

(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2004-191945

(P2004-191945A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl.⁷

G02F 1/15

F I

G02F 1/15 507

テーマコード(参考)

2K001

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-386289 (P2003-386289)
 (22) 出願日 平成15年11月17日(2003.11.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-345361 (P2002-345361)
 (32) 優先日 平成14年11月28日(2002.11.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 竹山 敏久
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タエムジー株式会社内
 Fターム(参考) 2K001 AA03 BA04 BB18 BB30 CA08
 CA19 CA20 CA22 CA37

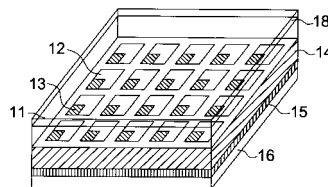
(54) 【発明の名称】 表示素子、表示装置及び表示装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 視覚特性として十分に下地の白色度を高くした、電気化学的な酸化、還元によって変色する材料を表示材料とする表示素子、表示装置及び表示装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層及び第二の電極をこの順に積層してなる表示素子において、前記高分子固体電解質層とは反対側の前記第一の透明電極の面に反射防止層を設けることを特徴とする表示素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層及び第二の電極をこの順に積層してなる表示素子において、前記高分子固体電解質層とは反対側の前記第一の透明電極の面に反射防止層を設けることを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

前記第一の透明電極が透明基材上に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の表示素子。

【請求項 3】

前記透明基材に対して反射防止層の屈折率が小さいことを特徴とする請求項 2 記載の表示素子。

10

【請求項 4】

前記反射防止層がフッ素系化合物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の表示素子。

【請求項 5】

前記金属イオンがビスマス、銅、銀、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウムの各イオンまたはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の表示素子。

【請求項 6】

前記着色剤が無機顔料、有機顔料または色素であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の表示素子。

20

【請求項 7】

前記無機顔料が二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムの各粉末からなることを特徴とする請求項 6 記載の表示素子。

【請求項 8】

前記第一の透明電極が SnO_2 、 In_2O_3 またはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の表示素子。

【請求項 9】

前記第二の電極が金属薄膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の表示素子。

30

【請求項 10】

前記高分子固体電解質層を構成する高分子固体電解質が、骨格ユニットがそれぞれ $-(\text{C}-\text{C}-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{C}-\text{C}-\text{N})_n-$ 、または $-(\text{C}-\text{C}-\text{S})_n-$ で表されるポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィド、またはこれらを主鎖構造として枝分かれを有する高分子材料、またはポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルまたはこれらの混合物または積層物であって金属塩またはアルキルアンモニウム塩を混合したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の表示素子。

40

【請求項 11】

駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層及び第二の電極をこの順に積層し、前記高分子固体電解質層とは反対側の前記第一の透明電極の面に反射防止層を有する表示素子を複数個、面状に配列してなることを特徴とする表示装置。

【請求項 12】

透明支持体に反射防止層を形成する工程と、前記透明支持体の反射防止層とは反対側の面に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

50

【請求項 13】

透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成した後に前記透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成した面とは反対側の面に反射防止層を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

【請求項 14】

透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に前記透明画素電極及び駆動素子を形成した面とは反対側の面に反射防止層を形成する工程と、前記透明支持体の透明画素電極及び前記駆動素子が形成された面上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学的な酸化、還元によって変色する材料を表示材料とする表示素子、表示装置及び表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子書類として配信された文章類をハードコピーとして打ち出して閲覧することが行われてきたが、近年、イントラネットやインターネットの普及や転送速度の高速化により、より大容量の文章類が配信されるようになってきており、ハードコピーとして打ち出すことなく閲覧することができる表示素子が望まれてきている。

20

【0003】

これらの閲覧するための表示素子としては、CRT、液晶ディスプレイあるいは有機ELディスプレイ等がある。しかしながらこれらの表示素子は発光型であるため、人間工学的理由から疲労が著しく、長時間の読書には耐えられないことが指摘されている。また読む場所がコンピュータの設置場所に限られるという難点がある。

