

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4854217号  
(P4854217)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01)  
G09F 9/30 (2006.01)

F 1

G02F 1/15  
G02F 1/15 506  
G02F 1/15 508  
G09F 9/30 380

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-140861 (P2005-140861)  
 (22) 出願日 平成17年5月13日 (2005.5.13)  
 (65) 公開番号 特開2006-106669 (P2006-106669A)  
 (43) 公開日 平成18年4月20日 (2006.4.20)  
 審査請求日 平成19年12月4日 (2007.12.4)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-144829 (P2004-144829)  
 (32) 優先日 平成16年5月14日 (2004.5.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-265054 (P2004-265054)  
 (32) 優先日 平成16年9月13日 (2004.9.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100105681  
 弁理士 武井 秀彦  
 (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 加藤 拓司  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多色表示素子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表示電極と、該表示電極に対して間隔を有して対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、十分な色濃度に発色するための必要電荷量( $mC/cm^2$ )が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有する多色表示素子であって、

前記2種類以上エレクトロクロミック組成物は、異なる色を発色する有機エレクトロクロミック化合物を表面に付着させることにより導電特性を変えた導電性または半導体性微粒子であることを特徴とする多色表示素子。

## 【請求項 2】

表示電極と、該表示電極に対して間隔を有して対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量( $mC/cm^2$ )のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有するものであり、異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物E1、E2、……En(nはエレクトロクロミック組成物の種類の数)が、それぞれの発色状態になるための閾値電圧が|Vc(E1)|>|Vc(E2)|>……>|Vc(En)|の関係にあるとき、十分な色濃度に発色するための必要電荷量Qcが|Qc(E1)|<|Qc(E2)|<……<|Qc(En)|の関係をもつ組み合わせであることを特徴とする多色表示素子。

10

20

**【請求項 3】**

表示電極と、該表示電極に対して間隔をおいて対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量( $mC/cm^2$ )のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有するものであり、異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物E1、E2、…En( $n$ はエレクトロクロミック組成物の種類の数)が、それぞれの発色状態になるための閾値電圧をVc(E1)、Vc(E2)、…Vc(En)、消色状態になるための閾値電圧をVd(E1)、Vd(E2)、…Vd(En)とした場合、 $Vc(E1) > Vc(E2) > \dots > Vc(En) > Vd(En) > \dots > Vd(E2) > Vd(E1)$ の関係をもつ組み合わせであることを特徴とする多色表示素子。10

**【請求項 4】**

イエロー、マゼンタ、シアンを発色する3種類のエレクトロクロミック組成物を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の多色表示素子。

**【請求項 5】**

エレクトロクロミック組成物が有機エレクトロクロミック化合物を担持した導電性または半導体性微粒子から成ることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載の反射型多色表示素子。20

**【請求項 6】**

異なる色を発色する有機エレクトロクロミック化合物を導電特性の異なる導電性または半導体性微粒子に各々担持した複数種類のエレクトロクロミック組成物を積層して成ることを特徴とする請求項5に記載の反射型多色表示素子。

**【請求項 7】**

表面に有機エレクトロミック化合物を付着させることにより導電特性を変えた導電性または半導体性微粒子を用いたことを特徴とする請求項6に記載の反射型多色表示素子。

**【請求項 8】**

表示層が任意のパターンに形成されていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の多色表示素子。

**【請求項 9】**

表示層を有する表示電極と対向電極の間に白色反射層を設けたことを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の多色表示素子。30

**【請求項 10】**

前記電解質が顔料微粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の表示素子。

**【請求項 11】**

表示電極基板上、または、対向電極基板上に駆動素子が形成されていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の多色表示素子。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、多色表示素子に関する。

**【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おこなわれている。従来のディスプレイであるCRTや液晶ディスプレイに対して電子ペーパーに必要な特性としては、反射型表示素子であり、かつ、高い白反射率・高いコントラスト比を有すること、高精細な表示ができること、表示にメモリ効果があること、低電圧で駆動できること、薄くて軽いこと、安価であることなどが挙げられる。特に表示特性としては、紙と同等な白反射率・コントラスト比が要求されている。これらの特性を兼ね備えた表示デバイスを開40

50

発することは容易ではなく、さらに多色表示をおこなうことは大変困難である。

これまで提案されている電子ペーパーの技術としては、例えば反射型液晶素子、電気泳動素子、トナー泳動素子などが挙げられるが、いずれも白反射率が低く、また、多色表示をおこなうためにはカラーフィルターを設けなければならない。カラーフィルターはそれ自身で光を吸収するため反射光は減光され、さらに、一画素を赤（R）、緑（G）、青（B）に3分割するため素子の反射率は激減してしまう。従って、視認性は非常に悪い。

