

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02F 1/163 (2006.01)

G02F 1/155 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805410.8

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304897C

[22] 申请日 2003.3.7 [21] 申请号 03805410.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 7 [33] US [31] 10/091,397

[32] 2002.3.7 [33] US [31] PCT/SE02/00404

[86] 国际申请 PCT/SE2003/000393 2003. 3. 7

[87] 国际公布 WO2003/074627 英 2003. 9. 12

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 7

[73] 专利权人 阿克里奥公司

地址 瑞典基斯塔

[72] 发明人 马格努斯·伯格伦 托马斯·库格勒

托米·雷莫南 杰西卡·霍尔

安娜·马尔姆斯特罗姆

[56] 参考文献

WO9910939A2 1999. 3. 4

US5877888A 1999. 3. 2

US6175441B1 2001. 1. 16

US6194072B1 2001. 2. 27

US5446577A 1995. 8. 29

US5754329A 1998. 5. 19

US5444330A 1995. 8. 22

审查员 陈 宁

[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

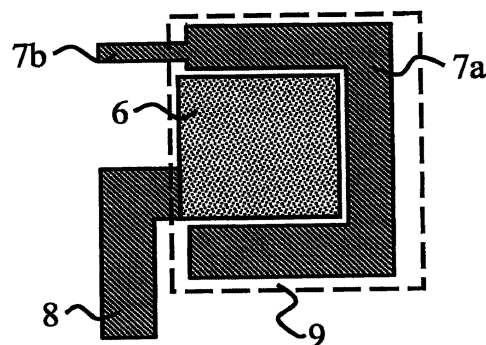
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 5 页

[54] 发明名称

电化学器件

[57] 摘要

本发明提供了一种电致变色器件，包括：至少一个电致变色元件，包含(i)至少一种在至少一种氧化态下导电的材料和(ii)至少一种电致变色材料，其中所述材料(i)和(ii)可相同或不同；至少一层与所述电致变色元件直接电接触的固化电解质；和至少两个包含 PEDOT - PSS 的电极，它们在一个共同平面上并排排列和适合在两者之间施加电压，所述电极之一与选自所述电致变色元件的组件直接电接触且另一电极与选自所述电解质层和所述电致变色元件的组件直接电接触。 另外，提供了一种电化学有源元件，包括：包含与粘附性促进剂混合的 PEDOT - PSS 的第一层；和包含 PANI 的第二层，所述第二层沉积在第一层的上面和与其直接电接触。



1. 一种电致变色器件，包括：

至少一个电致变色元件，包含(i)至少一种在至少一种氧化态下导电的材料和(ii)至少一种电致变色材料，其中所述材料(i)和(ii)可相同或不同；

至少一层与所述电致变色元件直接电接触的固化电解质；和

至少两个包含PEDOT-PSS的电极，它们在一个共同平面上并排排列和适合在两者之间施加电压，所述电极之一与选自所述电致变色元件的组件直接电接触且另一电极与选自所述电解质层和所述电致变色元件的组件直接电接触。

2. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电极和电致变色元件在共同平面中并排排列。

3. 根据权利要求1或2的电致变色器件，其中电致变色材料是电致变色聚合物。

4. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电致变色元件包含聚阴离子化合物。

5. 根据权利要求4的电致变色器件，其中所述聚阴离子化合物是聚(苯乙烯磺酸盐)或其盐。

6. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电致变色元件由与电极相同的材料形成。

7. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电致变色元件包含聚苯胺。

8. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电极由PEDOT-PSS形成。

9. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电极由包含PEDOT-PSS和聚苯乙烯的混合物形成。

10. 根据权利要求7的电致变色器件，其中所述聚苯胺由甲苯溶液铸塑。

11. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电致变色器件中的固化电解质包含粘结剂。

12. 根据权利要求11的电致变色器件，其中所述粘结剂是选自明胶，明胶衍生物，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚(乙烯基吡咯烷酮)，多糖，聚丙烯酰胺，聚氨酯，聚氧化丙烯，聚氧化乙烯，聚(苯乙烯磺酸)和聚(乙烯醇)，及其盐和共聚物的胶凝剂。

13. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电致变色器件中的固化电解质包含离子盐。

14. 根据权利要求1的电化学器件，其排列在载体上。

15. 根据权利要求14的电致变色器件，其中所述载体选自聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，聚乙烯，聚丙烯，聚碳酸酯，纸，涂料纸，树脂涂料纸，纸层压品，纸板，波纹板和玻璃。

16. 根据权利要求14或15的电致变色器件，其中所述载体是反射性的。

17. 根据权利要求1的电致变色像素器件，其中电致变色元件排列在所述电极中一个的顶部上。

18. 根据权利要求1的电致变色器件，其中电极由包含PEDOT-PSS和粘附性促进剂的混合物形成。

19. 根据权利要求18的电致变色器件，其中所述粘附性促进剂包含选自下述的物质：聚苯乙烯、胶乳配方、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚氨酯、聚二醇酯、N-乙烯基内酰胺、明胶、明胶衍生物、聚丙烯酸或酯、聚甲基丙烯酸、聚-(乙烯基吡咯烷酮)、多糖、羟基乙基纤维素和其它纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、聚氨酯、聚氧化丙烯、聚氧化乙烯、聚(苯乙烯磺酸)、聚-(苯乙烯磺酸酯)、聚(乙烯醇酯)和聚(乙烯醇)及其衍生物，盐、共混物和共聚物。

20. 根据权利要求19的电致变色器件，其中所述粘附性促进剂包含聚苯乙烯。

电化学器件

技术领域

本发明涉及电化学器件，尤其涉及基于导电有机材料和电致变色材料的可印刷的电化学有源元件和电化学像素器件。本发明还涉及一种用于生产电化学像素器件的方法。

背景技术

半导体(semiconducting)和导电有机材料无论是聚合物和分子都已成功地被包括在大范围的电子器件，如电化学器件中，例如用作智能窗户和聚合物电池中的动态着色剂(dynamic colorants)。涉及移动离子的可逆掺杂和去掺杂作用在不同氧化还原态之间切换该材料。

电致变色材料因为电化学还原和/或氧化反应而具有颜色变化或光学密度变化。电致变色材料可作为固体存在，或作为电解质溶液中的分子，中性或离子物质存在。这些材料已经用于产生电致变色单元，其中电荷的通过引起材料颜色变化。电致变色单元用于不同种类的电致变色器件，而且可分出这些器件两个主要种类。这两个种类主要在电致变色单元的元件的排列上相互不同。

第一类电致变色器件利用夹层结构，并且用于汽车窗户，建筑窗户，太阳镜，大广告牌，具有可变反射率的镜子，遮阳顶等场合中。在这种电致变色器件中，电致变色材料和电解质的连续层(以及如离子储器材料的其它层)被限制在完全覆盖电致变色材料和电解质的层的两个电极之间。对于将要使用的电致变色器件，至少一个所述电极必须是透明的以使光穿过该器件。该要求在已有技术中通过使用电极材料如铟-掺杂氧化锡(ITO)，二氧化锡或氟-掺杂二氧化锡而满足。用于这些场合的电致变色材料有多种，但通常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-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)已吸引了较多研究，并已经实现了引入该聚合物的夹层器件(sandwich devices)。

第二种电致变色器件的目的在于提供一种用于在柔性载体上显现的电

可更新显示器(electrically updateable display)。US专利5 754 329描述了这种显示器,其中电致变色器件的电极被放置在同一平面中,接触电致变色材料层用于在电致变色材料和电极之间的界面上产生局部颜色作用。US 5 877 888提出对该器件的进一步改进,其中描述了一种双面显示器。但该电致变色器件的元件层的排列类似于US 5 754 329专利的器件,考虑到显示器载体每侧上的电极仅接触电致变色材料,且电致变色作用的产生被限制至电极区域。用于这些器件的电致变色材料详细描述于US 5 812 300中。

