル712と接続され、そのチャンネルは基板720を通して金属コンタクト部722まで延長する。また、ピクセル711はチャンネル719によって基板720の背面からコンタクトされ、そのチャンネルは電極721を金属コンタクト716と接続させる。通常操作では、ゲート750とソース740間の適宜な電圧がFET760をオンにし、それによってピクセル711と712間にバイアスをかけることが可能となり、従って電気化学的反応が起こる。

30

【0043】

本発明は、以下の特定のシミュレーション実施例によってさらに説明され、いかなる方法においても本発明の範囲や内容を限定すると解釈してはならない。

40

(実施例)

下記の実施例はECDに対して本発明の適用例に関する。ECDはパターンニング技術を用いて均一な多孔状の基板上に実装された反射型の金表面を覆うエレクトロクロミックポリマーからなる。層ごとの構成に続いて、電気活性の基本構造はポリマーの対向電極と対にされ、反射型ECDを組み立てる。アルキレンジオキシチオフエンをベースにしたポリマーは本発明に係る背面コンタクト部を有する多孔状構造について記載されており、反射型あるいは吸収型の特性を維持するために必要なエネルギーがかなり低く、素早く切り替えることができる安定性の高いECDを作成する。

50

【0044】

プロピレンカーボネート (PC) とアセトニトリル (ACN) は Aldrich から購入され、使用する前に蒸留され乾燥された。LiClO₄ (純度99%) は Fluka から購入され、精製せずに使用された。3, 4-エチレンジオキシチオフエン (EDOT) は Agfa Gaevert から入手された。3, 4-プロピレンジオキシチオフエン (ProDOT)、そのジメチル誘導体 (ProDOT-Me₂)、1, 4-bisEDOT-2, 5-ジドデシルオキシベンゼン (BEDOT-B) は、公開された文献に従って合成された。

【0045】

多孔状基板を通して背面電気コンタクト部を含む本発明に係る素子を実証するために、数字表示エレクトロクロミック素子が設計され組み立てられた。イオントラックエッチングされたポリカーボネート膜が多孔状基板材料 (およそ10 μmの均一な細孔直径を有する) として使用された。膜の前面は高真空金属気相蒸着処理により図1Aで示されたマスクを通して金で覆われた。金属化プロセス中、膜は銅でコーティングされたエポキシのクリーンな一片とシャッターマスクとの間に挟まれ膜表面のパターニングを可能にした。7つの電氣的に独立した金のピクセルが作られた。その後、金の電気コンタクト部は図1Bに示されるマスクを用いてこれらのピクセルの後部にデポジットされた。

10

【0046】

エレクトロクロミックポリマー PProDOT-(Me)₂ は各ピクセル上に30 mC/cm²の電荷密度を持つピクセル上に電気化学的にデポジットされ、ポリマーの着色状態と漂白状態間で最高のコントラストを得る。一つの3電極セルが利用され、金でコーティングされたピクセルが作用電極、対向電極としてプラチナのフラグ、擬似参照として銀ワイヤ、を有する0.01 Mモノマー電解質溶液からポリマーをデポジットした。また、PProDOT-(Me)₂ は金コーティングされたKaptonTM基板上にデポジットされて対向電極を作成した。

20

【0047】

数字表示ECDが組み立てられて図4A, 4Bに示されるECDを形成した。対向電極はまず最下層に置かれ、ポリマーがコーティングされた側を上向きにした。それから、実験室フィルターペーパーが配置されて薄層のゲル電解質が均一に塗布された。その後、パターニングされた膜が最上部に置かれ、前面(ピクセル)を上向きにした。最後に、光学的に透明なプラスチックを使用して素子を覆い、ゲル電解質が乾燥するのを防いだ。その後、素子は背面コンタクト部を通して電圧出力と接続され、各ピクセルの電圧はD/A変換器インターフェースによってコンピュータプログラムで別々に制御される。対向電極は活性なピクセル全てに共有されアースされた。

30

【0048】

図8Aは、数字表示ECDの写真であって、その背面コンタクト部とともに示されている。ピクセルは独立にアドレスが指定されており、電圧源とのそれらコンタクト部は全て背面コンタクト部を用いて行われた。高いカラーコントラストが得られたのは、金表面とエレクトロクロミックポリマー層の吸収率の差によるものである。

【0049】

負の電圧(例えば、-1V)を一個のピクセルに印加すると、ポリマーは中性状態になり、このポリマーは陰極着色であるので青く見える。正の電圧(例えば、+1V)を印加すると、ポリマーはその漂白状態に切り替わり、従ってそのピクセルはポリマー層の下の金属を示す。素子は、可視領域では %R = 63%の高反射率コントラストを示し、近赤外線領域では %R = 74%のかなり高い反射率コントラストを示す。素子は15%未満のコントラスト損失で10万回以上切り替えることができる。図8B~8Eは金の上でPProDOT-(Me)₂の高いコントラストにより有利となる数字表示ECDを示す。特に、図8B~8Eはそれぞれ数字「2」、「4」、「5」、「8」を示す。

40

【0050】

他の実験結果を、多孔状基板を用いて以下に提示する。以下で試験される素子は本発明

50

に係る背面コンタクト部を含まないが、公表された性能の結果は本発明に係る背面コンタクト部を有する素子と比較して実質的に同一であると予想される。というのは、背面コンタクト部から追加された直列抵抗は一般に 10^{-4} のようにほんのわずかであるからである。

【0051】

金でコーティングされた多孔状膜を作用電極として含み、対向電極としてプラチナフラグを、擬似参照として銀ワイヤを含む一つの3電極セルが、定電位法あるいは動電位法によって電気活性ポリマーフィルムの電気蒸着に使用された。全ての電気化学はEG&G 273Aの定電位電解装置/定電流電解装置を用いて実施された。PXDOTフィルムは、 0.1 M の LiClO_4 /PC電解質溶液に 0.01 M モノマーから Ag/Ag^+ が 1.2 V でデポジットされた。図4A, 4Bに示されたECD400は下記のプロセスによって形成された。

10

【0052】

金(99.99%)は高真空槽熱蒸発器(Denton DV-502A)を用いて多孔状基板(ポリカーボネート、細孔サイズ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、Osmonics, Inc.)420上にデポジットされた。金属化プロセス中、多孔状基板($5\times 5\text{ cm}$)420はクリーンなガラス片($5\times 5\text{ cm}$)と図1Aに示されるマスクのようなシャッターマスク間に挟まれ、1回で膜表面の一方の側をパターンニングする。まず、Auコンタクト層425が形成され、その後伝導トレースとボンダッドを含む金属層が多孔状基板420のもう一方の側に形成された。金属化は高真空($10^{-6}\sim 10^{-5}\text{ Torr}$)下で約 $4.0\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ のデポジション速度で実施された。これらの条件により、DEKTA3030表面形状測定装置で測定して約 50 nm の厚さを持つ導電性の光沢のあるAu表面を得た。金のコンタクト層425と基板の背面の導電トレースとの間の導電率が決められた。

20

【0053】

ゲル電解質415はポリメチルメタクリレートと LiClO_4 を含むACN溶液から作成された。ACNは攪拌されながらゆっくり蒸発され、数滴のPCを混合物に加えて粘性で高伝導(約 $3\text{ mS}/\text{cm}$)な透明のゲルを得た。