【0004】

このような欠点を改善する目的で、最近、いわゆるペーパーライクディスプレイ、あるいは電子ペーパーと呼ばれる反射型の表示素子が提案されており、これらは主に電気泳動法により着色粒子を電極間で移動（例えば特許文献1参照）、二色性を有する粒子を電場で回転させる（例えば特許文献2参照）、あるいは金属イオンの酸化還元を利用したエレクトロクロミック表示素子（例えば特許文献3、4参照）等も提案されている。

30

【0005】

この中で金属イオンの酸化還元を利用したエレクトロクロミック表示素子ではより高反射率を達成するために、白色の反射板を背面に設けたもの（例えば特許文献5参照）や高分子固体電解質中に白色度を高めるための着色剤を添加したもの（例えば特許文献6参照）が提案されている。しかしながら、人間の視覚に対する白色度としてはいまだ十分であるとはいえなかった。

40

【特許文献1】米国特許第6,120,588号明細書

【特許文献2】米国特許第5,754,332号明細書

【特許文献3】特開平10-133236号公報

【特許文献4】特開平10-148851号公報

【特許文献5】特開平11-101994号公報

【特許文献6】特開2002-258327号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、視覚特性として

50

十分に下地の白色度を高くした、電気化学的な酸化、還元によって変色する材料を表示材料とする表示素子、表示装置及び表示装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

(請求項1)

駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層及び第二の電極をこの順に積層してなる表示素子において、前記高分子固体電解質層とは反対側の前記第一の透明電極の面に反射防止層を設けることを特徴とする表示素子。

10

(請求項2)

前記第一の透明電極が透明基材上に設けられていることを特徴とする請求項1記載の表示素子。

(請求項3)

前記透明基材に対して反射防止層の屈折率が小さいことを特徴とする請求項2記載の表示素子。

(請求項4)

前記反射防止層がフッ素系化合物を主成分とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の表示素子。

(請求項5)

前記金属イオンがビスマス、銅、銀、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウムの各イオンまたはそれらの組み合わせからなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の表示素子。

20

(請求項6)

前記着色剤が無機顔料、有機顔料または色素であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の表示素子。

(請求項7)

前記無機顔料が二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムの各粉末からなることを特徴とする請求項6記載の表示素子。

(請求項8)

前記第一の透明電極が SnO_2 、 In_2O_3 またはこれらの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載の表示素子。

30

(請求項9)

前記第二の電極が金属薄膜であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載の表示素子。

(請求項10)

前記高分子固体電解質層を構成する高分子固体電解質が、骨格ユニットがそれぞれ - (C - C - O)_n -、 - (C - C(CH₃) - O)_n -、 - (C - C - N)_n -、または - (C - C - S)_n - で表されるポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィド、またはこれらを主鎖構造として枝分かれを有する高分子材料、またはポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルまたはこれらの混合物または積層物であって金属塩またはアルキルアンモニウム塩を混合したものであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項記載の表示素子。

40

(請求項11)

駆動素子によって制御される第一の透明電極と、着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層及び第二の電極をこの順に積層し、前記高分子固体電解質層とは反対側の前記第一の透明電極の面に反射防止層を有する表示素子を複数個、面状に配列してなることを特徴とする表示装置。

(請求項12)

50

透明支持体に反射防止層を形成する工程と、前記透明支持体の反射防止層とは反対側の面に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

(請求項13)

透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成した後に前記透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成した面とは反対側の面に反射防止層を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

10

(請求項14)

透明支持体上に透明画素電極及び駆動素子を形成する工程と、前記透明支持体上に前記透明画素電極及び駆動素子を形成した面とは反対側の面に反射防止層を形成する工程と、前記透明支持体の透明画素電極及び前記駆動素子が形成された面上に着色剤及び金属イオンを含有する高分子固体電解質層を形成する工程と、前記透明画素電極と対向する共通電極を形成する工程とを有することを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、視覚特性として十分に下地の白色度を高くした、電気化学的な酸化、還元によって変色する材料を表示材料とする表示素子、表示装置及び表示装置の製造方法を