与上述已有技术显示器中的像素基质(pixel matrices)有关的问题包括,它们制造困难且昂贵。尤其是,没有公开确实能够批量生产的电化学像素器件。另外,像素元件在已有技术器件中的实际使用已经因为其相对高的功率消耗以及其短的寿命而受到妨碍。另外,用于已有技术器件的材料缺乏环境友善性(environmental friendliness),可加工性和经济生产可能性。因此,需要新和改进的像素器件以引入到可用于显示器的基质中。

实际上,已发现寿命问题是普遍的且类似问题出现在其它种类的电化学器件,如电化学二极管和晶体管中。涉及这些器件的寿命的一个重要因素是其电化学有源元件,即被设想成提供用于氧化还原反应的元件的性能。因此,一般需要不仅用于像素器件而且用于任何其它种类电化学器件的改进的电化学有源元件。

发明内容

本发明的一个目的是通过开发电致变色器件(electrochromic device)和电化学有源元件(electrochemically active elements)的技术,和通过提供在处理,生产,处置和其它特性方面优于已有技术的器件而满足以上所述需求。

本发明的另一目的是提供一种可通过常规印刷方法沉积到各种各样不同的刚性或柔性基材(flexible substrates)上的电致变色器件。

本发明的另一目的是提供一种对环境安全的电致变色器件,这样对该器件以及已沉积其上的任何载体的处置不会产生处理问题,而且不必对该器件的使用进行安全限制。

本发明的另一目的是使得导电有机材料的新用途成为可能,其中结合使用这些材料的几种不同的性能。

另一目的是提供一种具有改进的长期稳定性的电化学有源元件和因此

提供增加的元件寿命。

本发明的另一目的是提供用于生产这些器件的方法，该方法利用常规印刷方法或熟知的、相对便宜和容易规模化(scaled up)的其它沉积技术。

前述目的通过在独立权利要求中定义的发明而满足。本发明的特定实施方案在从属权利要求中定义。另外，本发明具有从以下详细描述中显然得出的其它优点和特点。

因此，根据本发明的一个方面，提供了一种电致变色器件，包括：至少一个电致变色元件，包含(i)至少一种在至少一种氧化态下导电的材料和(ii)至少一种电致变色材料，其中所述材料(i)和(ii)可相同或不同；

至少一层与所述电致变色元件直接电接触的固化电解质(electrolyte)；和至少两个包含PEDOT-PSS的电极，它们在一个共同平面上并排排列和适合在两者之间施加电压，所述电极之一与选自所述电致变色元件的组件(component)直接电接触且另一电极与选自所述电解质层和所述电致变色元件的组件直接电接触。

电致变色元件可由与电极相同的材料，或由不同的材料形成。电极并排排列在一个平面上并因此形成电极层，后者可以常规方式沉积在载体上和以任何理想的方式图案化(patterned)。与普通的堆叠(stacked)或夹层(sandwiched)电致发光元件相比，该横向像素构型(lateral pixel configuration)具有许多优点。例如，消除了对透明电极的需求，因为电致变色表面可穿过电解质直接观察。

另外，PEDOT-PSS聚合物(掺杂有聚(苯乙烯磺酸盐)的聚-(3, 4-亚乙基二氧基噻吩))结合了电学和电致变色性能；如果还原的PEDOT-PSS是蓝色，它具有低导电率，而如果氧化的PEDOT-PSS变得透明，其导电率基本上增加。但即使被还原，PEDOT-PSS的导电率一般足以有助于用作电极的聚合物所需的电子传输并因此促进其它的电化学反应。这使得PEDOT-PSS能够用作电极，即使它处于低导电态。由于导电率和电致变色性能的结合，PEDOT-PSS可在本发明电致变色器件中用作电极和用作电化学元件。这样，该器件的制造基本上得到简化，因为仅需要使用两种有源材料；PEDOT-PSS和合适选择的电解质。例如，可以使用预制PEDOT-PSS层压品，包括柔性基材，在柔性基材上沉积有PEDOT-PSS的连续层。这些预制层压品目前可以商品名 Orgacon™ EL-350和Orgacon™ EL-1500购自Agfa。这些层压品之间的差异是

其导电率, Orgacon™ EL-350具有高于Orgacon™ EL-1500的导电率(较低表面电阻)。对于大多数像素用途, Orgacon™ EL-350是优选的。因此, Orgacon™ EL-1500具有太一般的对比率而不能用于大多数显示器场合。

电极图案以及电致变色元件可随后在PEDOT-PSS层中使用任何已知的原理图案化, 这在以下进一步描述。在图案化聚合物之后, 电解质层可例如使用印刷技术沉积到聚合物上。

但使用PEDOT-PSS作为电致发光元件的缺点在于, 发生电致变色反应需要在1.0-2.0 V范围内的驱动电压。如此高的电压, 尤其结合具有低离子导电率的电极, 不仅导致预期的阴极电极的还原, 提供深蓝色的颜色, 而且导致高度的阳极电极的氧化。这种高度氧化导致PEDOT-PSS阳极的所谓“过氧化”(overoxidation), 这被设想为相当于PEDOT-PSS聚合物的聚噻吩(polythiophene)主链上的共轭pi-体系的不可逆阻断(interruption)。因此, PEDOT-PSS永久失去其导电率及其电致变色性质和因此不能切换回到其还原态。

另外, 如果需要较高切换速度(switching speed), 可能需要高达10伏特的驱动电压, 这取决于像素的横向尺寸。当然, 使用这些高驱动电压用于PEDOT-PSS元件, 可急剧增加与过氧化和短寿命相关的问题。

PEDOT-PSS在电致变色元件中的使用因此涉及一个寿命问题, 因为它容易被过氧化, 导致永久和显著降低导电率。过氧化部分地是电场密度的函数且在聚合物暴露于太高氧化电流时发生。因此, 由于其非对称设计, 过氧化在横向结构(lateral structures)中特别成问题。在不同于垂直结构(vertical structures)的横向结构中, 电流必须在电解质中横向流动, 而且这些结构因此对电解质和电极或电致变色元件之间的导电率差异更敏感。如果电解质具有高于电致变色元件的导电率, 电流往往在电解质中而不是电致变色元件或反电极中流动, 而且电解质界面上的电场因此在电解质层的外端上是最强的。如果电解质具有低于电致变色元件的导电率(这通常是固化电解质的情形), 电场在电致变色元件的相对端, 即在最靠近反电极的区域是最强的。

补偿过氧化作用(即, 降低的导电率)的一种方式是通过增加驱动电压。但增加驱动电压明显增加电致变色材料的变质并因此甚至更加速过氧化过程。

另外, 对于一些场合, 横向PEDOT-PSS像素可在其不同的颜色态(colour states)之间具有不好的对比度, 和用于这些像素的更新时间可能太慢。更新

时间可通过增加驱动电压,例如至5-10 V而改进。但这些高驱动电压会迅速地使PEDOT-PSS聚合物过氧化。

为此,发明人已经认识到,电致变色元件有利地可由一般称作PANI的聚苯胺(polyaniline)制成。因此,按照本发明的一个实施方案,电致变色元件包含聚苯胺。

为了在PANI中进行氧化还原反应所需的电压基本上低于PEDOT-PSS所需。通常1-2 V对于氧化或还原的PEDOT-PSS元件是所需的,而低至0.5 V的电压可足以用于PANI元件。另外,沉积在PEDOT-PSS顶部上的PANI不会象PEDOT-PSS自身那样容易被过氧化且在PANI层下面的PEDOT-PSS层与未涂覆PEDOT-PSS相比基本上受到过氧化保护。因此,以上讨论的寿命问题基本上在使用基于PANI的电化学元件时减小。较低驱动电压和更高过氧化阈值的组合基本上减少了与过氧化相关的寿命问题。实际上,通过在电致变色元件中使用PANI,甚至可增加驱动电压至10 V,因此有助于基本上更快地切换像素,而电致变色元件不被过氧化。但如上所述,PEDOT-PSS在被氧化时是几乎透明的(实际上它是微黄色的)和在还原时变成蓝色。这不同于PANI,后者在氧化时是蓝色的和在还原时是基本上透明的。因此,在电致变色元件中使用PANI替代PEDOT-PSS可反转像素的颜色。氧化时它变成蓝色,而在还原时它变得透明。当然,该相反的着色作用一般不引起问题,但影响像素的设计及其驱动方式。