【0054】

PProDOT-Me₂フィルム410は、 $1.5\times 2.0\text{ cm}$ のAuでコーティングされたMylarシート405を含む対向電極(CE)上に、 0.1 M の LiClO_4 /PC電解質中で約 150 mC の蒸着電荷を使用して電気化学的にコーティングされた。同様に、活性層430はAuコンタクト層425上に 100 mC のPEDOT、PProDOT、あるいはPProDOT-Me₂でコーティングされた。CEは透明のプラスチック基板上に上向きに配置され、ゲル電解質の薄層は均一に塗布された。また、ゲル電解質数滴を活性層430に加え、ポリマーを十分に膨張させた。最後に、光学的に透過性のウィンドウが外向きに活性電極上に配置されてポリマーフィルムを保護した。

30

【0055】

本発明に従って形成された素子の光学的性質の特徴付けは、積分球に搭載された紫外可視近赤外線(UV-VIS-NIR)分光光度計(Cary 500 Varian)を用いて実施された。同じ構造の空の装置が参照として用いられた。

40

【0056】

多孔状PC基板は、乾燥によりまくり上がる傾向があるためプロピレンカーボネートなどの高沸点溶媒がポリマーの電気化学的蒸着に選択された。定電位法は、所望の電荷量を通るまで一定の電位を一つの3電極セル構成に印加するもので、金属化膜上にジオキシチオフエンをベースとするポリマー(PXDOT)を電気化学的にデポジットさせるという最も便利な手法である。しかしながら、ポリ(BEDOT-B)のデポジット処理に関しては、 Ag/Ag^+ に対して -0.5 V と 1.0 V 間のマルチスイープスキャンのみが膜上でうまく付着したポリマーフィルムをもたらした。金属化基板は表面抵抗が低く(約 $5\text{ }\Omega/\text{sq}$)、電極表面に沿った抵抗降下の効果を最小化する。従って、ポリマーは外部から電位をかけられた状態で容易にドーピング/脱ドーピングを行うことができる。全て

50

の場合で、ECポリマーの電気化学的挙動は数千回ものスイッチングにおいても安定であることがわかった。

【0057】

カラーコントラストに関するECDの完全な性能を決定するために、作用電極(WE)の活性層をより電気活性な材料を含むCEと対にする必要があった。CEの電気化学的特性はスイッチングスピードと活性層の光学的コントラストを制限しない。しかしながら、CE上にデポジットされたポリマーの性質は運動性能に影響するが、可視光-近赤外線領域での安定状態の性質(%Rなど)には影響を及ぼさない。下記の表1は、実施された実験で使用されたポリ3,4-アルキレンジオキシチオフエンをベースとする5つの素子(D1~D5)の特徴を挙げている。

10

【0058】

【表1】

表1

デバイス#	活性層	対向電極	注記
1	PProDOT-Me ₂	PEDOT*	活性層にスリット有
2	PEDOT	PEDOT	O ₂ 雰囲気下で作製
3	PProDOT	PEDOT	同上
3'	PProDOT	PProDOT	同上
4	ProDOT-Me ₂	PProDOT-Me ₂	同上
4'	ProDOT-Me ₂	PProDOT-Me ₂	Ar雰囲気下で作製し密封
5	PEDOT and P(BEDOT-B)	PEDOT	O ₂ 雰囲気下で作製

20

30

*金-マイラー上にコーティング

【0059】

D1は、上記の非多孔状基板の上の従来のスリットを入れた素子であり、D2、D3、D4は、本発明に係る多孔状基板の上に活性層としてそれぞれポリ3,4-エチレンジオキシチオフエン(PEDOT)、ポリ3,4-プロピレンジオキシチオフエン(PProDOT)、PProDOT-Me₂で構成された素子である。D5は、本発明に係る多孔状基板の上に2x2ピクセル構成を有する二重ポリマー(PEDOT及びポリ(BEDOT-B))反射型素子を表す。

40

【0060】

図9Aは、2つの極端なレドックス状態における可視領域(400-800nm)から近赤外線領域(800-1600nm)までの本発明の実施形態に係るD3素子の反射率(%R)を示す。図9Bは、完全な還元状態あるいは中性状態の活性層の写真である。中性状態では、反射率は可視領域で低く、%R_{VIS}=20%である。しかしながら、近赤外線反射率は高く、図9Aの曲線Aで示されるように%R_{NIR}=95%である。酸化状態では可視の反射率は、%R_{VIS}=70%まで上がる。ポリマーは可視領域で高度に透過性となり、金電極層は図9Cで示されるように見える。近赤外線領域で反射率の同時低下が観察され、%R_{NIR}=25%である。電極は還元状態と中性状態の両方で可視であ

50

る。還元状態では、ポリマーにより着色（例えば、青）されている。酸化状態では、ポリマーは透過性になり、故に、金が可視になるので素子は金になる。

【0061】

図10は、可視領域と近赤外線領域全体に渡る の関数として、D2（曲線A）、D3（曲線B）、D4（曲線C）に対し、相対的反射率コントラスト（ $\%R = \%R_{中性} - \%R_{酸化}$ ）を示す。これらの値の比較はD3とD4が近赤外線領域で最高のコントラスト（ $R_{NIR} = 70\%$ ）を持っており、D4は可視領域で最高のコントラスト（ $R_{VIS} = 55\%$ ）を持っている。これは立体的に困難な環に誘起されるより隙間のある形状のせいかもしれないし、そのことによりドーピングレベルをより高くなり、それによってコントラスト比もより高くなる。下記の表2に見られるように、D1は可視領域及び近赤外線領域でD4より高い $\%R$ 値を有する。このことはAu-Mylar層（D1に使用される）とAuでコーティングされた多孔状基板（D4に使用される）の物理的特徴、例えば厚さや全反射率など、の差のせいかもしれない。

【0062】

【表2】

表2

デバイス#		D1	D2	D3/D3'	D4/D4'	注
VIS 対照	$\Delta\%R_{VIS}$	55%	40%	40%	55%	
	$\lambda(\Delta R_{max})$	/nm	600	573	534	549
NIR 対照	$\Delta\%R_{NIR}$	80%	40%	70%	70%	
	$\lambda(\Delta R_{max})$	/nm	~1750	1265	1260	1540
η	$/cm^2 \cdot C^{-1}$	*	259	372	607	$\Delta\%R=95\%$
Time	/ms	*	1050	400/170	100/90	$\Delta\%R=95\%$
		*	650	380/160	95/88	$\Delta\%R=80\%^{**}$

* N/A

** $\%R=10\%$ 対 $\%R=10\%$ 対照との比較

【0063】

D4タイプの素子はグローブボックスの中で構成されて、酸素と水がないことを確かめた。PProDOT-Me₂をベースにした素子の電気化学スペクトルは、図11Aに示され、机上で作られる素子と同じ光学的特性、例えば $\%R_{VIS} = 55\%$ と $\%R_{NIR} = 70\%$ 、を示す。還元（曲線a）の場合、スペクトルは $\lambda = 620nm$ （ $\%R_{VIS}$ の最小値）で急激な吸収ピークを示す。酸化では吸収率が減少し、これは近赤外線領域での1極遷移（曲線d~f）と2極遷移（曲線h~k）の増加と同時に起こる。光学的挙動は数回のスイッチングにおいて安定して反転可能であり再現可能でもある。しかし、素子のエレクトロクロミックスイッチング特性で異常な挙動が観察された。-1.0Vと-0.4V間の電圧（曲線a~d）では、反射率の変化は近赤外線領域で20%であり、一方可視領域では注目すべき反射率のコントラストは無い（ $\%R_{VIS} = 0$ ）。可視のウィンドウでの最初の反射率の変化は-0.2V（ $\%R_{VIS} = 5\%$ 、比較として $\%R_{NIR} = 50\%$ ）で現れる。この特異な挙動はポリマーの形態進化によって誘起されるかもしれない。酸化では、形態の変化は μm の桁で起こり、相当