#### 【0003】

電圧を印加すると可逆的に電界酸化または電界還元反応が起こり可逆的に色変化する現象をエレクトロクロミズムという。このような現象を起こすエレクトロクロミック（以下、ECと略す場合がある）化合物の発色／消色を利用したEC表示素子は、反射型の表示素子であること、メモリ効果があること、低電圧で駆動できることから、電子ペーパーの候補として材料開発からデバイス設計まで広く研究開発されている。また、材料構造によつて様々な色を発色できるため多色表示素子としても期待されている。10

#### 【0004】

エレクトロクロミック多色表示素子を利用した多色表示の例としては、例えば特許文献1には、複数種類のエレクトロクロミック化合物を高分子に結合した多色表示素子が開示されている。該文献では、酸化反応によって発色するエレクトロクロミック化合物と還元反応によって発色するエレクトロクロミック化合物を高分子に結合した例が記載されているが、この場合、それぞれどちらかのエレクトロクロミック化合物のみを発色することが可能であるが、2種類を同時に発色することができない。20

また、特許文献2ではエレクトロクロミック化合物と電気泳動素子を組み合わせることで多色表示をおこなう方法が開示されている。特許文献2に記載の方法では3原色を表示することはできるが、積層して混色することができないためフルカラー表示は不可能である。

また、特許文献3では複数種類のエレクトロクロミック化合物を発色状態になるための閾値電位が高い順、または低い順に積層して多色表示をおこなう素子が開示されている。しかしながら発色状態になるための閾値電位だけでは各エレクトロクロミック化合物を個別に発色させることができないためフルカラー表示はできない。また、該文献にはこの素子の具体的な実施例が記載されていない。

#### 【0005】

【特許文献1】特公平1-39086号公報

【特許文献2】特開平10-161161号公報

【特許文献3】特開2003-121883号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

従って、本発明の目的は、上記従来技術に鑑みて、容易に色相を変えることができる多色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】

#### 【0007】

上記課題は、本発明の（1）「表示電極と、該表示電極に対して間隔をおいて対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、十分な色濃度に発色するための必要電荷量（mC/cm<sup>2</sup>）が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有する多色表示素子であつて、」

前記2種類以上エレクトロクロミック組成物は、異なる色を発色する有機エレクトロクロミック化合物を表面に付着させることにより導電特性を変えた導電性または半導体性微粒子であることを特徴とする多色表示素子。」、

（2）「表示電極と、該表示電極に対して間隔をおいて対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、」40

50

かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量 ( $\text{mC/cm}^2$ ) のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有するものあり、

異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物 E 1、E 2、…En (nはエレクトロクロミック組成物の種類の数)が、それぞれの発色状態になるための閾値電圧が  $|V_c(E_1)| > |V_c(E_2)| > \dots > |V_c(E_n)|$  の関係にあるとき、十分な色濃度に発色するための必要電荷量  $Q_c$  が  $|Q_c(E_1)| < |Q_c(E_2)| < \dots < |Q_c(E_n)|$  の関係をもつ組み合わせであることを特徴とする多色表示素子」、  
 (3) 「表示電極と、該表示電極に対して間隔をおいて対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量 ( $\text{mC/cm}^2$ ) のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有するものあり、

異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物 E 1、E 2、…En (nはエレクトロクロミック組成物の種類の数)が、それぞれの発色状態になるための閾値電圧を  $V_c(E_1)$ 、 $V_c(E_2)$ 、… $V_c(E_n)$ 、消色状態になるための閾値電圧を  $V_d(E_1)$ 、 $V_d(E_2)$ 、… $V_d(E_n)$ とした場合、 $V_c(E_1) > V_c(E_2) > \dots > V_c(E_n) > V_d(E_n) > \dots > V_d(E_2) > V_d(E_1)$  の関係をもつ組み合わせであることを特徴とする多色表示素子」、  
 (4) 「イエロー、マゼンタ、シアンを発色する3種類のエレクトロクロミック組成物を含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の多色表示素子」、

(5) 「エレクトロクロミック組成物が有機エレクトロクロミック化合物を担持した導電性または半導体性微粒子から成ることを特徴とする前記第(2)項乃至第(4)項のいずれかに記載の反射型多色表示素子」、  
 (6) 「異なる色を発色する有機エレクトロクロミック化合物を導電特性の異なる導電性または半導体性微粒子に各々担持した複数種類のエレクトロクロミック組成物を積層して成ることを特徴とする前記第(5)項に記載の反射型多色表示素子」、  
 (7) 「表面に有機エレクトロクロミック化合物を付着させることにより導電特性を変えた導電性または半導体性微粒子を用いたことを特徴とする前記第(6)項に記載の反射型多色表示素子」、  
 (8) 「表示層が任意のパターンに形成されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載の多色表示素子」、  
 (9) 「表示層を有する表示電極と対向電極の間に白色反射層を設けたことを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載の多色表示素子」、  
 (10) 「前記電解質が顔料微粒子を含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項のいずれかに記載の表示素子」、  
 (11) 「表示電極基板上、または、対向電極基板上に駆動素子が形成されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項のいずれかに記載の多色表示素子」により達成される。