电致变色元件可相对其相应的电极以任何结构关系放置。例如,它可作为一层施用到电极上,或它可相对电极横向放置。但PANI元件相对电极侧向放置在某些场合中由于PANI的低导电率而成问题。如果基于PANI的电致变色元件作为一层放置在电极的顶部上,在减少电致变色元件时需要适当注意以免另外还原PEDOT-PSS电极。否则,还原的PEDOT-PSS的蓝色颜色可通过还原的并因此透明的PANI而可见,且像素实际上从蓝色切换成蓝色,这种性能显然不是大多数场合所需的。

本发明像素可因此制造如下:第一和第二PEDOT-PSS电极使用任何常规印刷方法印刷在基材上。另外,可购自Bayer AG的Baytron P™的层可浇铸到基材上。然后,将PANI层印刷到第一电极的顶部上,因此形成电致变色有源元件。另外,PANI层邻近并接触第一电极而印刷。最后,将电解质层施用到电致变色元件和第二电极的至少一部分上。实际上,仅被电解质覆盖的部分

用作电化学有源元件。

但PEDOT-PSS在与有机溶剂中稀释的PANI接触时具有亲水性能。因此，将PANI直接施用到PEDOT-PSS上可带来一些问题。例如当试图用PANI旋涂Orgacon™ EL-350箔时，情况如此。PEDOT-PSS表面的亲水性质是由于该表面上富集PSS而带来的，因为PSS是非常亲水的。该问题例如在上述预制的PEDOT-PSS层压品如Orgacon™ EL-350时观察到。PANI粘附到PEDOT-PSS上的问题不限于仅施用过程。所得的PEDOT-PSS/PANI层压品也可在以后阶段，在使用该元件时脱层(delaminate)。例如，如果在不同的氧化还原态之间切换元件，PANI和PEDOT-PSS层可具有不同的膨胀或膨胀性能，因此造成两种材料之间结合点处的应力。

为此，发明人已经认识到，这些问题可通过一种新的和意想不到的方式消除。这样，当使用丝网印刷糊(screen printing pastes)形式的PEDOT-PSS，如由Agfa提供的Orgacon™ EL时，粘附性基本上得到改进。这些丝网印刷油墨已被在随后施用PANI时实际上用作粘附性促进剂(adhesion promoters)的不同的粘结剂/“填充填料”，如聚苯乙烯“稀释”。另外，这些丝网印刷糊具有基本上适度的电致变色作用。因此，根据一个实施方案，电极由包含PEDOT-PSS和粘附性促进剂的混合物形成。已经发现，主要由PEDOT-PSS和聚苯乙烯组成的混合物如Orgacon™ EL在印刷到基材上时自身组织成幅状构型(web-like configuration)。形成了PEDOT-PSS的一种互连幅，其中包括大量的小聚苯乙烯“岛”或点。因此，PEDOT-PSS幅提供导电率，同时通常占据较大部分的表面的聚苯乙烯点抵消了该混合物的亲水性能。因此，PEDOT-PSS和聚苯乙烯的混合物被发现能够提供一种具有足够导电率的材料，它相对PANI不是亲水的，并因此是一种用于电极的优异材料。另外，与纯PEDOT-PSS相比，表观电致变色作用下降，因此该混合物不干扰PANI-基电致变色元件所显示的光学作用。

使用PEDOT-PSS/聚苯乙烯电极，PANI电致变色元件容易直接在一个电极的一部分上印刷或铸塑，因此提供电极和元件之间甚至更好的接触。

电致变色像素可因此制造如下。首先，使用PEDOT-PSS和粘附性促进剂的混合物(例如Orgacon™ EL)利用任何常规印刷技术将电极印刷在基材上。第二，至少一个电极被PANI层所覆盖。最后，电致变色元件被透明电解质层所覆盖。

发明人进一步认识到, PANI在PEDOT-PSS/聚苯乙烯混合物上的粘附性可通过使用由甲苯溶液浇铸的PANI(如PANIPOL™ T™, 可购自PANIPOL)而进一步改进。因此, 根据本发明的一个实施方案, 电致变色元件中的聚苯胺由甲苯溶液浇铸(cast)。

作为本发明的基础, 实现了几种情形并以协同方式使用, 即:

在PANI中提供电致变色作用所需的电压基本上低于在PEDOT-PSS中提供电致变色作用所需的电压。

通过PEDOT-PSS与粘附性促进剂如聚苯乙烯混合, 纯PEDOT-PSS所具有的亲水作用相对PANI可得到消除。因此, PEDOT-PSS和聚苯乙烯的混合物容易被PANI层涂覆。

PEDOT-PSS和合适选择的粘附性促进剂, 如聚苯乙烯的混合物与纯PEDOT-PSS相比具有降低的电致变色性能。因此, 印刷的这些混合物没有在与PEDOT-PSS PSS如Orgacon™ EL-350或由Baytron P™浇铸的膜相同的程度上改变颜色或导电率。

PANI在PEDOT-PSS和粘附性促进剂的混合物, 如Orgacon™ EL上的粘附性基本上在使用由甲苯溶液浇铸的PANI时得到增强。

与仅使用PEDOT-PSS元件相比, 使用PANI和PEDOT-PSS元件的组合能够耐受有助于更快切换的更高电压。

如果与PEDOT-PSS情形相比, 电化学(electrochemic)/电致变色元件基于PANI, 那么可以使用具有较低导电率的电解质, 因为电解质控制器件中的大部分电场分布。

使用基于PANI而不是PEDOT-PSS的电致变色元件极大地改进了对比率。

作为本发明的基础, 因此认识到: 可以一种协同方式利用这些情形, 这样提供改进的电致变色和电化学元件。

在本发明的实施方案中, 提供了一种电致变色器件, 包括至少一种另外的电致变色材料以补充电致变色元件中的所述电致变色材料。这样有可能实现具有一种以上颜色的器件, 例如在该器件的不同位置同时进行一种发色(colour-generating)氧化反应和一种发色还原反应。例如, 具有两个电致变色元件(一个基于PEDOT-PSS和一个基于PEDOT-PSS/PANI)的电致变色器件在这两个元件中提供类似的着色作用。当PEDOT-PSS/PANI元件被还原时,

PEDOT-PSS元件被氧化和两者因此变得透明。另一方面, 如果PEDOT-PSS/PANI元件被氧化, 那么PEDOT-PSS元件被还原且两者变成蓝色。通过使用该组合, 可以使该器件的像素区域最大化, 因为这两个电极可构成显示器的可见区域的一部分。作为另一例子, 可以设计在相同的位置上, 但在不同的所加电压下产生不同颜色的氧化还原反应。所述另外的电致变色材料可设置在固化电解质内或在电致变色元件内, 后者例如包含电致变色氧化还原对。