する波長はより分散していて反射が少ない。

【0064】

現場での反射率電気化学スペクトルを実施し、図4A, 4Bに示される二重ポリマーECD400の最上部ポリマー作用電極層430の光学的変化をモニターした。作用電極430は対向電極410に関して-1V(図4A)から+1V(図4B)へ切り替わった。紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)分光光度計に搭載された積分球を使用して、全反射スペクトル(特異的及び拡散性)が、図11Bで示されるような印加された各電圧で記録された。負の電圧(例えば、-1.0V)を装置400に印加すると、ポリマーは中性状態になり、PProDOT-(Me)₂が陰極着色して深い青に見えた。-1.0V(曲線a)でのスペクトルは、ポリマーのπ-π*遷移に相当するλ_{max}=620nm(%Rの最小値)で急激な吸収ピークを示す。電圧が段階的に+1.0Vまで増加されるにつれて、可視領域の吸収率は減少し、近赤外線領域(700~1200nm)に新しい吸収帯域が観察された。完全な酸化状態の場合、ポリマー430は漂白状態に切り替わった。この段階で、電極(図示せず)からなる金属層425は透明な作用電極430を通して可視となり、完全に肉眼で観察可能となった。素子400は可視領域では%R~60%、近赤外線領域では%R~75%までの高い反射率コントラストを示した。

10

【0065】

別の組の実験では、電極上に明らかなスリットがある従来のD1素子とは対照的に、多孔状WEを使用すると活性層上に均一なカラースイッチングを与えることがわかった。図12Aに示されるD3'で実施される電位ステップ実験では、スイッチングタイムは中性状態と酸化状態間で5秒及び1秒毎に設定された。近赤外線(1540nm)で記録された反射率は、どんなスイッチングタイムでも同じコントラストを示す。光学的スイッチは素早く完全に反転可能であるとわかった。図12Bに示される時間軸の拡張は実際のスイッチングタイムをより正確に測定し、これら2つの極端なレドックス状態間で約200msである。表2は異なる素子に対するスイッチングタイムの値を含む。D3及びD3'は、それぞれCE、PEDOT、PProDOT上でコーティングされたポリマーの性質のみ異なり、約400msと200msのスイッチングタイムを有する。全ての場合において、スイッチングタイムは1/2秒より短く、反射型ECDの場合では最低記録値を表す。スリットを入れた金-Mylar電極を多孔状金属化基板で置換すると、ECD素子の性能が実質的に改良されることがわかった。

20

30

【0066】

素子の安定性を3秒毎に-1Vと+1V間で180,000回D4'を切り替えて調査し、一方で同時に1540nmで%Rをモニターした。初期のD4'のコントラストは図13に示すように75%である。実験中を通して、酸化形状の活性層は%R_{NIR}=20%で安定であり、中性形状の活性層の反射率は95%から89%にゆっくりと減少する。180,000回のスイッチングが終了するのに続いて、素子は延長時間の間コントラスト電圧に保持され、初期のコントラスト値は1分で回復した。このことは、コントラストの減少がスイッチング速度の減少(>3s)によることを指示する。素子がシールされなかった場合(D4)、反射率の減少はより高速で起こり、35,000回のスイッチング後すでに%R=15%となる。このことは、素子の長期の安定性が不活性の条件と密接に関わっていることを証明している。大気中のポリマーの不可逆な酸化と溶媒のゆっくりした蒸発は中性形状における素子の反射率の急速な減少の主原因であるが、酸化形状の活性層はD4及びD4'に対して同じ安定性を示す。

40

【0067】

合成着色効率(CCE)は、素子の電力効率を測定するのに効率的で実践的なツールである。それは光学的密度変化量(OD)を決定し、その変化量はかなり大きい電位ステップ中に注入/放出される電子の電荷(Q_d)の関数として導かれ、すなわちポリマーに光学的変化をもたらすのに必要な電荷量を意味する。この概念は、エレクトロクロミック材料に広範囲に使用されており、異なる材料を含むECDを比較する。ODは、方程式

$$OD = \frac{Q_d}{\epsilon \cdot d} \text{ によって電気のドーピング/脱ドーピング電荷量}(Q_d)\text{と直接関係}$$

50

しており、ここで (cm^2 / C) は任意の での合成着色効率である。着色効率の実験は一連の定電位ステップからなり、それらは中性状態 (-1 V) から酸化状態 ($+1 \text{ V}$) までかけられ、一方でセルを通過する電荷は反射率の現場での測定によって時間に対して測定される。記録された電荷 (Q_{tot}) はポリマーレドックス電荷 (Q_{d}) と、光学的遷移をもたらすのに必要な電荷と、ポリマーの抵抗降下 (Q_{resist}) との合計である。抵抗降下は記録される電荷を補正するために決定される。反射率は図 12 B で示される $\% R_{\text{max}}$ での可視領域に記録される。

【0068】

CC E 実験は通常透過型の素子で実施されるが、この実験では反射型素子に対して値が得られた。比較として、95%の光学変化に対して計算された着色効率 (\quad) と関連するスイッチングタイムが表 2 に挙げられている。ポリ 3, 4 - アルキレンジオキシチオフエン誘導体のスイッチングタイムは PEDOT (1.05 s)、PProDOT (170 ms) から PProDOT - Me₂ (90 ms) まで増加する。それら固有の伝導率に加えて、それらの形態はレドックススイッチ中の電荷キャリアの可動性において重要な役割を果たす。置換され妨げられたジオキシチオフエン環はより隙間の多い / 接近し易いレドックス位置を提供し、それらの位置はポリマーのスイッチング速度を改良する。加えて、表 2 はいかなるヒステリシス効果をも取り除くように $\% R = 10\% \sim 90\%$ のスイッチングタイムの値を含む。還元状態から実験を開始すると、ポリマーの伝導率が低くなり、酸化プロセスの開始を妨げることがある。PEDOT、PProDOT、PProDOT - Me₂ に対して測定された着色効率値は、 $259 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ 、 $372 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ 、 $604 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ である。PProDOT - Me₂ は、図 12 B に示されるように多孔状基板ベースの素子で 100 ms 未満の間に 95% の完全なコントラストを示す。そのような状態では、光学的反応速度は装置の光学的特徴 (30 ms 毎に 1 回測定) により許容される限界値に到達する。このことは、素子のエレクトロクロミック性能の限界値が材料の性質と選択、高分子電解質、組み立てステップなどの反射型 ECD を構成する要素によってではもはや十分ではないことを意味する。

【0069】

動的安定性に加えて、本発明に係る素子の受動的な安定性を調査した。図 14 A, 14 B は、活性層の酸化状態と中性状態の両方に対する可視領域 (a) と近赤外線領域 (b) で反射率 $\% R$ のばらつきを示している。この実験では、周期的に一つのパルス (1 秒間に -1 V あるいは $+1 \text{ V}$) がかけられて、その後 5 分間 WE (開回路) を切断する。 $\% R$ は時間の関数として記録された。従って、メモリーの効果は切断段階中にモニターされ、素子の能力を定量化してパルスによって与えられた反射率を維持した。中性状態の反射率は可視領域の図 12 B で相当に安定であり、パルスは必要なかった。酸化状態の反射率は 5 分間で $\quad / \quad \cdot t (\% R_{\text{VIS}}) = 0.4 \% \text{ min}^{-1}$ の損失を示した (図 7 B)。初期の $\% R$ を回復するのに短いパルス ($+1 \text{ V}$) が必要である。この挙動は近赤外線領域において逆である。素子がその中性状態で維持される場合、開回路段階中の $\quad / \quad \cdot t (\% R_{\text{NIR}}) = 1 \% \text{ min}^{-1}$ が記録される。しかし、 $\% R$ がいまだ高い (68% 超) ので、反射率損失は大きくはない。これはシールされた素子がエネルギーの短時間の供給でその完全な反射特性を示すことができることを明らかにしている。非シールタイプ素子の場合と同様であるが、近赤外線反射率はより大きく減少する ($\quad / \quad \cdot t (\% R_{\text{NIR}}) = 1 \% \text{ min}^{-1}$) 。