#### 【0008】

即ち、本発明により、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量または十分に消色するための必要電荷量のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有することにより、印加する電圧、電荷量に応じて複数の色を表示させることができ、多色表示素子を提供することができる。

また、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧および十分な色濃度に

10

20

30

40

50

発色するための必要電荷量が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有することにより、印加する電圧、電荷量に応じて複数の色を表示させることができ、多色表示素子を提供することができる。

また、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧および消色状態になるための閾値電圧が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有することにより、印加する電圧に応じて複数の色を表示させることができ、多色表示素子を提供することができる。

また、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧および十分に消色するための必要電荷量が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有することにより、印加する電圧、電荷量に応じて複数の色を表示させることができ、多色表示素子を提供することができる。 10

また、異なる色を発色し、かつ、十分な色濃度に発色するための必要電荷量および十分に消色するための必要電荷量が異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層して形成した表示層を有することにより、印加する電圧、電荷量に応じて複数の色を表示させることができ、多色表示素子を提供することができる。

また、イエロー、マゼンタ、シアンをそれぞれ発色する3種類のエレクトロクロミック組成物を用いることで、フルカラー表示素子を提供することができる。

また、エレクトロクロミック組成物が有機エレクトロクロミック化合物を担持した導電性または半導体性微粒子からなることより、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量または十分に消色するための必要電荷量のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を容易に作製することができる。 20

また、導電性または半導体性微粒子の導電特性を変える方法として粒子の表面を修飾する方法を用いることで、粒子の導電特性を容易に制御でき、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧が異なるエレクトロクロミック組成物を容易に作製することができる。

また、表示層が任意のパターンに形成されていることにより、高精細な画質を表示できる多色表示素子を提供することができる。

また、表示層を有する表示電極と対向電極の間に白色反射層を設けたことにより、高い白反射率をもつ反射型多色表示素子を提供することができる。 30

また、電解質中に顔料微粒子を設けたことにより、低電圧で駆動できる反射型多色表示素子を提供することができる。

また、駆動素子を形成することで多色表示素子をアクティブ駆動することができ、大面積、高精細な表示に対応できる。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明により、容易に複数の色を発色できる多色表示素子を提供することが可能になるという極めて優れた効果を奏するものである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】 40

本発明の多色表示素子の特徴は、表示電極と、該表示電極に対して間隔をおいて対向して設けた対向電極と、両電極間に配置された電解質とを備え、該表示電極の対向電極側の表面に異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧または消色状態になるための閾値電圧または十分な色濃度に発色するための必要電荷量または十分に消色するための必要電荷量のうち少なくともいずれかが異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層または混合して形成した表示層を有していることである。

複数の色を表示したい場合、複数種類のエレクトロクロミック組成物を積層、または混合して、各組成物を個別に発消色させる必要がある。この場合、発色する色が異なる複数種類のエレクトロクロミック組成物を準備するだけでは不十分である。発色状態になるための閾値電圧、消色状態になるための閾値電圧、十分な色濃度に発色するための必要電荷 50

量、十分に消色するための必要電荷量が異なる複数種類のエレクトロクロミック組成物を用い、印加電圧、印加電荷量によって各エレクトロクロミック組成物を個別に制御しなければならない。

#### 【0011】

本発明の多色表示素子の1つの特徴は、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧および十分な色濃度に発色するための必要電荷量がそれぞれ異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層または混合して形成した表示層を有することである。さらに、これら複数のエレクトロクロミック組成物が、発色閾値電圧の絶対値が大きいほど十分な色濃度に発色するための必要電荷量が少ない組み合わせであれば、各々のエレクトロクロミック組成物を独立的に発色させることができる。多色表示方法の一例を以下に示す。10

表示層として、表示電極上に発色閾値電圧が高く、かつ、必要電荷量が小さいエレクトロクロミック組成物Aと発色閾値電圧が低く、かつ、必要電荷量が大きいエレクトロクロミック組成物Bを積層した構成がある。この表示層に対してエレクトロクロミック組成物Bの発色閾値電圧以上、エレクトロクロミック組成物Aの発色閾値電圧未満の電圧を印加すると、エレクトロクロミック組成物Bのみが発色する。また、エレクトロクロミック組成物Aの発色閾値電圧以上の電圧を短時間印加すると、エレクトロクロミック組成物Aが発色する。このとき、エレクトロクロミック組成物Bは必要電荷量が大きいため発色閾値電圧以上の電圧を印加させてもほとんど発色しない。従って、エレクトロクロミック組成物A、Bを独立的に発色させることができる。さらに、エレクトロクロミック組成物A、Bを両方発色させればエレクトロクロミック組成物A、Bの混色を表示できる。20