本发明的电致变色器件的实施方案也可包含自身不产生电致变色作用的氧化还原有源材料(active material)。这种材料可实现以下两个作用中的任何一个或两者: (i)在电致变色器件的一些排列中, 电致变色元件整个体积的电致变色材料在不存在补充氧化还原反应的情况下不能完全被氧化或还原; 相反, 仅一部分材料分别被氧化或还原。因此, 加入另外的氧化还原有源材料使得有可能完全氧化或还原电致变色材料。(ii)电致发光材料可对过氧化敏感, 这在太高的外加电压下出现并破坏电致变色材料使其无用。包含在器件中的另外的氧化还原有源材料可通过将电致变色元件中的电极化限制至低于阈值而保护电致发光材料免受这类过氧化。在该阈值下, 相反保护性的另外的氧化还原有源材料被氧化, 保护电致变色材料不受否则对其产生破坏的极化。熟练技术人员根据以上讨论可以理解, 具有电致变色作用的合适选择的氧化还原有源材料可用于提供补充的发色反应, 同时它提供针对过氧化的保护和使第一电致变色材料完全还原/氧化的有益效果之一或两者。实际上, 这是以上讨论的具有一个基于PEDOT-PSS的电致变色元件和一个基于PEDOT-PSS/PANI的元件的器件的情形。

在本发明电致变色器件的一些实施方案中, 电致变色器件中的动态或可变色作用可通过使用具有不同离子导电率的不同固化电解质的组合而产生。部分的电致变色元件, 或多个电致变色元件中的某些可因此与这些不同的电解质直接电接触。与具有较高离子导电率的电解质接触的电致变色区域比与具有较低离子导电率的电解质接触的电致变色区域更快地着色/脱色, 这使得具有不同着色和脱色速度的图像元件的不同组合成为可能。

为了电致变色器件的成功操作, 它包含固化电解质。电解质能够进行电化学反应, 导致电致变色元件的颜色变化。固化电解质在以下的“材料”部分中定义。根据本发明的电致变色器件的有利之处在于, 它可容易在载体,

如聚合物膜或纸上实现。因此，不同的组件可利用常规印刷技术如丝网印刷(screen printing)，胶印印刷(offset printing)，喷墨印刷和苯胺印刷(flexographic printing)，或涂布技术如刮涂(knife coating)，刮墨刀涂(doctor blade coating)，挤压涂布(extrusion coating)和帘式淋涂(curtain coating)而沉积在载体上，例如描述于“Modern Coating and Drying Technology(现代涂布和干燥技术)”(1992)，由E D Cohen和E B Guttoff编辑，VCH Publishers Inc, New York, NY, USA。用于本发明的聚合物也可通过现场聚合反应通过电聚合反应，UV-聚合反应，热聚合反应和化学聚合反应之类的方法而沉积。作为对用于图案化这些组件的这些加法技术(additive techniques)的替代，可以使用减法技术(subtractive techniques)，如通过化学或气体刻蚀，通过机械方式如擦除(scratching)，刻划(scoring)，刮擦(scraping)或研磨(milling)，或通过本领域已知的任何其它减法方法局部破坏材料。另外，可以采用PEDOT-PSS的过氧化图案化，如共同待审专利申请PCT/SE02/01663所述。

根据本发明优选的实施方案，电致变色器件部分或完全被包封以保护器件。包封(encapsulation)保留例如固化电解质发挥功能所需的任何溶剂，以及使氧不干扰该器件中的电化学反应。包封可通过液相工艺而实现。因此，液相聚合物或有机单体可使用喷涂(spray-coating)、浸涂(dip-coating)之类的方法或以上列举的任何常规印刷技术沉积在器件上。在沉积之后，包封剂(encapsulant)可例如通过紫外或红外照射、通过溶剂蒸发、通过冷却或通过使用双组分体系，如环氧胶而硬化，在后者中，组分在沉积之前直接混合在一起。另外，通过将固体膜层压到电化学像素器件上而实现包封。在本发明优选的实施方案中，其中电化学像素器件的组件排列在载体上，该载体可用作底包封剂(bottom encapsulant)。在这种情况下，包封变得更加方便，因为仅片材的顶部上需要被液相包封剂覆盖或用固体膜层压。

此外，发明人认识到，涂有PANI层的PEDOT-PSS和聚苯乙烯的混合物提供用于除电致变色元件之外的还用于其它用途的优异的有源电化学元件。例如，这种元件可在电化学晶体管、二极管或像素中用作电极。在这些用途中，PANI层用于保护PEDOT-PSS电极不被过氧化。元件发生颜色变化对于这些用途仅被视为一种副作用。与纯PEDOT-PSS相比，该新型元件具有基本上增加的耐过氧化性。导电率基本上与纯PEDOT-PSS相同，因此大大优于纯PANI。

因此,根据本发明另一方面,提供了一种电化学有源元件,包括:
包含与粘附性促进剂混合的PEDOT-PSS的第一层;和
包含PANI的第二层,所述第二层沉积在第一层的上面和与其直接接触。

该新型电化学元件因此提供优异的导电率和优异的切换性能,即其氧化还原态之间导电率上的差异是显著的。与纯PEDOT-PSS相比,它另外提供增强的针对过氧化的保护作用。另一方面,与纯PANI相比,本发明元件提供了基本上改进的导电率。实际上,本发明元件将PEDOT-PSS和PANI的各个优点结合到一个单个元件中。

根据一个实施方案,所述粘附性促进剂包含聚苯乙烯。

根据一个实施方案,PANI层由甲苯溶液浇铸。如上所述,这些PANI提供增强的与PEDOT-PSS/聚苯乙烯混合物的粘附性。

根据一个实施方案,电化学有源元件构成像素器件的一部分。

将PANI施用到PEDOT-PSS上提供了许多附加的优点。首先,因为PANI不象PEDOT-PSS那样容易过氧化,PANI层提供保护性缓冲(protective buffer)。如果氧化PEDOT-PSS的保护片,氧化还原反应局限于PANI层而它不被过氧化。如果氧化还原反应在时间方面受限,氧化还原反应甚至根本不会影响PEDOT-PSS。第二,如果PANI层被氧化,其导电率下降。因为氧化过程的速度是所施加的电压的函数,在电流密度分布是非对称的情况下,氧化将会非对称地分布。在电流密度最高的区域,PANI层被最强烈地氧化并因此其导电率下降,而且实际上电流密度重新分布使得提供尤其对PEDOT-PSS的暴露部分的附加保护。该方法可有利地用于制造各种聚合物基电化学器件,如晶体管,二极管和像素元件。

本发明的其它目标和目的根据以下附图和对其特定实施方案的详细描述而显然得出。这些说明书和附图用于说明所要求的发明,而不被视为以任何方式进行限定。

附图说明

图1显示与晶体管器件互连的本发明电化学像素器件的一个实施方案的元件的顶视图。

图2显示如图1所示但省略晶体管部分的类似器件的顶视图。

图3、4和5显示本发明电化学有源元件的各种实施方案。

图6显示电化学有源元件的横截面。

图7显示根据本发明的电致变色器件的顶视图。

优选实施方案的描述

定义:

氧化还原态(redox state): 当涉及电致变色元件的“氧化还原态”的变化, 这意味着包括其中元件中的材料被氧化或还原的情形, 以及其中存在电荷在元件内的重新分布, 从而一端被还原而另一端被氧化的情形。在后者情况下, 元件总体上保持其总体氧化还原态, 但其氧化还原态由于载荷子(charge carriers)的内部重新分布(internal redistribution)而根据本文所用的定义改变。

电致变色元件: 本发明器件中的“电致变色元件”是一个连续几何体, 它可被图案化成不同的形状, 且由一种材料或材料的组合组成。材料可以是有机或无机的分子或聚合物材料。无论它是否由一种材料组成或是一种以上材料的组件(ensemble), 这种电致变色元件结合了以下性能: 至少一种材料在至少一种氧化态下是导电的, 和至少一种材料是电致变色的, 即, 因为在该材料内的电化学反应而呈现出颜色变化。