【0070】

これら素子のエネルギー消費を確立するため、本発明に係る多孔状タイプ ECD (D4) を切り替えるのに必要な電力が従来のスリット式 ECD (D1) と比較された。表 3 は D1 と D4 の電気的特徴を含み一つのレドックス状態から別のレドックス状態へ切り替えるのに必要な面積単位毎のエネルギー (E) を計算する。

【0071】

【表 3】

表3

	D1 スリット入りデバイス	D4 多孔性デバイス
ΔV^*	2 V	2 V
面積	10 cm ²	3 cm ²
電荷, Q	1.5 mC/cm ²	0.67 mC/cm ²
電力, P _{max}	0.6 mW/cm ²	12 mW/cm ²
パルス時間, t	10 秒	1 秒
エネルギー E	3 mJ/cm ²	1.33 mJ/cm ²

* -1V ~ +1V ** ピーク強度

10

20

【0072】

エネルギーは下記の方程式を用いて計算される。

【0073】

【数1】

$$E = \int \Delta V i dt$$

30

【0074】

ここで V は素子を切り替えるのにかかるパルス (-1V ~ +1V) である。この条件で、

【0075】

【数2】

$$E = \Delta V \int i dt = \Delta V Q(t)$$

40

【0076】

であり、Q(t) はパルス中に必要な電荷である。本発明に係る多孔状基板をベースにした素子(D4)は、従来のスリット式ECD(D1)と比較して、スイッチを切り替えるのに実質的に必要な電力はより少ないことが明らかである。

【0077】

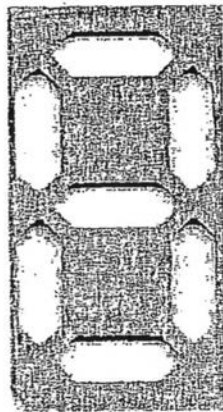
最新式のリチウム電池(400 kJ · Kg⁻¹、111 W · Kg⁻¹)に接続された1 m²の表面活性素子(約600 g / m²)とすると、D4は8000時間(1年)維持される。さらに、D1とD4はそれぞれ13,000回と30,000回スイッチングできる。1日に500回スイッチングしてその後1レドックス状態に保持される場合、1Kg電池は50日間D4タイプ素子を操作することができ、一方でD1は約21日だけ操作できる。

50

【 0 0 7 8 】

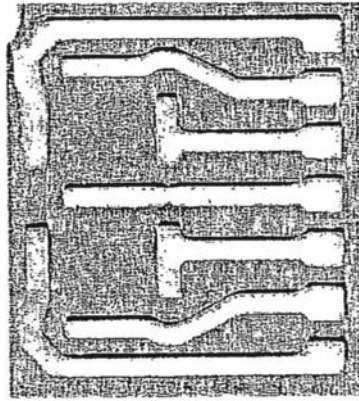
本明細書に記載された実施例と実施形態は実例を示す目的のみのためであり、その光における様々な修正と変化が当該技術の専門家によって示唆されてこのアプリケーションの精神と範囲内に含まれることになっている。本発明はその精神あるいはその重要な要因から逸脱することなく他の特定の形状を取ることができる。

【 図 1 A 】



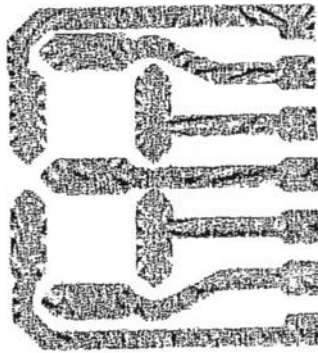
(a)

【図 1 B】



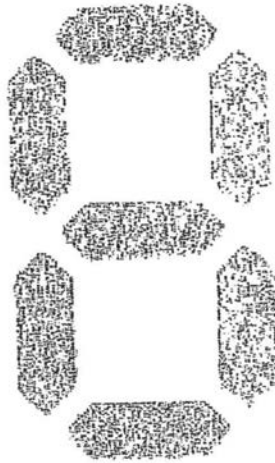
(b)

【図 1 C】



(c)

【 図 1 D 】



(d)

【 図 2 A 】

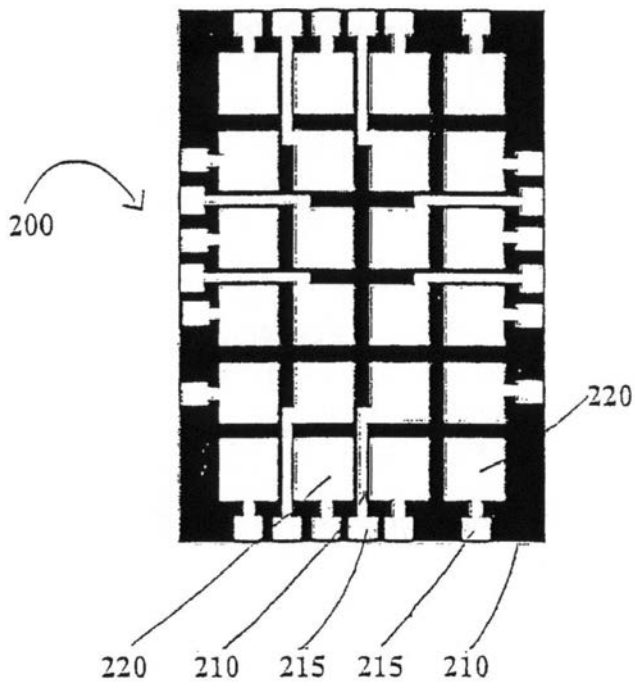


FIG. 2 (a)

【 図 2 B 】

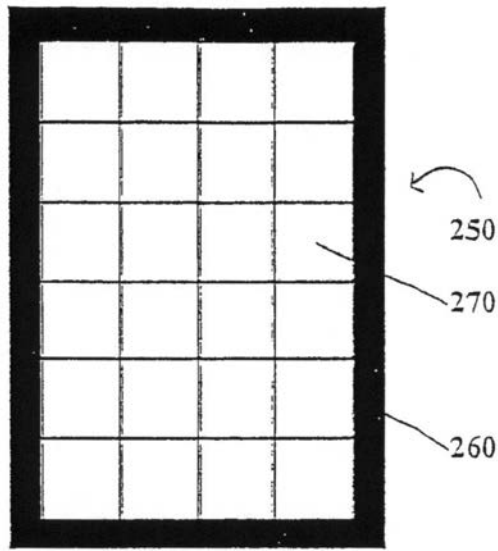
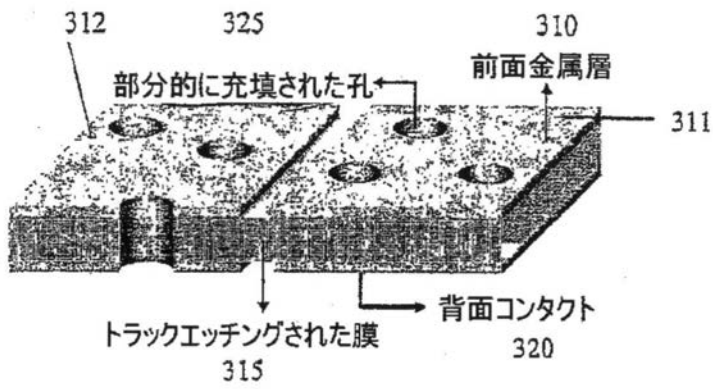
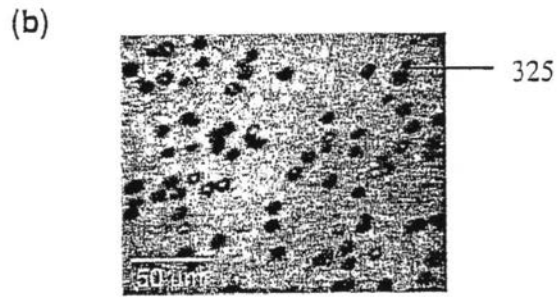