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、図1～6を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。ただし、発明の範囲はこれに限定されない。

【0010】

本発明の表示装置は、駆動素子であるTFT(Thin Film transistor)によって制御される第一の透明電極である透明画素電極上に、金属イオン及び着色剤を含有する高分子固体電解質層及び第二の電極として各画素に共通な共通電極とをこの順に積層し、駆動素子であるTFTによって制御される第一の透明電極である透明画素電極の高分子固体電解質層とは反対の面に反射防止層を設けた表示素子を複数個、面状に配列してなることを特徴とする。

30

【0011】

図1は本発明の表示装置の部分斜視図である。本発明の表示装置は、透明画素電極12とTFT13は、1つずつを組み合わせて1画素を構成するように形成され、透明支持体11上に各画素がマトリックス状に配列されている。ここで用いられる透明支持体としては、石英ガラス板、白板ガラス板等の透明なガラス基板を用いることが可能であるが、これに限定されず、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、酢酸セルロース等のセルロースエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン-コヘキサフルオロプロピレン等のフッ素系樹脂、ポリオキシメチレン等のポリエーテル系樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ノルボルネン系開環重合体等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリイミド-アミドやポリエーテルイミド等のポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン及びポリエーテルスルホン等の樹脂フィルムを挙げることができる。これら樹脂フィルムを支持体として用いる場合には、容易に曲がらないような剛性基板状にすることも可能であるが、可撓性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能であり、さらに、透明なガラス基板と樹脂フィルム、あるいは複数種の樹脂フィルムを積層した積層支持体も可撓性と強度を両立する目的において適宜選択して用いることができる。

40

【0012】

50

この透明支持体 11 の透明画素電極 12 と T F T 13 を設置する反対の面、いわゆる観察される側には反射防止層 18 が設置されており、この反射防止層 18 は後述する電気化学的な酸化、還元によって変色する材料をより鮮明に観察するために設けられるもので、好ましくは透明支持体 11 に対して屈折率が小さいことが好ましい。

【0013】

このような反射防止層を形成するものとしては、透明支持体 11 よりも屈折率が低ければ特に制限はないが、例えば AlF_3 、 MgF_2 、 $AlF_3 \cdot MgF_2$ 、 CaF_2 等の金属フッ化物、フッ化ビニリデン、テフロン (R) 等のフッ素原子を含有するホモポリマー、コポリマー、グラフト重合体、ブロック重合体さらにはフッ素原子を含有する官能基で修飾した変性ポリマー等の有機フッ化物等が、前述の透明支持体よりも屈折率が低くなること

10

【0014】

なお、支持体上にフッ素系の化合物を設ける方法としては、支持体とフッ素系の化合物により一概に決めることはできないが、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法あるいは塗工法等の公知の方法、あるいは特開平 7 - 27902号、特開 2001 - 123264、同 2001 - 264509 等に記載された方法等を適宜選択して用いることができる。

【0015】

透明画素電極 12 は、略矩形若しくは正方形パターンに形成された透明導電性膜からなり、図 1 に示すように各画素間が分離され、その一部に各画素ごとの T F T 13 が設置されている。ここで用いられる透明画素電極 12 の膜は In_2O_3 と SnO_2 の混合物、いわゆる ITO 膜や SnO_2 または In_2O_3 をコーティングした膜を用いることができ、これら ITO 膜や SnO_2 または In_2O_3 をコーティングした膜に Sn や Sb をドーピングしたものでよく、さらに MgO や ZnO 等を用いてもよい。また、T F T 13 は液晶ディスプレイ等で用いられている公知の半導体製造技術で使用されている材料を適宜選択して用いることができ、さらに特開平 10 - 125924号、同 10 - 135481号、同 10 - 190001号、特開 2000 - 307172 等に記載されている有機化合物から成る有機 T F T を用いてもよい。