电化学有源元件: 根据本发明的“电化学有源元件”是其参数可利用元件内的氧化还原反应而切换或改变的元件。为了有助于所述反应, 有源元件一般与电解质接触。该元件可例如被定义如下的固化电解质所覆盖。通常, 可切换参数(switchable parameters)包括导电率和/或光学外观, 即颜色或亮度。以上定义的“电致变色元件”是电化学有源元件的一个例子, 其中光学外观是被利用的参数。这样, 电致变色元件当然可用于任何种类的电致变色像素, 如其中电极并排排列在共同平面中的横向像素和其中电极分别被夹在另一电极的上面的垂直像素。电化学有源元件的另一例子存在于电化学晶体管或二极管中, 其中被利用的参数是导电率且使用电化学有源元件以提供晶体管通道(transistor channel)。熟练技术人员可以理解, 电化学有源元件可存在于许多不同的场合, 而且共同的特性(denominator)在于它们具有可利用氧化还原反应切换的性能。固化电解质: 就本发明而言, “固化电解质”是指在其使用温度下足够刚性使得其本体中的颗粒/片基本上通过电解质的高粘度/刚性而固定且不会流动或泄露的电极。在优选的情况下, 这种电解质具有

合适的流变性使得该材料容易以整体片材或以图案,例如通过常规印刷方法被施用到载体上。在沉积之后,电解质配方应该通过蒸发溶剂或由于化学交联反应而固化,这通过附加的化学试剂或通过物理作用,如用紫外、红外或微波射线照射,冷却或任何其它方式而进行。固化电解质优选包含含水或含有机溶剂的凝胶,如明胶或聚合物凝胶。但也可使用固体聚合物电解质并落入本发明范围内。另外,该定义还包括被浸入,或以任何其它方式被合适的基质材料,如纸,织物或多孔聚合物所容纳(host)的液体电解质溶液。在本发明的一些实施方案中,该材料实际上是其上排列电化学像素器件的载体,这样载体构成该器件操作的一个整体部分。

电极: 在按照本发明的器件中的"电极"是由导电材料构成的结构。这些电极使得能够将外电压施加到电解质上,借此固化电解质内的电场持续足够长的时间以发生所需的电化学反应。在一些场合中,电极可构成部分,或甚至构成,电化学有源元件和/或电致变色元件。

直接电接触: 允许电荷通过界面交换的在两相(例如电极和电解质)之间的直接物理接触(共同界面)。通过界面的电荷交换可包括电子在导电相之间的转移,离子在离子导电相之间的转移,或电子流和离子流之间的转化,后者利用在例如电极和电解质,电解质和电致变色元件,或电解质和电化学有源元件之间的界面上的电化学,或由于Helmholtz层在这种界面上的充电(charging)引起电容电流的出现而进行。

颜色变化: 当提及"颜色变化"时,这还意味着包括在光学密度或反射率上的变化,这样"颜色变化"例如考虑到从蓝色至红色,蓝色至无色,深绿色至浅绿色,灰色至白色或深灰色至浅灰色等的变化。

粘附性促进剂: 粘附性促进剂是一种能够增加PEDO-PSS层和另一材料的其它层之间的粘附性的材料。不希望受该理论的束缚,据信如下获得这种效果:

- 1.改变表面能。例如,使亲水性富含PSS的PEDOT-PSS表面更憎水;和/或
- 2.在PEDOT-PSS层和其它的层之间生成连接层,该界面层包含PEDOT-PSS和其它材料的混合物。例如,用于沉积其它的层(PANI)的稍微可溶于溶剂(如甲苯)的材料(如聚苯乙烯)。

根据所希望/所需的憎水性度和根据要在PEDOT-PSS顶部上沉积何种材

料,可使用不同量的这些材料或这些材料的混合物。用作粘附性促进剂的材料例子包括聚苯乙烯,不同的胶乳配方,PMMA(聚(甲基丙烯酸甲酯)),聚氨酯,聚二醇酯(polyglycol esters),N-乙烯基内酰胺,明胶,明胶衍生物,聚丙烯酸或酯,聚甲基丙烯酸,聚-(乙烯基吡咯烷酮),多糖,羟基乙基纤维素和其它纤维素衍生物,聚丙烯酰胺,聚氨酯,聚氧化丙烯(polypropylene oxides),聚氧化乙烯(polyethylene oxides),聚(苯乙烯磺酸),聚-(苯乙烯磺酸酯),聚(乙烯醇酯)和聚(乙烯醇)和衍生物,其盐,共混物和共聚物;和可视需要交联。一般粘附性促进剂的功能描述于文献,例如在“Adhesion and Adhesives Technology(粘附性和粘合剂技术):介绍,第二版”(Alphonsus V. Pocius, ISBN: 1-569-90319-0)。

材料

优选的是,电致变色器件中的固化电解质包含粘结剂。优选的是,该粘结剂具有胶凝性能。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(乙烯基吡咯烷酮),多糖,聚丙烯酰胺,聚氨酯,聚氧化丙烯,聚氧化乙烯,聚(苯乙烯磺酸)和聚(乙烯醇)及其盐和共聚物;且可视需要交联。固化电解质优选进一步包含离子盐,优选硫酸镁,如果所用的粘结剂是明胶的话。固化电解质优选进一步包含吸湿盐如氯化镁以保持其中的含水量。

在优选的实施方案中,用于本发明的电致变色器件的电致变色元件包含作为电致变色材料的在至少一种氧化态下导电的电致变色聚合物,和任选还包含聚阴离子化合物(polyanion compound)。用于本发明电致变色元件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(polyisothianaphthalenes),电致变色聚亚苯基亚乙烯基(polyphenylene vinylene)和其共聚物,例如描述于J C Gustafsson等人的Solid State Ionics, 69, 145-152(1994);低聚和聚噻吩手册, Ch 10.8, D Fichou, Wiley-VCH, Weinheim编辑(1999);P Schottland等人的Macromolecules(大分子), 33, 7051-7061(2000);Technology Map Conducting Polymers, SRI Consulting(1999);M Onoda的Journal of the Electrochemical Society(电化学学会杂志), 141, 338-341(1994);M Chandrasekar的Conducting Polymer(导电聚合物),基础和应用,实际方案, Kluwer Academic Publishers, Boston(1999);和A J Epstein等人的Macromol Chem, Macromol Symp, 51, 217-234(1991)。

在一个优选实施方案中，电致变色聚合物是3, 4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物，其中所述两个烷氧基基团可相同或不同或共同表示取代或未取代的氧基-亚烷基-氧基桥。在一些实施方案中，电致变色聚合物是3, 4-二烷氧基噻吩的聚合物或共聚物，选自聚(3, 4-亚甲基二氧基噻吩)，聚(3, 4-亚甲基-二氧基噻吩)衍生物，聚(3, 4-亚乙基二氧基噻吩)，聚(3, 4-亚乙基二氧基噻吩)衍生物，聚(3, 4-亚丙基二氧基噻吩)，聚(3, 4-亚丙基二-氧基噻吩)衍生物，聚(3, 4-亚丁基二氧基噻吩)，聚(3, 4-亚丁基二氧基噻吩)衍生物，和其共聚物。聚阴离子化合物因此优选是聚(苯乙烯磺酸盐)。熟练技术人员可以理解，在本发明的替代实施方案中，电致变色材料包含在至少一种氧化态下具有导电率以及具有电致变色性质的任何非聚合物材料，不同的非聚合物材料的组合，或聚合物材料与非聚合物材料的组合。还可考虑包含一种以上聚合物材料的组合，如聚合物共混物，或几层电致变色材料的电致变色元件，其中不同的层由相同的材料或不同材料组成，如一层分别由两种不同的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，如导电颗粒如氧化锡，ITO或ATO颗粒与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，聚乙基二茂铁，聚紫罗碱(polyviologen)，氧化钨，氧化铟，氧化钼和普鲁士蓝(亚铁氰化铁)的复合体。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：PEDOT-PSS片，它是同时导电和电致变色的；PEDOT-PSS与 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 的片，其中PEDOT-PSS是导电和电致变色的且 $\text{Fe}^{2+}/\text{SCN}^-$ 是其它的电致变色组分(参见下文)；由导电ITO颗粒在绝缘聚合物基质中的连续网状结构组成的片，它与电致变色 WO_3 涂层直接电接触；由导电ITO颗粒在绝缘聚合物基质中的连续网状结构组成的片，它与溶解在电解质中的电致变色组分接触。