FIG. 2 (b)

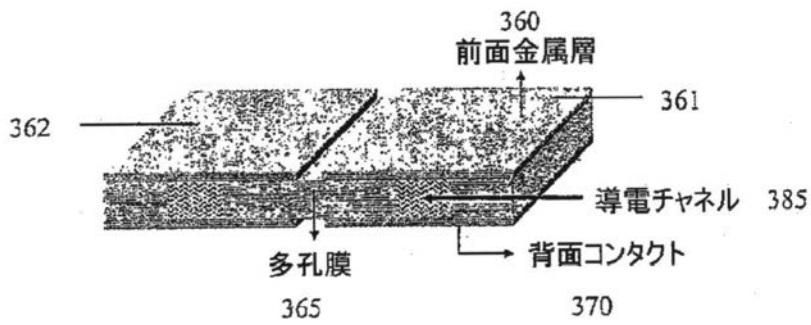
【 図 3 A 】



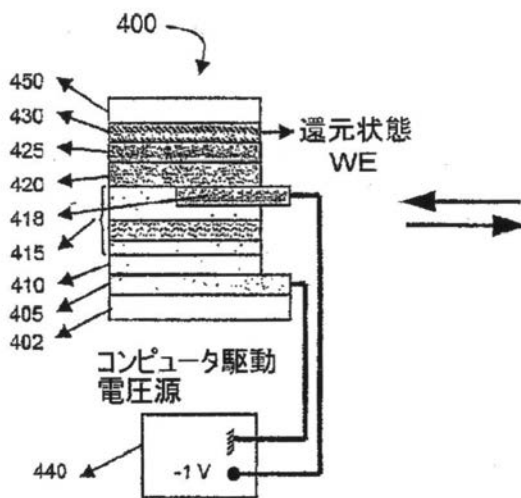
【 図 3 B 】



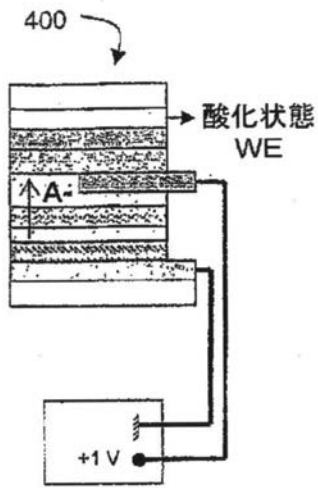
【 図 3 C 】



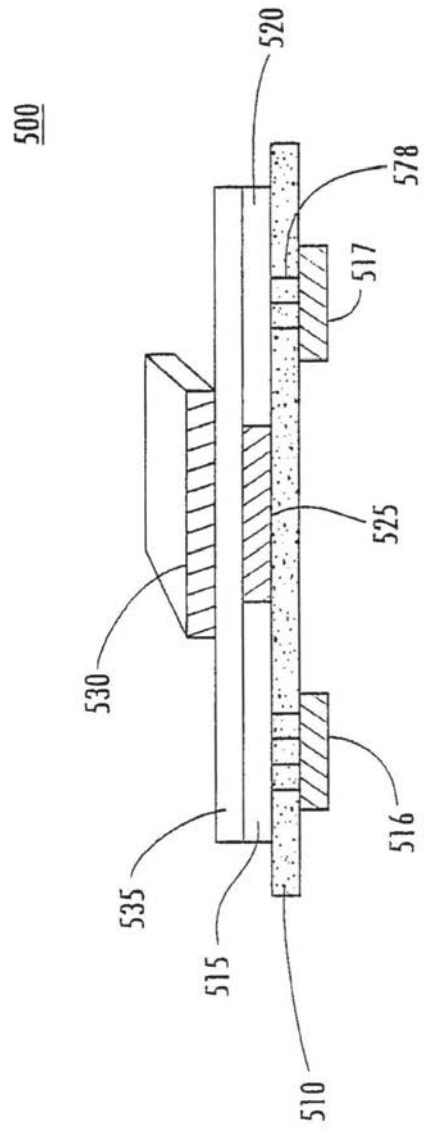
【 図 4 A 】



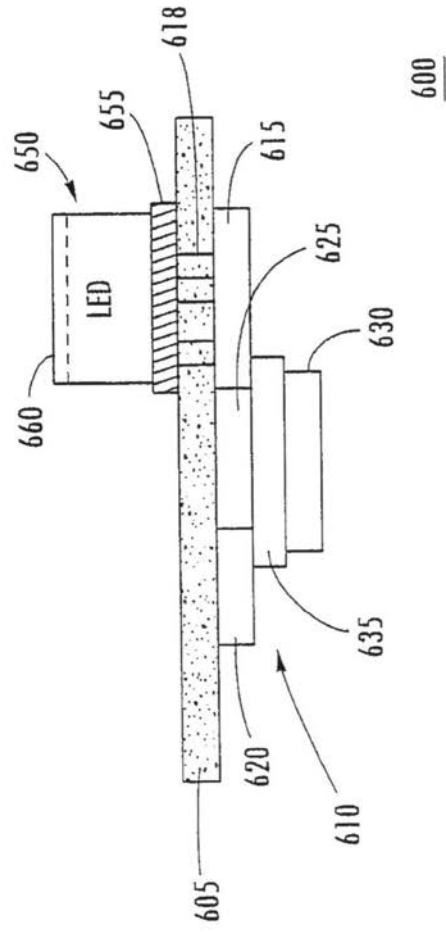
【 図 4 B 】



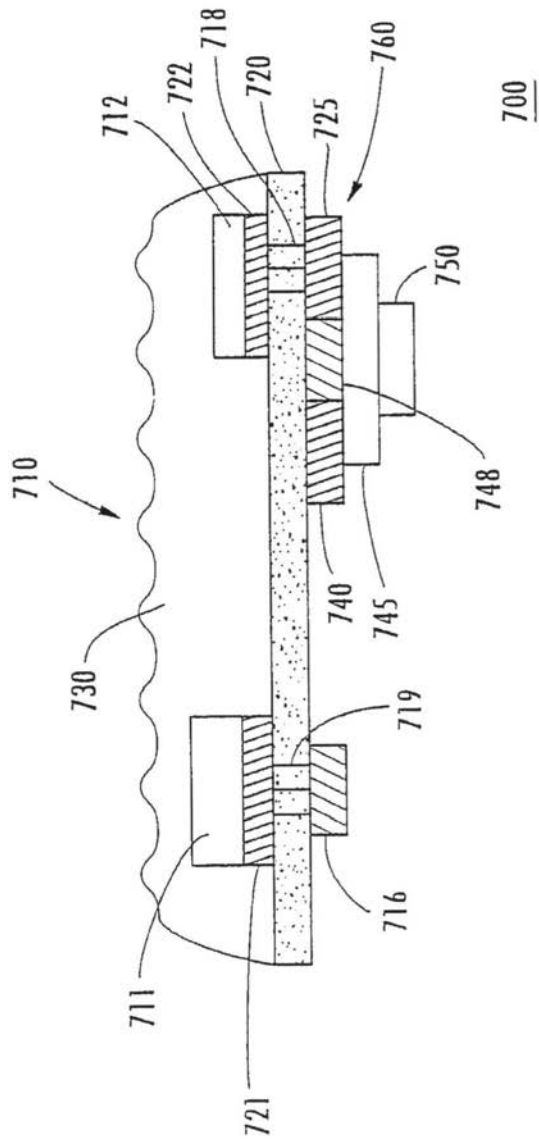
【図 5】



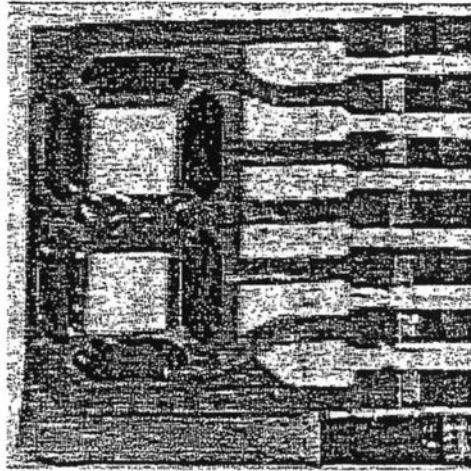
【 図 6 】



【 図 7 】

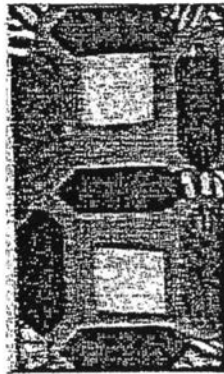


【 図 8 A 】



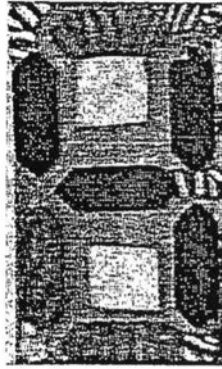
(a)

【 図 8 B 】



(b)

【図 8 C】



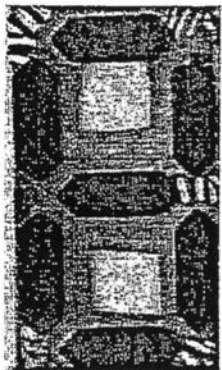
(c)

【図 8 D】



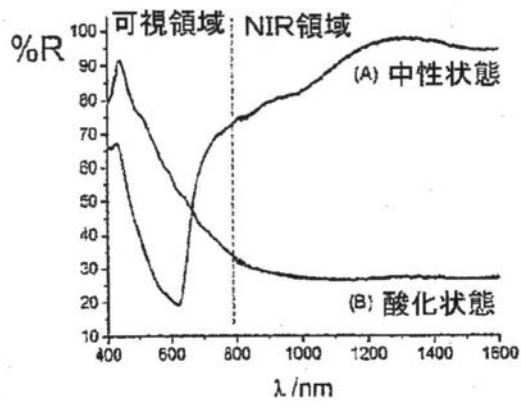
(d)

【図 8 E】



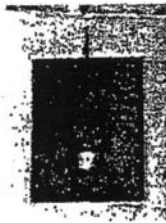
(e)