上記は2種類のエレクトロクロミック組成物を用いた多色表示方法の例であるが、3種類以上の場合でも同様の方法で多色表示することができる。特に、発色状態でイエロー、マゼンタ、シアンになる3種類のエレクトロクロミック組成物を用いればフルカラー表示が可能となる。

#### 【0012】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、異なる色を発色し、かつ、発色状態になるための閾値電圧および消色状態になるための閾値電圧がそれぞれ異なる2種類以上のエレクトロクロミック組成物を積層または混合して形成した表示層を有することである。さらに、これら複数のエレクトロクロミック組成物が、図2、図3の例に示すように発色閾値電圧 $V_c(E_1)$ 、 $V_c(E_2)$ 、 $\dots$ が高いほど消色閾値電圧 $V_d(E_1)$ 、 $V_d(E_2)$ 、 $\dots$ が低い組み合わせであれば、各々のエレクトロクロミック組成物を独立的に発色させることができる。多色表示方法の一例を以下に示す。30

表示層として、表示電極上に発色閾値電圧 $V_c(E_1)$ 、消色閾値電圧が $V_d(E_1)$ であるエレクトロクロミック組成物E1と発色閾値電圧 $V_c(E_2)$ 、消色閾値電圧が $V_d(E_2)$ であるエレクトロクロミック組成物E2と発色閾値電圧 $V_c(E_3)$ 、消色閾値電圧が $V_d(E_3)$ であるエレクトロクロミック組成物E3を積層した構成がある。ここで、 $V_c(E_1) > V_c(E_2) > V_c(E_3)$ 、 $V_d(E_1) < V_d(E_2) < V_d(E_3)$ である。

この表示素子に対して $V_c_1 = V_c(E_1)$ となる電圧値 $V_c_1$ を印加すると、エレクトロクロミック組成物E1、E2、E3が全て発色する。次に $V_d(E_1) < V_d(E_2) < V_d(E_3)$ となる電圧値 $V_c_2$ を印加するとE2、E3のみが消色する。従って、E1のみを選択的に発色させることができる。さらに $V_c(E_1) > V_c_2 = V_c(E_2)$ となる電圧値 $V_c_2$ を印加するとE2、E3が発色する。次に $V_d(E_2) < V_d(E_3) < V_d(E_1)$ となる電圧値 $V_c_3 = V_c(E_3)$ を印加するとE3のみが消色する。この操作ではE1は何も影響を受けないため、E2のみを選択的に発色させることができる。さらに、 $V_c(E_2) > V_c_3 = V_c(E_3)$ となる電圧値 $V_c_3$ を印加するとE3が発色し、E1、E2は影響を受けない。従って、これらの多色表示方法により全てのエレクトロクロミック組成物を独立的に発色させることができる。特に、発色状態でイエロー、マゼンタ、シアンになる3種類のエレクトロクロミック組成物を用いればフルカラー表示が可能となる。4050

## 【0013】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物E1、E2、…En（nはエレクトロクロミック組成物の種類の数）が、それぞれの発色状態になるための閾値電圧が|Vc(E1)|>|Vc(E2)|>…>|Vc(En)|の関係にあるとき、十分に消色状態になるための電荷量Qcが|Qc(E1)|>|Qc(E2)|>…>|Qc(En)|の関係をもつ組み合わせであることである。素子に充分な電圧を印加しなければ、エレクトロクロミック組成物の一部のみが発色するが、さらに高い電圧を印加すれば他のエレクトロクロミック組成物も発色可能となる。さらエレクトロクロミック組成物全体もしくは一部を発色させた状態から、注入電荷量の制御により発色したエレクトロクロミック組成物の一部のみを消去することにより多色表示が可能となる。多色表示方法の一例を以下に示す。

表示層として表示電極上に発色閾値電圧が高く、消色に必要な電荷量が大きいエレクトロクロミック組成物Aと、発色閾値電圧が低く、消色に必要必用な電荷量が小さいエレクトロクロミック組成物Bを積層した構成がある。この表示層に対してエレクトロクロミック組成物Bの発色閾値電圧以上、エレクトロクロミック組成物Aの発色閾値電圧未満の電圧を印加すると、エレクトロクロミック組成物Bのみが発色する。また、エレクトロクロミック組成物Aの発色閾値電圧以上の電圧を印加すると、エレクトロクロミック組成物A、Bの両方が発色する。ここから、消色のため発色とは逆向きの電圧を掛けたとき、組成物Aの消色に必要な電荷量より組成物Bの消色に必要な電荷量の方が充分小さければ、組成物Bのみを消色し組成物Aのみ発色させることが可能となる。このようにしてエレクトロクロミック組成物A、Bを独立的に発色させることができる。さらに、エレクトロクロミック組成物A、Bを両方発色させればエレクトロクロミック組成物A、Bの混色を表示できる。