本发明一些实施方案包含其它电致变色材料用于实现具有一种以上颜色的像素器件。该其它电致变色材料可设置在电致变色器件的电致变色元件或固化电解质内，随后例如包含电致变色氧化还原体系，如一方面的无色的 Fe^{2+} 和 SCN^- 离子的氧化还原对，和另一方面的红色 $\text{Fe}^{3+}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5$ 配合物。作为其它的非限定性例子，这些材料可选自不同的吩嗪如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，TMPD-N, N, N', N'-四甲基亚苯基二胺，TMBZ-N, N,

N', N'-四甲基联苯胺, TTF-四硫富瓦烯(TTF-tetrathiafulvalene), 菲咯啉-铁配合物, 罂红A(erioglaucin A), 二苯基胺, 对-乙氧基碱性菊橙, 亚甲蓝(methylene blue), 不同的靛和酚藏红花, 以及其混合物。

如上所述, 本发明电致变色器件可因为除其它的着色作用之外的原因而包含氧化还原有源材料。该氧化还原有源材料可与刚在以上列举的任何其它电致变色材料相同或不同。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, 聚醇(如甘油)或糖, 醇, 聚醇或糖(如果合适, 在高pH下存在), 共轭聚合物, 低聚物和单个分子; 无机物质如包含可被氧化的物质的盐(如 Fe^{2+} 至 Fe^{3+} , Sn^{2+} 至 Sn^{4+}), 金属簇(如Cu簇或Fe簇), 或包含可被还原的物质的盐(如 Fe^{3+} 至 Fe^{2+} , Sn^{4+} 至 Sn^{2+}); 金属有机配合物如二茂铁(ferrocenes), 酞菁(phthalocyanines), 金属-卟啉。

在本发明电化学像素器件中, 优选的是, 电致变色器件中的电致变色材料包含电致变色聚合物。在本发明电化学像素器件的一些实施方案中的载体优选选自聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚萘二甲酸乙二醇酯; 聚乙烯; 聚丙烯; 纸; 涂覆纸, 如涂有树脂、聚乙烯或聚丙烯; 纸层压品; 纸板(paperboard); 波纹板(corrugated board); 玻璃和聚碳酸酯。载体还优选是反射性的。

电化学像素器件的实施方案

根据本发明一个实施方案的典型电化学像素器件在图1中示意给出。电化学像素器件1通过合适材料(参见上文)的图案化而构成, 和包括电化学晶体管器件(2-5, 10-11)和电致变色器件(6-9)。不构成本发明一部分的电化学晶体管器件包括源触点(source contact)2和漏触点(drain contact)3。电化学有源元件4排列在源和漏触点之间并与它们直接电接触, 该元件的导电率可通过将门电压(gate voltage)施加到正门电极(positive gate electrode)5上而改变。电化学有源元件4和部分的正门电极5被一层固化电解质10覆盖。在该实施方案中, 源和漏触点2, 3和电化学有源元件4都由材料的连续片形成。该片通过窄间隙与门电极5隔离, 这样电化学有源元件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, 以及两种电极7, 8。覆盖电致变色元件6和第一电极7的是一层固化电解质9。第一电极7和电致变色元件6之间没有直接电接触, 而是在电致变色元件6和第二电极8之间。电致变色器件的第一电极7与电化学晶体管器件的源触点2直接电接触或重合。

利用电化学像素器件1的功能, 着色或脱色电流通过在漏触点3和电极8

之间施加对应于漏-源-电压 V_{ds} 的电压而供给至电致变色元件6。实际供给至电致变色元件6的电流通过电学有源元件4中的导电率控制。该导电率又通过正门电极5处的门电压 V_g 控制。门电压 V_g 可在某些实施方案中施加在正门电极5和第二负门电极11之间，后者可或可不与电学有源元件4直接电接触。另外，门电压被施加到正门电极5和源触点2或漏触点3之间。

电致变色器件的上述实施方案因此与用于驱动器件的晶体管互连。但晶体管不构成本发明的一部分，而仅用作本发明可能用途的一个例子。当然，在许多用途中，晶体管可被省略。例如，当电致变色器件要被无源寻址 (passively addressed) 时，情况如此。这种无源器件当然可类似于以上实施方案，仅通过省略晶体管而形成。这种电致变色器件的一个实施方案在图2中显示，它实际上是一种与图1所示相同的器件，但省略了晶体管。

在使用根据本发明的电学像素器件的以上实施方案的实验中，器件制造如下：使用可购自Agfa和包含导电和电致变色聚合物PEDOT-PSS(掺杂有聚(苯乙烯磺酸盐)的聚-(3,4-亚乙基二氧基-噻吩))的起始原料Orgacon™ EL-350箔。PEDOT-PSS基材的图案化使用配有解剖刀(scalpel)的绘图工具进行。所用的电解质是来自Apoteksbolaget, Sweden的市售Blagel™。使用丝网印刷，以45 μ m厚的图案化乙烯基箔作为模板(template)施用凝胶。另外，在水中的10%羟基乙基纤维素可用作电解质凝胶。

PEDOT-PSS是一种在其自然的部分氧化态下具有非常浅的淡蓝色颜色和良好的导电率的材料。当PEDOT-PSS被还原时，其导电率急剧变小，而且该材料被着色成深蓝色。在例如参考图1描述的这些PEDOT-PSS像素器件中，电致变色器件通常用1.5和2 V之间的 V_{ds} 电压驱动，且显示面积在1和2 cm^2 之间变化。电致变色元件6在这种情况下被还原和切换成深蓝色。电极7将电子流转化成离子流或反之亦然。在PEDOT-PSS像素的实验中，经过电致变色器件的电流在开始时，在 V_{ds} 2 V和电致变色元件区域1-2 cm^2 下是约200-300 μ A。在约10秒之后，它被完全切换和饱和。在该饱和态下流过电致变色器件的电流是约50 μ A。该电流甚至在PEDOT-PSS的还原、非导电态下的原因在于从显示单元中泄漏。

在切换晶体管的实验中，电学晶体管器件通过0和1.5 V之间的门电压驱动。在门电压为0 V时，电学有源元件是完全导电的，和在1.5 V时，它处于其“关”态。早在0.3-0.4 V时，从蓝色着色的外观显然看出该晶体管通

道正被还原，对应于电阻的增加。晶体管通道中的电阻在其导电态下是约10 k Ω ，对应于在2 V下的电流为200 μ A。在关闭状态下，在门电压约1.5 V下，电阻急剧增加。达到电流值约200 nA，对应于电阻10 M Ω 。电化学像素器件的电化学晶体管器件部分的开/关比在这种情况下因此是1000。另外，电化学晶体管中的极端开/关比 10^5 在元件以替代方式制成时达到。

该电化学像素器件的一些工作特性：

-晶体管通道在门电压 V_g 0 V时导电，和在 V_g 1 V时基本上非导电。

-如果已被还原，即深蓝色，电致变色元件在 V_{ds} 0 V下脱色，否则什么也不会发生。在 V_{ds} 2 V时，发生电化学反应，且电致变色元件改变成其还原的深蓝色态，和保持在该态下，只要施加电压。