20

【0016】

各画素ごとに形成された T F T 13 は、図示しない配線によって選択され、対応する透明画素電極 12 を制御する。T F T 13 は画素間のクロストークを防止するのに極めて有効である。T F T 13 は例えば透明画素電極の一角を占めるように形成されるが、透明画素電極 12 が T F T 13 と積層方向で重なる構造であってもよい。T F T 13 には、具体的には、ゲート線とデータ線が接続され、各ゲート線に各 T F T 13 のゲート電極が接続され、データ線には各 T F T 13 のソース・ドレインの一方が接続され、そのソース・ドレインの他方は透明画素電極 12 に電氣的に接続される。なお、T F T 13 以外の駆動素子は液晶ディスプレイ等の平面型表示素子に用いられているマトリクス駆動回路で、透明基板上に形成できるものであれば他の材料でもよい。

30

【0017】

本発明の表示装置においては、高分子固体電解質層 14 に金属イオンが含有され、その金属イオンは、電氣的な酸化還元により色を変化させる、電気化学的な析出、いわゆる電解めっきとその逆反応である溶出が可逆的に行われてることによって可視化することができる。このような電気化学的な析出と溶出によって発色と消色を行うことのできる金属イオンとしては、特に限定されるものではないが、金属イオンとして、ビスマス、銅、銀、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウムの各イオンまたはそれらの組み合わせからなるイオンを挙げることができ、この中で、可逆的な反応を容易に進めることからビスマス及び銀イオンが好ましい。

40

【0018】

金属イオンを含有する高分子固体電解質層 14 を構成する高分子固体電解質に用いるマトリクスポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポ

50

リエチレンイミン、ポリエチレンスルフィドが挙げられ、これらを主鎖構造として有している樹脂であっても分岐構造として有している樹脂があってもよい。さらに、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル等の樹脂も本発明の高分子固体電解質に用いるマトリックスポリマーとして好適に用いることができる。

【0019】

高分子固体電解質層14はマトリックスポリマーとの他に支持電解質を溶解して形成され、その電解質としては、リチウム塩、例えばLiCl、LiBr、LiI、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃等や、カリウム塩、例えばKCl、KI、KBr等や、ナトリウム塩、例えばNaCl、NaI、NaBr、或いはテトラアルキルアンモニウム塩、例えば、ほうフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ほうフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライド等を挙げることができる。上述の4級アンモニウム塩のアルキル鎖長は同じであっても異なってもよく、必要に応じて1種のみでもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

【0020】

高分子固体電解質層14にはコントラストを向上させるために着色剤が含有され、金属イオンの酸化還元により発色する色に対して、十分にコントラストを得ることができるのであれば公知の無機顔料、有機顔料または色素を適宜選択して用いることができる。なお、前述のように金属イオンの発色が黒色の場合には、背景色として白色の隠蔽性の高い着色剤を用いることが好ましく、このような着色剤として、例えば、二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを用いることができる。

20

【0021】

この着色剤を混ぜる割合としては、無機粒子による場合約1~20質量%が好ましく、より好ましくは約1~10質量%であり、さらに好ましくは約5~10質量%である。これは酸化チタン等の無機の白色粒子は高分子への溶解性はなく分散するだけであって、混合する割合が増えると無機粒子が凝集する結果、光学濃度が不均一になってしまうためである。また、無機粒子にはイオン導電性がないため、混合割合の増加は高分子固体電解質層14の導電性の低下を招く。両者を考慮すると、混合割合の上限はおよそ20質量%である。