上記は2種類のエレクトロクロミック組成物を用いた多色表示方法の例であるが、3種類以上の場合でも同様の方法で多色表示することができる。特に、発色状態でイエロー、マゼンタ、シアンになる3種類のエレクトロクロミック組成物を用いればフルカラー表示が可能となる。

## 【0014】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、異なる色を発色する2種類以上のエレクトロクロミック組成物E1、E2、…En（nはエレクトロクロミック組成物の種類の数）が、発色に必要な電荷量Qcが|Qc(E1)|>|Qc(E2)|>…>|Qc(En)|の関係にあるとき、消色に必要な電荷量Qc'が|Qc'(E1)|>|Qc'(E2)|>…>|Qc'(En)|の関係となることである。素子に充分な電荷を注入しなければ、エレクトロクロミック組成物の一部のみが発色するが、充分な量の電荷を注入すれば色調の異なる他のエレクトロクロミック組成物も発色可能となる。さらにエレクトロクロミック組成物全体もしくは一部を発色させた状態から、消色のための注入電荷量の制御により発色したエレクトロクロミック組成物の一部のみを消去することにより多色表示が可能となる。なお、本発明でいう電荷は素子の構成により、また発色時か消色時により、正・負いずれかが決まる。

## 【0015】

多色表示方法の一例を以下に示す。表示層として表示電極上に発色に必要な電荷量が大きく、消色に必要な電荷量も大きいエレクトロクロミック組成物Aと、発色に必要な電荷量が小さく、消色に必要な電荷量も小さいエレクトロクロミック組成物Bとを積層した構成がある。この表示層に対してある電圧をエレクトロクロミック組成物Bの発色に必要な量だけ加えるとBのみが発色し、さらにエレクトロクロミック組成物Aの発色に十分な電荷を加えるとA、Bともに発色した状態になる。ここからエレクトロクロミック組成物Bを消色するのに必要な量だけ電荷を加えると、Bのみが消色しAのみが発色した状態となる。ここからさらにAの消色に十分な電荷を加えると、A、Bともに消色下状態に戻る。

上記は2種類のエレクトロクロミック組成物を用いた多色表示方法の例であるが、3種類以上の場合でも同様の方法で多色表示することができる。特に、発色状態でイエロー、

10

20

30

40

50

マゼンタ、シアンになる3種類のエレクトロクロミック組成物を用いればフルカラー表示が可能となる。

【0016】

本発明のエレクトロクロミック組成物の特徴は、有機エレクトロクロミック化合物を持した導電性または半導体性微粒子からなることである。具体的には、粒径5nm～50nm程度の微粒子の表面にホスホニル基や水酸基やカルボキシル基などの極性基を有する有機エレクトロクロミック化合物を吸着させた組成物構造である。この組成物は、電極付き基板から微粒子を通じて有機エレクトロクロミック化合物へ電荷が移動することによって発色する（逆移動で消色する）。そのため、微粒子の導電特性の違い、微粒子と有機エレクトロクロミック化合物との界面部位の違いなどによって電荷が移動するための閾値電圧を変えることができる。また、エレクトロクロミック化合物として有機化合物を用いることで様々な分子を設計することができる。界面部位から発色団部位への共役構造を変えることで電子移動性を制御し、発色するための必要電荷量をかえることができる。また、発色団構造により種々の色を発色させることができる。10

そこで、導電特性の異なる導電性または半導体性微粒子と色や必要電荷量が異なる有機エレクトロクロミック化合物の組み合わせにより、色、閾値電圧、必要電荷量が異なるエレクトロクロミック組成物をつくることができる。

【0017】

本発明のエレクトロクロミック組成物のもう1つの特徴としては、導電性または半導体性微粒子の粒子表面を修飾して導電特性を変えたものを用いることである。上述のように微粒子の導電特性の違いにより有機エレクトロクロミック化合物の発色反応、消色反応の閾値電圧を変えることができる。このときにある微粒子の表面に別の原子、分子、化合物等を修飾すると、微粒子の導電特性が変化する。例えば、酸化チタン微粒子などの金属酸化物微粒子はゾル・ゲル法などを用いると容易に他の金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニアなど）を表面にコーティングすることができる。この表面修飾法を用いると、表面に修飾した分子の種類、量などによって粒子の導電特性を容易に制御できるため発色・消色閾値電圧の制御に有効である。20

【0018】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、エレクトロクロミック組成物からなる表示層が任意のパターンに形成したことである。本発明の多色表示素子は、透明電極付き基板の全面に表示層を設けた場合においても部分的に電圧を印加することでその部分のみを発色させることができるが、電荷がわずかに拡散するため発色画像が少しほやけてしまうことがある。そこで、あらかじめ表示層を画素ごとに高精細にパターニングしておくことと、電荷の拡散による画像のぼやけを防ぎ、シャープな発色画像を得ることができる。30