施加到像素上的电压的四种可能组合的作用：

$V_g=0$ V, $V_{ds}=0$ V; 什么也不发生，或如果从开始就被还原，像素脱色。

$V_g=0$ V, $V_{ds}=2$ V; 着色该像素，随后保持在该态下。

$V_g=1$ V, $V_{ds}=0$ V; 晶体管通道变得非导电。如果像素已被还原，通道中增加的阻抗将电荷保持在像素区域内。

$V_g=1$ V, $V_{ds}=2$ V; 什么也不发生。

图3说明一种电化学器件，其中电化学元件6和电极7和8都并排放置，且电致变色元件与电极7以一定距离放置和与电极8直接电接触。

图4说明一种可选排列，其中电化学有源元件6被放置在电极8的顶部上。图5说明一种与图4所示类似的排列，但具有一个沉积在电极7上的附加保护层12。保护层12用于保护电极7在暴露于氧化电流时不被过氧化。

图6说明本发明的电化学元件，包括与聚苯乙烯混合的PEDOT-PSS的混合物层602和包含PANI的保护层601。在层601和602之间的界面上形成了中间层603，这是在PANI溶液中的溶剂溶解PEDOT-PSS层的表面和与其混合的结果。这种中间层的产生实际上是解释PANI层与PEDOT-PSS层粘附性改进的原因。但对于其它材料组合，不能形成这种中间层603，层601和602却相互直接接触。保护性PANI层用于保护混合物层不被过氧化，以及向元件提供可切换的氧化还原性能。

在以下三个实施例中，参考在图7中给出的试验体系。该试验体系因此包括反电极(counter electrode)702和像素电极(pixel electrode)701。在像素电极上确定了电致变色元件703，和在反电极上确定了反电极区域704。该反电极

区域704在以下实施例中实际上也是一种电致变色元件。在电致变色元件和反电极区域的顶部上沉积固化电解质705。在所有的三个实施例中，电解质基于水和包含10%重量的羧基乙基纤维素、20%重量的甘油和8%重量的柠檬酸钠(Na-柠檬酸盐)。在将电解质施用到器件上之前，电解质的pH值通过加入 H_3PO_4 而调节至4-5。

改进的横向电化学显示单元

因此，参照图7，给出了具有横向设计的电致变色器件。电极701和702由Orgacon™ EL-350箔形成。在这种情况下，PEDOT-PSS在器件中用作导体和电极。反电极702涂有通过滴铸(drop casting)而沉积的PANIPOL T™。由相同的组分制成但没有PANI层的相同的器件作为参考。

像素连续在其中电致变色元件变得透明的前向偏压(forward bias)1.5V中和在其中像素元件变成蓝色的后向偏压(backward bias)9.0V中切换。循环持续1 000周期并检查像素和反电极的过氧化情况。覆盖反电极的PANI几乎不受影响(低于1%的有源区域变质)，但参考器件的反电极在1 000次切换之后完全变质。PANI涂覆的器件实际连续切换10 000次以上且其寿命不因过氧化而因PANI从PEDOT-PSS层上脱层而受限。该脱层据信至少部分是由于两种材料PEDOT-PSS和PANI的不同的膨胀性能在电化学切换过程中引起机械应变而产生。

在横向电化学显示单元中的改进的粘附性

采用与以上实施例相同的器件体系，区别在于用于该器件的反电极部分的PEDOT-PSS此时是可丝网印刷的糊，由Agfa供给的Orgacon EL™。在该器件的丝网印刷的反电极部分的顶部上滴铸PANIPOL T™溶液。由相同的组分制成但丝网印刷的PEDOT-PSS层被替换为Orgacon EL350™的相同器件用作参考。通过撕开粘附到元件上的胶带而进行的胶带试验表明，PANI在丝网印刷糊上的粘附性与Orgacon™ EL-350箔相比明显改进。

像素在其中电致变色元件变得透明的前向偏压1.5V中和在其中像素元件变成蓝色的后向偏压9.0V中连续切换。循环持续10000周期并检查像素和反电极的过氧化和涂层情况。没能观察到反电极的明显脱层或变质。该器件保持切换25 000次以上，而且仍没能观察到反电极的明显变质或脱层。

在横向电化学显示单元中的改进的对比率

使用与以上实施例相同的结构(architecture)。电极由Orgacon™ EL-350

形成。在反电极区域上和电致变色元件上，通过滴铸沉积附加的PANIPOLTM层。作为参考的相同器件由相同的组分制成但省略在像素元件上的PANI层。像素在其中像素元件变得透明的前向偏压1.5V和在其中像素元件变成蓝色的后向偏压1.5V中连续切换。循环持续10个周期，此时像素和反电极被假设已经达到“平衡状态”。使用分光计测定对比度。所用的波长是640nm。在其中PEDOT-PSS像素变得透明和PANI涂覆的PEDOT-PSS像素变成蓝色的前向偏压1.5 V中和在其中PEDOT-PSS像素变成蓝色和PANI涂覆的PEDOT-PSS像素变得透明的后向偏压1.5 V中，比较对比率。在CIE-Lab颜色坐标中使用Lab矢量长度的不同对比度是4(对于PEDOT-PSS像素)和20(对于PANI涂覆的PEDOT-PSS像素)。