30

【0022】

無機粒子を着色剤として混ぜる場合、高分子固体電解質層14の膜厚は20~200μmであることが好ましく、より好ましくは50~150μmであり、さらに好ましくは70~150μmである。薄い方が電極間の抵抗が小さくなるので発色・消色時間の低減や消費電力の低下につながり好ましい。しかし、20μm未満になると、機械的強度が低下して、ピンホールや亀裂が生じて好ましくない。また、あまり薄い場合には白色粒子の混合量が少なくなるため、隠蔽性や白色性(光学濃度)が十分でなくなることになる。

【0023】

さらに、前記高分子固体電解質層14を形成する場合に、必要に応じて水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン等の溶剤を添加して高分子固体電解質層形成組成物を調製してもよい。

40

【0024】

さらに、高分子固体電解質層14を形成する場合において、前記溶剤の代わりに、イオン伝導を効率的に行う目的や、可燃性液体の量を低減する目的で式Q⁺A⁻で表されるイオン性流体を添加してもよく、このようなイオン性流体としては、20~100、好ましくは20~80、より好ましくは20~60、さらに好ましくは20~40、特に20で液体として存在する塩が好ましく、粘度(25)は、常温で融体である限り特

50

に制限されないが、好ましくは $1 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。さらに、 Q^+ で表されるカチオン成分はオニウムカチオンが好ましく、さらに好ましくはアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びホスホニウムカチオンである。

【0025】

このようなイオン性流体の具体的なものとしては、WO95/18456号、特開平8-245828号、同8-259543号、同10-92467号、同10-265673号、特開2002-99001、同2002-110225、同2001-243995、欧州特許718288号、電気化学第65巻11号923頁(1997年)、J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, 3099(1996)、Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178等に記載されており、これらを適宜選択して用いることができる。

10

【0026】

さらに、本実施形態においては、蛍光や青み等で視覚的な白色度を向上する目的でブルーイング剤または蛍光増白剤を添加してもよく、これらは公知のものを適宜選択して用いることができる。

【0027】

本発明においては第一の透明電極と対向する側には、第二の電極として共通電極15が形成される。この共通電極15は、電気化学的に安定な金属であれば何でもよいが、好ましいのは白金、クロム、アルミニウム、コバルト、パラジウム等であり、支持体上に公知の方法を用いて金属膜として成膜することで作製することができる。また、共通電極15として十分な導電性を得ることができるのであればカーボンや導電性金属粒子等導電性粒子を含有する導電性塗料を支持体上に塗布することにより、更に主反応に用いる金属を予め、あるいは随時十分に補うことができれば、カーボンを共通電極として使用可能である。そのためのカーボンを電極上に担持させる方法として、樹脂を用いてインク化し、基板面に印刷する方法がある。カーボンを使用することで、電極の低価格化を図ることができる。

20

【0028】

支持体16としては、前述の第一の透明電極を設けるために用いられる支持体を適宜用いることができるが、第二の電極はかならずしも透明である必要はなく、共通電極や高分子固体電解質層を確実に保持できる基板やフィルム等を適宜選択して用いることができる。また、図2に示すように、第一の透明電極側と第二の電極を対向させるために、透明支持体11及び支持体16を保持する封着部材17が周囲に形成される。この封着部材17によって透明支持体11及び支持体16とこれらの間に配設された透明画素電極12とTFT13、高分子固体電解質層14、共通電極15が確実に保持されることになる。なお反射防止層18は第一の透明電極が設置されている支持体16の観察される再外層に設置されている。

30

【0029】

上述の構造によれば、本発明の表示装置においては、TFTを用いてマトリックス駆動が可能であり、高分子固体電解質層に含有された金属イオンを利用してコントラスト及び黒色濃度を高くすることができ、さらには表示部を観察される側に低屈折率の反射防止層を設置しているため視覚的にも反射率のより高い表示装置を作製することができる。