【0019】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、白色反射層を設けたことである。本発明の多色表示素子の表示層は、透明状態と発色状態との間で可逆的な色変化を起こすため、反射型表示素子とした場合、素子の白色度は白色反射層の特性によって決まる。白色反射層として白色粒子を樹脂などに分散させたものを用いれば、容易に反射層が作製でき紙と同様の高い白反射率を得ることができる。40

高い白反射率を得るもう1つの方法として、電解液中に顔料微粒子を分散する方法がある。あらかじめ電解液に顔料微粒子を分散しておいてから、表示素子中に注入すればよい。本方法では顔料微粒子を固定するための樹脂は必要ないため素子内の伝導度がよく、低電圧で素子を駆動できる。顔料微粒子としては、前述と同様に一般的な金属酸化物からなる粒子が適用でき、具体的には酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化セシウム、酸化イットリウムなどが挙げられる。

【0020】

本発明の多色表示素子のもう1つの特徴は、アクティブ駆動ができることがある。A4サイズ程度の画面で高精細な表示をおこなうには、アクティブ駆動素子を用いた制御が必須である。本発明の多色表示素子においては、対向電極にアクティブ駆動素子を設けるこ50

とで容易にアクティブ駆動ができる。

**【実施例】**

**【0021】**

以下に、実施例により本発明を詳細に表わす。

**(実施例1)**

有機エレクトロクロミック化合物として、1-Benzyl - 1' - (2-phosphonoethyl) - 4, 4' - bipyridinium dibromide(以下、EC1と呼称する)、および、1-Ethyl - 1' - (3-phosphonopropyl) - 4, 4' - bipyridinium dichloride(以下、EC2と呼称する)を用い、EC1は水に、EC2はエタノールに溶解させ、それぞれの0.02M溶液を調製した。次に、EC1の水溶液には一次粒径6nmの酸化チタン微粒子を、EC2のエタノール溶液には一次粒径30nmの酸化ジルコニウム微粒子を、それぞれ約20wt%加えて分散させ、微粒子表面に有機エレクトロクロミック化合物を吸着させた。各分散液には少量の界面活性剤を添加した。  
10

表示電極は以下のように作製した。酸化スズ透明電極膜が全面に付いたガラス基板の一部(面積1cm<sup>2</sup>)に、まずEC1を付着させた酸化チタン微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約2μmになるように塗布し、150℃で24時間加熱した。次に、この微粒子膜上にEC2を付着させた酸化ジルコニウム微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約2μmになるように塗布し、150℃で24時間加熱した。作製した膜は透明であった。

対向電極は以下のように作製した。一次粒径300nmの酸化チタン粒子5gおよびポリエチレン樹脂1gをテトラヒドロフラン溶液10mlに分散させた。厚さ0.2mmの亜鉛板に調製した分散液をスピンドル法で全面に塗布した。膜厚は約5ミクロンであり、紙と同様な白色を示した。  
20

表示電極と対向電極を50μmのスペーサーを介して貼り合わせ、セルを作製した。過塩素酸リチウムを炭酸プロピレンに0.2M溶解させた電解質溶液を調製し、このセル内に封入することで反射型多色表示素子を作製した。

電圧を印加しない状態で白反射率を測定したところ、約60%と高い値を示した。なお、この測定には、分光測色計を用いて拡散光を照射することでおこなった。

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧2.0Vで20mCの電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが赤紫色に発色した。この色はEC1が発色したことによる。この電荷量ではEC2は発色しなかった。  
30 -3.0Vの電圧を十分印加すると赤紫色は消色して再び白色になった。

**【0022】**

**(実施例2)**

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧2.0Vで50mCの電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。この色はEC1、EC2がともに発色したことによる。-3.0Vの電圧を十分印加すると赤紫色は消色して再び白色になった。

**【0023】**

**(実施例3)**

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧3.0Vで50mCの電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。この状態から-1.0Vの電圧を短時間印加すると色は濃紫色から青色に変化した。これはEC1が消色して、EC2の発色が見えてることによる。-3.0Vの電圧を十分印加すると青色は消色して再び白色になった。  
40

**【0024】**

**(実施例4)**

有機エレクトロクロミック化合物として、EC1、および、1-Ethyl - 1' - (2-phosphonoethyl) - 4, 4' - bipyridinium dichloride(以下、EC3と呼称する)を用い、EC1は水に、EC3はエタノールに溶解させ、それぞれの0.02M溶液を調製した。次に、EC1の水溶液には一次粒径6nmの酸化チタン微粒子を、EC3のエタノー  
50