【 図 9 A 】



【 図 9 B 】

中性状態

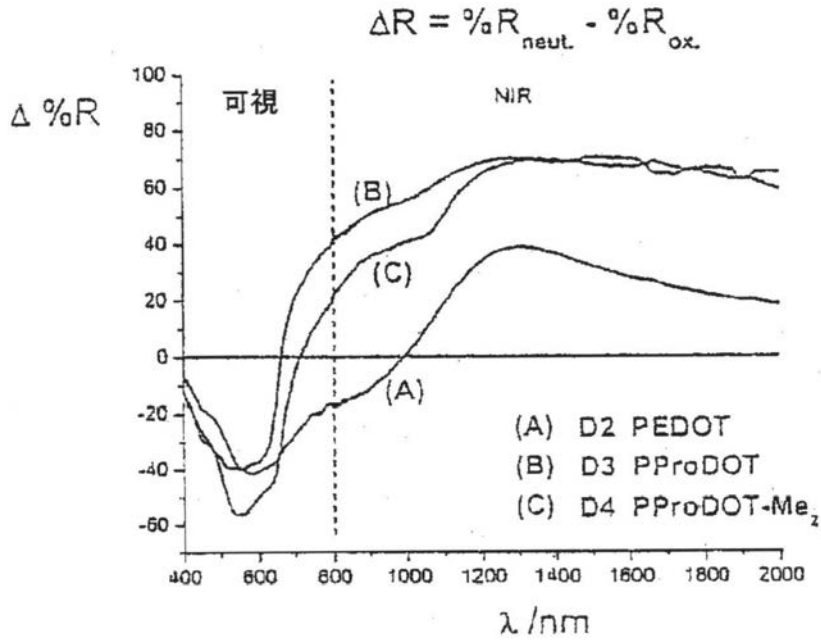


【 図 9 C 】

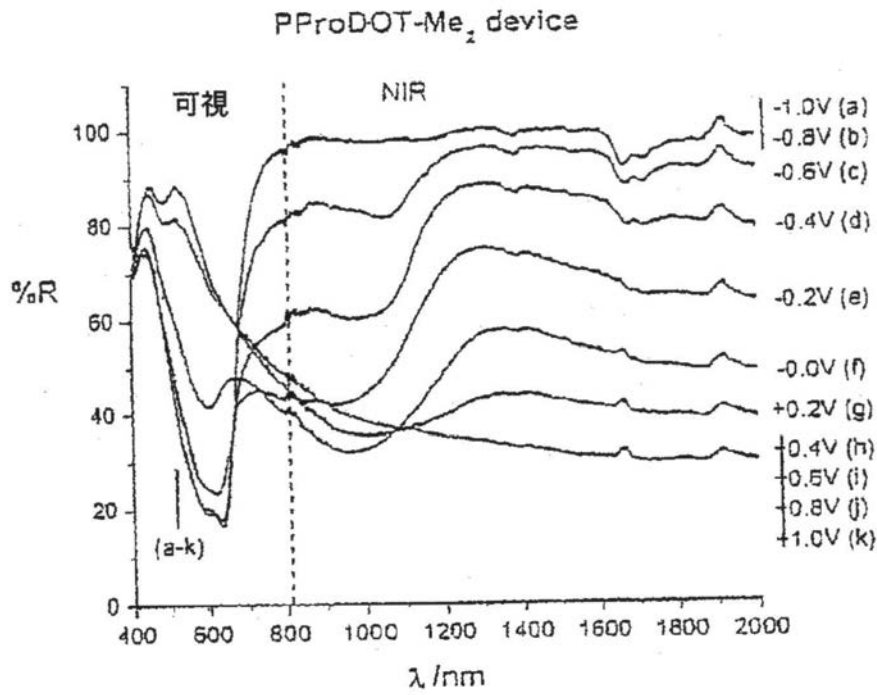
酸化状態



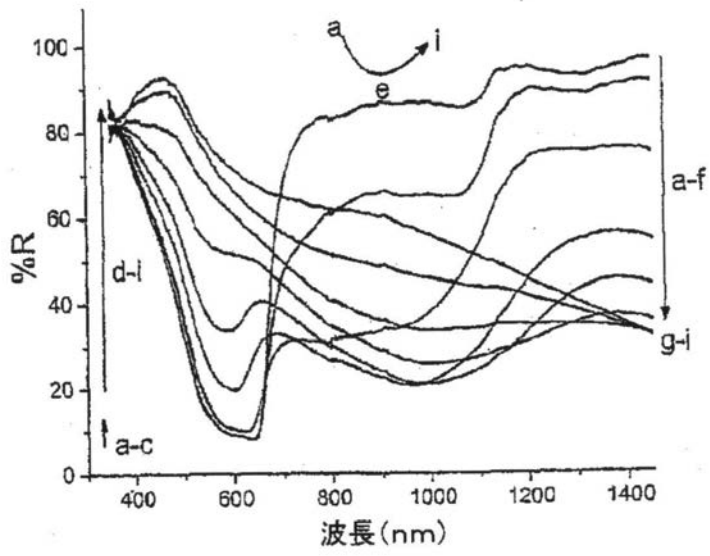
【 図 1 0 】



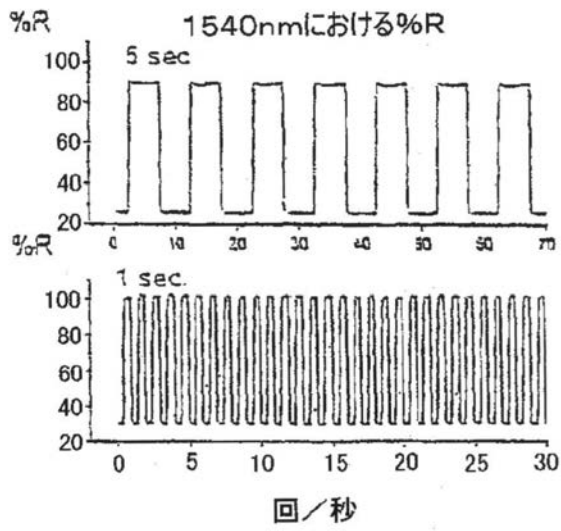
【 図 1 1 A 】



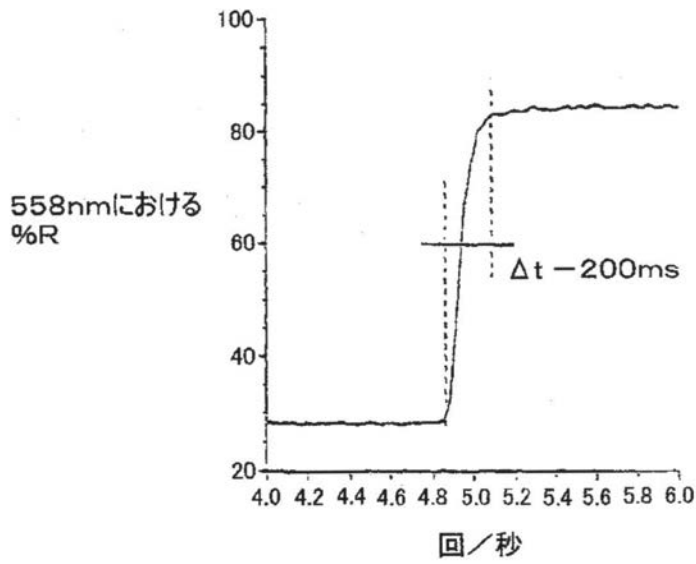
【 図 1 1 B 】



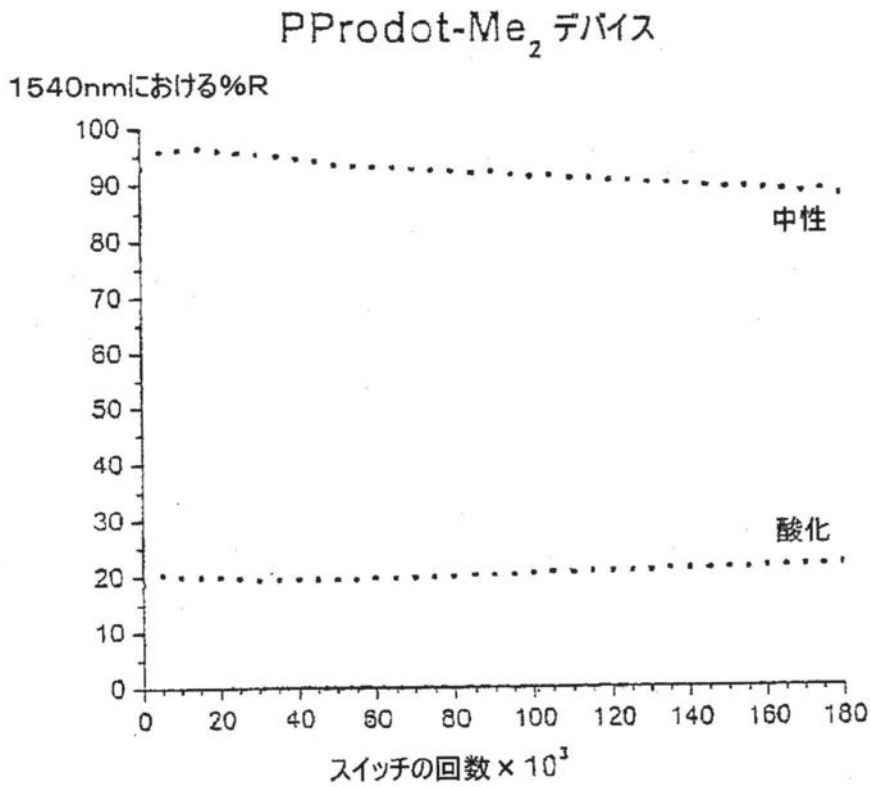
【 図 1 2 A 】