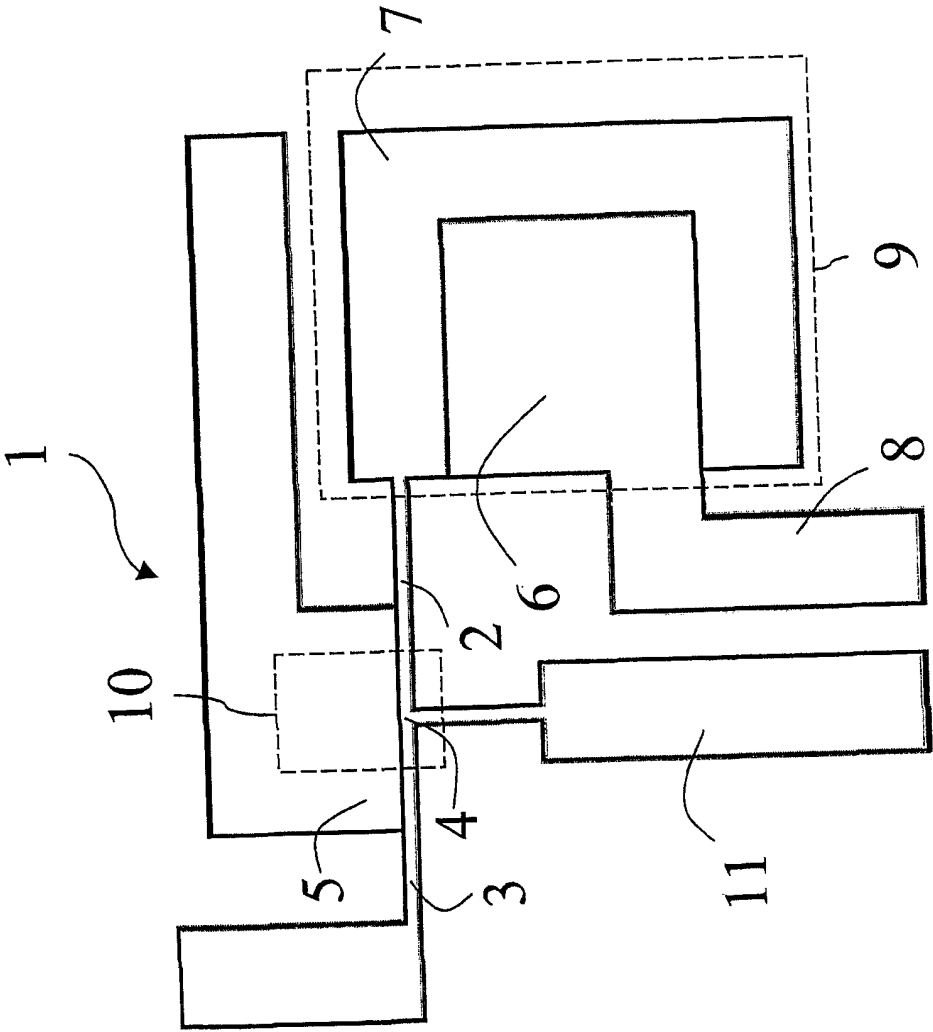


图 1

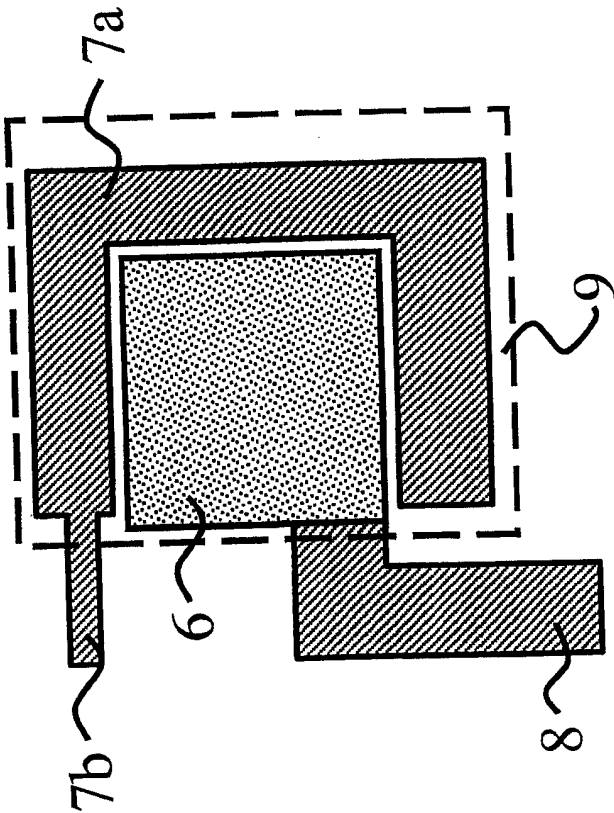


图 2

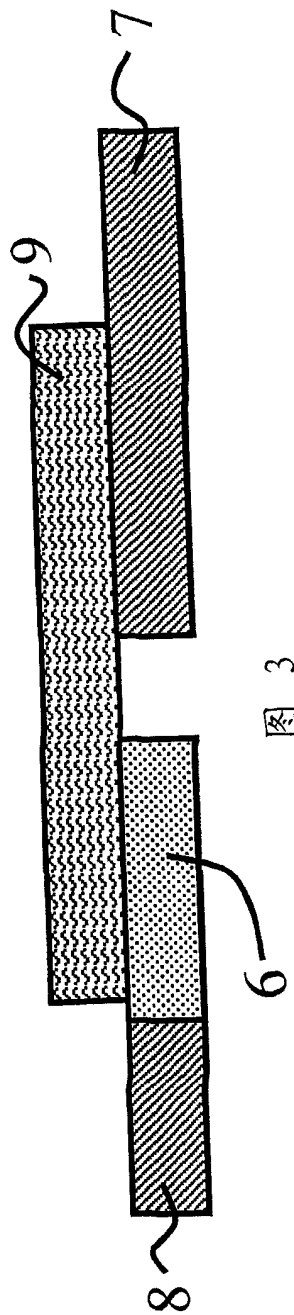


图 3

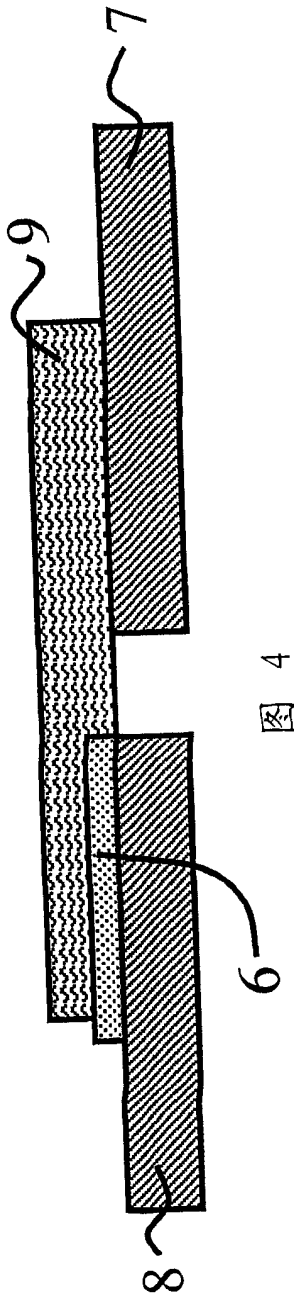


图 4

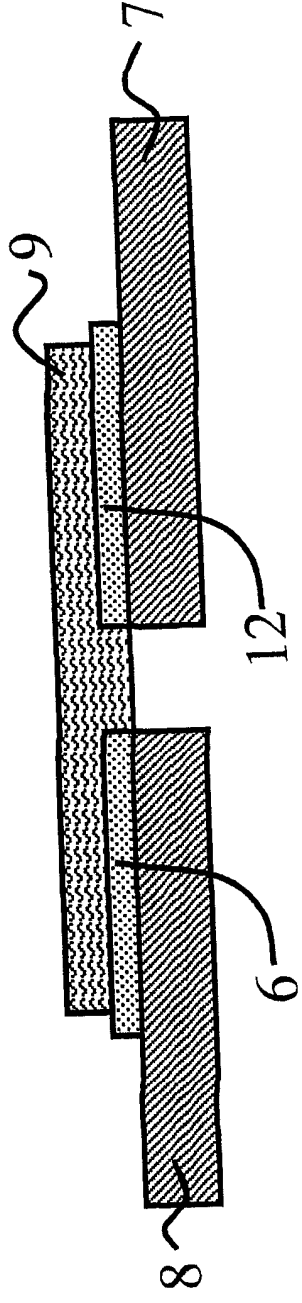


图 5

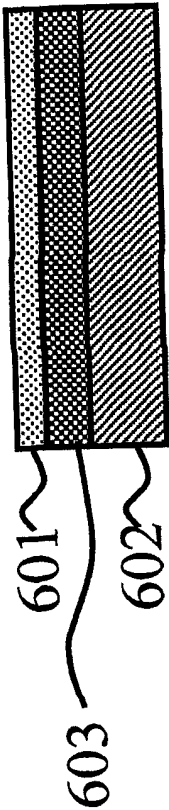


图 6

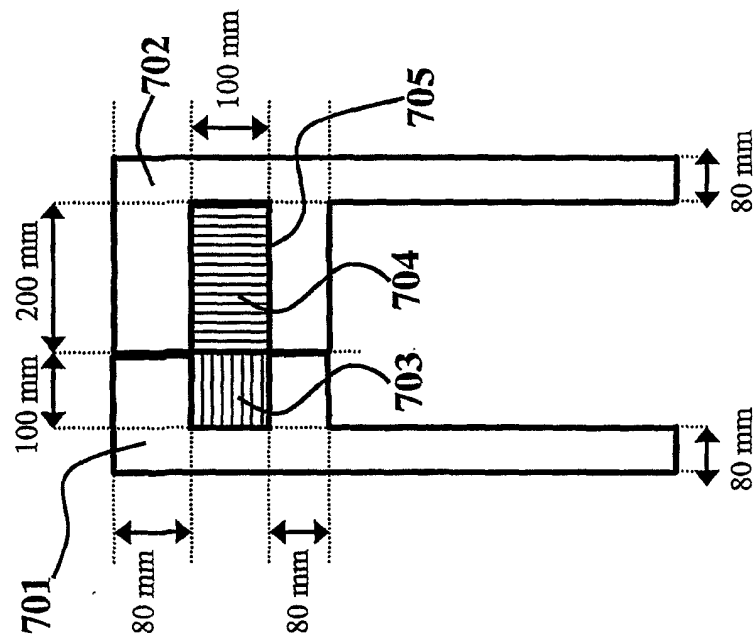


图 7