ル溶液には一次粒径 30 nm の酸化ジルコニウム微粒子を、それぞれ約 20 wt % 加えて分散させ、微粒子表面に有機エレクトロクロミック化合物を吸着させた。各分散液には少量の界面活性剤を添加した。

表示電極は以下のように作製した。酸化スズ透明電極膜が全面に付いたガラス基板の一部（面積 1 cm<sup>2</sup>）に、まず EC 1 を付着させた酸化チタン微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約 2 μm になるように塗布し、150 °C で 24 時間加熱した。次に、この微粒子膜上に EC 3 を付着させた酸化ジルコニウム微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約 2 μm になるように塗布し、150 °C で 24 時間加熱した。作製した膜は透明であった。

対向電極は以下のように作製した。一次粒径 300 nm の酸化チタン粒子 5 g およびポリエチレン樹脂 1 g をテトラヒドロフラン溶液 10 mL に分散させた。厚さ 0.2 mm の亜鉛板に調製した分散液をスピンドル法で全面に塗布した。膜厚は約 5 ミクロンであり、紙と同様な白色を示した。10

表示電極と対向電極を 50 μm のスペーサーを介して貼り合わせ、セルを作製した。過塩素酸リチウムを炭酸プロピレンに 0.2 M 溶解させた電解質溶液を調製し、このセル内に封入することで反射型多色表示素子を作製した。

電圧を印加しない状態で白反射率を測定したところ、約 60 % と高い値を示した。なお、この測定には、分光測色計を用いて拡散光を照射することでおこなった。

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、1.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが赤紫色に発色した。この色は EC 1 が発色したことによる。この印加電圧では EC 3 は発色しなかった。20 -3.0 V の電圧を十分印加すると赤紫色は消色して再び白色になった。

#### 【0025】

##### (実施例 5)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、3.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。この色は EC 1 および EC 3 が発色したことによる。-3.0 V の電圧を十分印加すると濃紫色は消色して再び白色になった。

#### 【0026】

##### (実施例 6)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、3.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。次に、-1.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが青色に変色した。この色は EC 1 、 EC 3 の両方が発色した状態から EC 1 のみが消色してエレクトロクロミック EC 3 の色が残ったことによる。30 -3.0 V の電圧を十分印加すると青色は消色して白色になった。

#### 【0027】

##### (実施例 7)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、3.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。次に -1.0 V の電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが青色に変色した。この色は EC 1 、 EC 3 の両方が発色した状態から EC 1 のみが消色してエレクトロクロミック EC 3 の色が残ったことによる。40 さらに青色に発色した部分の一部に 1.0 V の電圧を印加したところ、再び EC 1 が発色し、この部分が濃紫色に変色した。-3.0 V の電圧を十分印加すると全ては消色して白色になった。

#### 【0028】

##### (実施例 8)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧 1.0 V で 30 mC の電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが赤紫色に発色した。この色は EC 1 が発色したことによる。この印加電圧では EC 3 は発色しなかった。50 -3.0 V の電圧を十分印加すると赤紫色は消色して再び白色になった。

## 【0029】

(実施例9)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧3.0Vで10mCの電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが青色に発色した。この色はEC3が発色したことによると起因する。この電荷量ではEC1はほとんど発色しなかった。-3.0Vの電圧を十分印加すると青色は消色して再び白色になった。

## 【0030】

(実施例10)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、電圧3.0Vで50mCの電荷を加えたところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。この色はEC1、EC3がともに発色したことによると起因する。-3.0Vの電圧を十分印加すると濃紫色は消色して再び白色になった。

10

## 【0031】

(実施例11)

有機エレクトロクロミック化合物として、EC1、およびEC2を用い、EC1は水に、EC<sub>2</sub>はエタノールに溶解させ、それぞれの0.02M溶液を調製した。次に、EC1の水溶液には一次粒径6nmの酸化チタン微粒子を、EC2のエタノール溶液には一次粒径6nmの酸化チタン微粒子の表面に酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムをコーティングした粒子を、それぞれ約20wt%加えて分散させ、微粒子表面に有機エレクトロクロミック化合物を吸着させた。各分散液には少量の界面活性剤を添加した。

20

表示電極は以下のように作製した。酸化スズ透明電極膜が全面に付いたガラス基板の一部(面積1cm<sup>2</sup>)に、まずEC1を付着させた酸化チタン微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約2μmになるように塗布し、150℃で24時間加熱した。次に、この微粒子膜上にEC2を付着させた表面修飾酸化チタン微粒子分散液をスピンドル法で厚さ約2μmになるように塗布し、150℃で24時間加熱した。作製した膜は透明であった。

対向電極は以下のように作製した。一次粒径30nmの酸化スズ微粒子が40wt%含まれた水溶液を酸化スズ透明電極膜が全面に付いたガラス基板にスピンドル法で厚さ約2μmになるように塗布し、450℃で1時間焼結した。