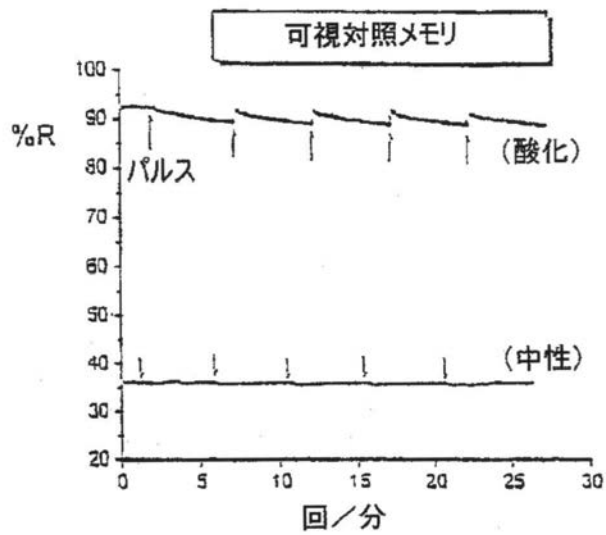
【図12B】



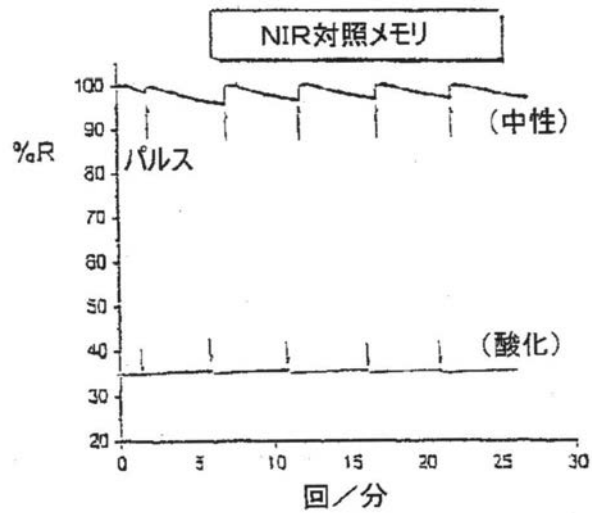
【図13】



【図 1 4 A】



【図 1 4 B】



【手続補正書】

【提出日】平成26年1月24日(2014.1.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

垂直集積電子デバイスを製造するための方法であって、
 複数の孔を有した多孔状膜基板を設けるステップと、
 前記多孔状膜基板の裏面上に少なくとも1つの導電裏面コンタクト層を形成するステップと、
 前記多孔状膜基板の表面上に、多孔状電極である少なくとも1つの表面金属層電極を形