40

【0030】

次に、本発明の表示装置の製造方法について図3～5により詳述する。

【0031】

まず、図3(a)に示すように、ガラス基板等の透明支持体11の片面に、反射防止層18を形成する化合物及び透明支持体に適した公知の方法を用いて反射防止層18が形成される。MgF₂膜やAlF₃・MgF₂膜は蒸着やスパッタリング法等を用いて基板全体に形成される。次いで、図3(b)に示すように、透明支持体11の反射防止層18とは反対面上に、ITO膜からなる透明画素電極12と、TFT13とが画素ごとに形成され

50

る。T F T 1 3 は公知の半導体製造技術を用いて形成され、I T O 膜は蒸着、スパッタリング等の方法によって形成される。これら透明画素電極 1 2 と、T F T 1 3 は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体 1 1 上にマトリックス状に配列されている。

【0032】

このように透明支持体 1 1 上に透明画素電極 1 2 と T F T 1 3 を形成した後、図 3 (c) に示すように、透明支持体 1 1 上の透明画素電極 1 2 と T F T 1 3 を形成した面上に高分子固体電解質層 1 4 が形成される。この高分子固体電解質層 1 4 の形成工程においては、まず、高分子固体電解質層 1 4 を形成するに当たり、上述したマトリックスポリマーとなる合成樹脂、支持電解質、金属イオンを生成しうる金属イオン生成剤、及び必要に応じてこれらを溶解する溶剤を混合し、さらに着色材として白色粒子を分散させることにより高分子固体電解質層形成組成物を調製する。次いで、この高分子固体電解質層形成組成物を透明支持体上に塗布することにより高分子固体電解質層 1 4 が形成される。

10

【0033】

別途、図 3 (d) に示すように、ポリエチレンテレフタレートフィルム等からなる支持体 1 6 上に、所要の膜厚のパラジウム膜からなる共通電極 1 5 を形成した共通電極付き支持体を作製し、この共通電極付き支持体の共通電極 1 5 側を、高分子固体電解質層 1 4 に圧着し、図 3 (e) に示すように貼合する。この貼合した後に、減圧乾燥させて高分子固体電解質層 1 4 を支持体 1 6 と透明支持体 1 1 の間に形成する。そして、貼合した端部に図 3 (f) に示すような封着部材 1 7 が取り付けられ、反射防止層 1 8 を表示する面側に設置した表示装置が完成する。

20

【0034】

図 4 は本発明の表示装置の別の製造方法で、まず始めに図 4 (a) に示すように、ガラス基板等の透明支持体 1 1 上に、I T O 膜からなる透明画素電極 1 2 と、T F T 1 3 とが画素ごとに形成される。T F T 1 3 は公知の半導体製造技術を用いて形成され、I T O 膜は蒸着、スパッタリング等の方法によって形成される。これら透明画素電極 1 2 と、T F T 1 3 は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体 1 1 上にマトリックス状に配列されている。

【0035】

次いで、図 4 (b) に示すように、形成した透明支持体 1 1 の透明画素電極 1 2 と T F T 1 3 を形成した面とは反対の面に、透明画素電極 1 2 と T F T 1 3 を劣化させない条件で反射防止層 1 8 を、公知の方法を用いて形成され、M g F₂ 膜や A l F₃ · M g F₂ 膜は蒸着やスパッタリング法を用いて基板全体に形成される。

30

【0036】

このように透明支持体 1 1 上に反射防止層 1 8 を形成した後、図 4 (c) に示すように、透明支持体 1 1 上の透明画素電極 1 2 と T F T 1 3 を形成した面上に、高分子固体電解質層 1 4 が形成される。この高分子固体電解質層 1 4 の形成工程においては、まず、上述のマトリックスポリマーとなる合成樹脂、支持電解質、金属イオンを生成しうる金属イオン生成剤、及び必要に応じてこれらを溶解する溶剤を混合し、さらに着色材として白色粒子を分散させることにより高分子固体電解質層形成組成物を調製する。次いで、この高分子固体電解質層形成組成物を透明支持体上に塗布することにより高分子固体電解質層 1 4 が形成される。