表示電極と対向電極を75μmのスペーサーを介して貼り合わせ、セルを作製した。過塩素酸リチウムを炭酸プロピレンに0.2M溶解させた溶液に一次粒径300nmの酸化チタン粒子を50wt%分散した電解液調製し、このセル内に封入することで反射型多色表示素子を作製した。

30

電圧を印加しない状態で白反射率を測定したところ、約60%と高い値を示した。なお、この測定には、分光測色計を用いて拡散光を照射することでおこなった。

## 【0032】

(実施例12)

表示電極を負極に、対向電極を正極に繋ぎ、3.0Vの電圧を十分印加したところ、表示電極の微粒子層のある部分のみが濃紫色に発色した。この色はEC1、EC2がともに発色したことによると起因する。次に-1.5Vの電圧を十分印加するとEC1のみが消色して青色になった。さらに-4.5Vの電圧を十分印加するとEC2も消色し、白色になった。

40

## 【図面の簡単な説明】

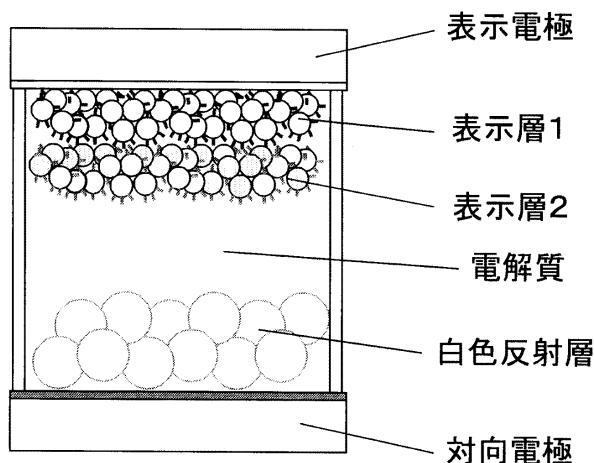
## 【0033】

【図1】本発明における多色表示素子の構成の例を示した図である。

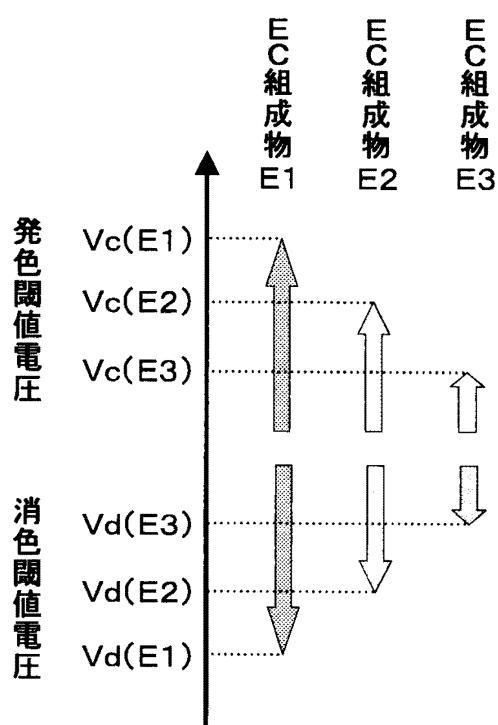
【図2】多色表示素子の発色閾値電圧、消色閾値電圧の組み合わせの例を示した図である。

【図3】多色表示素子の発色閾値電圧、消色閾値電圧の組み合わせの例を示した別の図である。

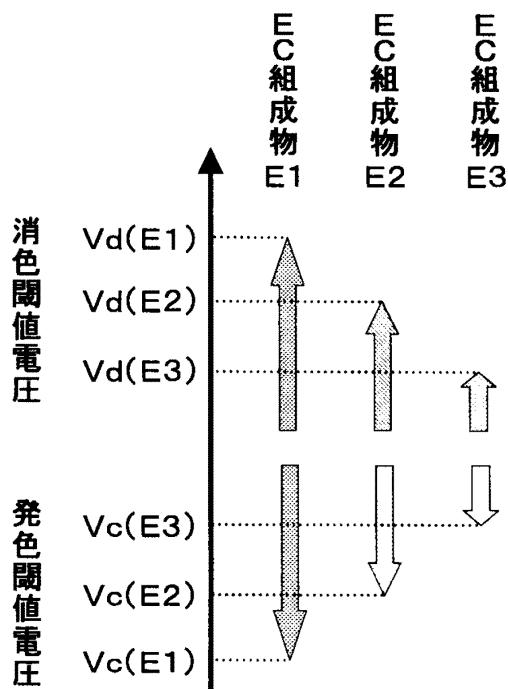
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 川島 伊久衛  
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 渋谷 賢  
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 前川 慎喜

(56)参考文献 特開2003-121883(JP,A)  
特開昭59-219779(JP,A)  
国際公開第2004/015674(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 F 1 / 15 - 1 / 19