成するステップであって、前記裏面コンタクト層と前記表面金属層電極とは前記多孔状膜基板によって隔てられる、前記表面金属層電極を形成するステップと、

前記少なくとも1つの表面金属層電極と前記裏面コンタクト層とに接触している前記多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップであって、前記導電性液体はゲル電解質を含有するとともに、前記多孔状膜基板の前記複数の孔を貫通して浸入する、前記多孔状膜基板に導電性液体を塗布するステップと、

前記導電性液体を前記複数の孔の中で乾燥させて、前記表面金属層電極と前記裏面コンタクト層との間に電気接続を提供するための導電チャネルを形成するステップとを備え、前記垂直集積電子デバイスは、エレクトロクロミックディスプレイ素子、エレクトロルミネッセント素子、又は薄膜トランジスタである、製造方法。

【請求項2】

支持層を設けるステップと、

前記支持層上に少なくとも1つの金属層からなる第1の電極層を形成するステップと、電気化学的に活性な対向電極層を前記第1の電極層の上にデポジットするステップと、

前記対向電極層上に電解質を内部に有する多孔状セパレータを設けるステップであって、同セパレータの上に、前記裏面コンタクト層及び前記表面金属層電極を両面に備えた前記多孔状膜基板が設けられる、前記多孔状セパレータを設けるステップと、

前記表面金属層電極上に電気化学的に活性な作用電極層をデポジットするステップとをさらに備え、前記電気化学的に活性な作用電極層はエレクトロクロミック的に活性な作用電極層であり、前記垂直集積電子デバイスはエレクトロクロミックディスプレイ素子である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記多孔状膜基板の複数の孔のうちの少なくとも一部が少なくとも部分的に、前記表面金属層電極又は前記裏面コンタクト層によって充填されていないことによって、前記部分的に充填されない孔内を前記対向電極層と前記電気化学的に活性な作用電極層との間で、前記電解質が移動することが可能である、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

導電性液体を塗布する前記ステップは、少なくとも1つの表面金属層電極を形成する前記ステップの後に行われ、前記導電性液体は前記多孔状膜基板を通して浸入する前に前記表面金属層電極を通して浸入する、請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】

導電性液体を塗布する前記ステップは、少なくとも1つの表面金属層電極を形成する前記ステップと少なくとも1つの導電裏面コンタクト層を形成する前記ステップとのうちの少なくとも1つの前に行われる、請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】

前記塗布は少なくとも1つの領域を特定した導電ポリマーブリッジを形成し、領域を特定した伝導ネットワークが形成される、請求項1に記載の製造方法。

【請求項7】

前記塗布は前記導電性液体のインクジェットプリンティングで行う請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記表面金属層電極の厚さは60nm未満である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項9】

前記エレクトロクロミック的に活性な作用電極層はポリマーからなる請求項2に記載の製造方法。

【請求項10】

前記ポリマーは電気化学的コーティングのプロセスを使用して形成される請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】

前記ポリマーは溶液処理を使用して形成される請求項9に記載の製造方法。

【請求項 1 2】

前記溶液処理ステップは、インクジェットプリンティング又はマスクを通したスプレーコーティングである、請求項 1 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

二重ポリマー反射型エレクトロクロミック素子であって、

表面金属層を表面上に有する多孔状膜基板であって、該表面金属層は複数の電極としてパターンニングされており、前記多孔状膜基板から離れて該表面金属層の面にポリマーの作用電極層を有する、前記多孔状膜基板と、

前記多孔状膜基板の裏面上に導電性トレースを有する導電性裏面コンタクト層と、

前記裏面コンタクト層に第 1 ゲル電解質層を通じて電氣的に接続される多孔状セパレータと、

ポリマーを含む電気化学的に活性な対向電極層であって、該対向電極層は第 2 ゲル電解質層を通じて前記多孔状セパレータ及び前記第 1 ゲル電解質層に電氣的に結合されており、かつ、プラスチック支持層をコーティングする金属上に設けられる、前記対向電極層と、を備える素子。

【請求項 1 4】

前記ポリマーの作用電極層上に設けられる透明なプラスチックウィンドウを更に備える、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 1 5】

前記ポリマーの作用電極層は、ポリ 3, 4 - プロピレンジオキシチオフエン (P P r o D O T - (M e) ₂) を含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 1 6】

前記ポリマーの作用電極層は、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T) を含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 1 7】

前記電気化学的に活性な対向電極のポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフエン (P E D O T) を含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 1 8】

前記電気化学的に活性な対向電極層のポリマーは、ポリ 3, 4 - プロピレンジオキシチオフエン (P P r o D O T - (M e) ₂) を含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 1 9】

前記電氣的に活性な対向電極層と前記ポリマーの作用電極との間に D C バイアスを印加するように接続されるコンピュータ駆動電圧源を更に備える、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 2 0】

前記プラスチック支持層はマイラーを含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 2 1】

前記多孔状膜基板はポリカーボネートを含む、請求項 1 3 に記載の素子。

【請求項 2 2】

前記第 1 ゲル電解質層及び前記第 2 ゲル電解質層は、ポリメチルメタクリレート、L i C l O ₄、アセトニトリル及びプロピレンカーボネートを含む、請求項 1 3 に記載の素子。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/336 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 1 3 Z
H 0 5 B 33/06 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 2 6 C
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 1 L 29/78	6 2 7 C
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/06	
H 0 5 B 33/26 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	A
H 0 5 B 33/14 (2006.01)	H 0 5 B 33/10	
H 0 1 L 23/12 (2006.01)	H 0 5 B 33/26	A
G 0 9 F 9/00 (2006.01)	H 0 5 B 33/26	Z
G 0 9 F 9/30 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	Z
H 0 1 L 27/32 (2006.01)	H 0 1 L 23/12	5 0 1 P
	G 0 9 F 9/00	3 3 8
	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z

(72)発明者 レイノルズ、ジョン アール。
 アメリカ合衆国 3 2 6 0 6 フロリダ州 ゲインズビル エヌダブリュ トゥエンティフォース
 プレイス 3 6 4 5

(72)発明者 アーガン、アブニ エイ。
 アメリカ合衆国 3 2 6 0 1 フロリダ州 ゲインズビル ユニバーシティ ビレッジ 3 2 5
 アpartment ナンバー 3

(72)発明者 ベラル、マチュー
 フランス国 F - 4 9 2 5 0 サン マチュラン シュー ロワール リュ ド ロモヌリー 3
 3

(72)発明者 オーベール、ピエール アッシュ。
 フランス国 F - 7 0 1 7 0 ポート シュー サオーヌ アブニュー デュ パーク 1 9 ビ
 ス

Fターム(参考) 3K107 AA01 AA05 BB01 CC41 CC45 DD11 DD21 DD26 DD31 DD38
 DD39 DD43X DD43Y DD43Z DD44X DD44Y DD44Z FF15 FF19 GG06
 GG08
 5F033 GG03 HH13 HH14 HH38 JJ07 JJ13 JJ14 KK13 KK14 MM30
 NN30 PP06 PP12 PP15 PP19 PP20 PP26 QQ73 VV07 VV15
 WW02 WW07 XX00 XX03
 5F110 BB01 CC06 DD01 EE01 EE42 EE48 FF01 FF27 GG05 GG42
 HK01 HK32 HK42
 5G435 AA01 AA17 BB05 BB13 CC05 EE13 EE42 GG21 HH12 HH20
 KK10