40

【0037】

別途、図 4 (d) に示すように、ポリエチレンテレフタレートフィルム等からなる支持体 1 6 上に、所要の膜厚のパラジウム膜からなる共通電極 1 5 を形成した共通電極付き支持体を作製し、この共通電極付き支持体の共通電極 1 5 側を、高分子固体電解質層 1 4 に圧着し、図 4 (e) に示すように貼合する。この貼合した後に、減圧乾燥させて高分子固体電解質層 1 4 を支持体 1 6 と透明支持体 1 1 の間に形成する。そして、貼合した端部を図 4 (f) に示すような封着部材 1 7 が取り付けられ、反射防止層 1 8 を表示する面側に設置した表示装置が完成する。

【0038】

50

さらに図5は実施形態の表示装置の図3及び図4で示した製造方法とは異なる製造方法で、まず、図5(a)に示すように、ガラス基板等の透明支持体11上に、ITO膜からなる透明画素電極12と、TFT(薄膜トランジスタ)13とが画素毎に形成される。TFT13は公知の半導体製造技術を用いて形成され、ITO膜は蒸着、スパッタリング等の方法によって形成される。これら透明画素電極12と、TFT13は画素ごとに形成され、各画素は透明支持体11上にマトリクス状に配列されている。

【0039】

このように透明支持体11上に透明画素電極12とTFT13を形成した後、図5(b)に示すように、透明支持体11上の透明画素電極12とTFT13を形成した面側に高分子固体電解質層14が形成される。この高分子固体電解質層14の形成工程においては、まず、高分子固体電解質層14を形成するに当たり、上述のマトリクスポリマーとなる合成樹脂、支持電解質、金属イオンを生成しうる金属イオン生成剤、及び必要に応じてこれらを溶解する溶剤を混合し、さらに着色材として白色粒子を分散させることにより高分子固体電解質層形成組成物を調製する。次いで、この高分子固体電解質層形成組成物を透明支持体上に塗布することにより高分子固体電解質層14が形成される。

【0040】

別途、図5(c)に示すように、ポリエチレンテレフタレートフィルム等からなる支持体16上に、所要の膜厚のパラジウム膜からなる共通電極15を形成した共通電極付き支持体を作製し、この共通電極付き支持体の共通電極15側を、高分子固体電解質層14に圧着し、図5(d)に示すように貼合する。この貼合した後に、減圧乾燥させて高分子固体電解質層14を支持体16と透明支持体11の間に形成する。そして、貼合した端部に図5(e)に示すような封着部材17が取り付けられ、最後に、図5(f)に示すように、封着部材17で封止した透明支持体11の画像表示する面側に、透明画素電極12、TFT13、高分子固体電解質層14を劣化させない条件で反射防止層18を、公知の方法を用いて形成され、 MgF_2 膜や $AlF_3 \cdot MgF_2$ 膜は蒸着やスパッタリング法等を用いて基板全体に形成され、反射防止層18を表示する面側に設置した表示装置が完成する。

【0041】

図6は表示装置のブロック図である。各画素に対応する透明画素電極12とこれに対応するTFT13とがマトリクス状に配されており、容量の対向電極側が共通電極となる。TFT13のゲート電極にはゲート線(走査線配線)140が接続され、TFT13のソース、ドレインの他方はデータ線(信号線配線)150に接続されている。TFT13のソース、ドレインの他方は透明画素電極12に接続される。ゲート線140はゲート線駆動回路120に接続され、データ線150はデータ線駆動回路100、110に接続されている。ゲート線駆動回路120とデータ線駆動回路110、110とは信号制御部130に接続されている。

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0043】

実施例1

(表示装置の作製及び高分子固体電解質の調製と塗布)

厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板上に、 MgF_2 からなる蒸着源から MgF_2 を蒸着し、膜厚1600の MgF_2 の蒸着膜を形成し反射防止層を形成した。次いで、ガラス基板の反射防止層とは反対側の面に150 μm ピッチで平面的に配列されたITO膜とTFTを公知の方法により作製した。次いで、分子量約35万のポリフッ化ビニリデン1質量部を水とイソプロピルアルコールの1:1混合溶媒10質量部、臭化リチウム1.7質量部、塩化ビスマス1.7質量部を混合し、120に加熱して均一溶液を調製した。これに平均粒径0.5 μm の二酸化チタン0.2質量部を添加し、ホモジナイザーでこれを均一に分散した。これを上記ガラス基板の上にドクターブレードにより厚さ

10

20

30

40

50

60 μm で塗布した後、次に説明する第2の電極である共通電極を直ちに貼り合わせ、これを110、0.05 MPaで1時間減圧乾燥し、高分子固体電解質を二つの電極間に形成した。次いで貼り合わせの端面を接着剤によって封止することにより表示装置を作製した。

【0044】

(第2の電極(対極、共通電極))

厚さ0.5 mmで10 cm \times 10 cmの大きさのポリエチレンテレフタレートフィルム上にスパッタリングによって厚さ3000 のパラジウム膜を形成した。これを上記高分子固体電解質の塗布後直ちに圧着した。

【0045】

(駆動と表示特性の評価)

公知のアクティブマトリックス駆動回路により、発色時には1画素あたり5 μC の電気量で表示極を酸化し、消色時には同一電気量で還元することにより、黒色表示と無色(白色)表示とを切り替えた。無色(白色)時の反射率は68%で、発色(黒色)時の表示部の光学濃度(OD)は約0.8(反射率8%)であった。従って反射率のコントラストとしては1:8.5が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。

【0046】

(官能識別度合評価)

上記実施例1で作製した表示素子と下記に示す比較例1で作製した表示装置を、50人に評価してもらったところ、90%の人が反射防止層を設置した表示装置の方が見やすいという結果を得た。

【0047】

実施例2

実施例1で用いた塩化ビスマスの代わりに、過塩素酸銀を用いた以外は実施例1と同様の条件で表示装置を作製した。

【0048】

以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、無色(白色)時の反射率は70%で、発色(黒色)時の表示部の光学濃度(OD)は約1.0(反射率7%)であった。従って反射率のコントラストとしては1:10が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。また、官能識別度合評価として実施例2で作製した表示装置と下記に示す比較例2で作製した表示装置を、50人に評価してもらったところ、94%の人が反射防止層を設置した表示装置の方が見やすいという結果を得た。

【0049】

実施例3

(表示装置の作製及び高分子固体電解質の調製と塗布)

厚さ1.5 mmで10 cm \times 10 cmのガラス基板の上に、150 μm ピッチで平面的に配列されたITO膜とTFEを公知の方法により作製した。次いで、ガラス基板のITO膜とTFEを設置した面とは反対側の面に、金属ターゲットとして金属アルミニウムに金属マグネシウムを原子組成率30%の割合で混合した合金を用い、スパッタガスArガス、反応ガスとして5%希釈F₂ガスを用いてスパッタリングを行い、厚み300 nmのAlF₃·MgF₂反射防止膜を作製した。

【0050】

次いで、分子量約35万のポリフッ化ビニリデン1質量部を水とイソプロピルアルコールの1:1混合溶媒10質量部、臭化リチウム1.7質量部、過塩素酸銀1.7質量部を混合し、120 に加熱して均一溶液を調製した。これに平均粒径0.5 μm の二酸化チタン0.2質量部を添加し、ホモジナイザーでこれを均一に分散した。これを上記ガラス基板の上にドクターブレードにより厚さ60 μm で塗布した後、実施例1で説明した第2の電極である共通電極を直ちに貼り合わせ、これを110、0.05 MPaで1時間減

10

20

30

40

50

圧乾燥し、高分子固体電解質を二つの電極間に形成した。次いで貼り合わせの端面を接着剤によって封止することにより表示装置を作製した。

【0051】

以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、無色（白色）時の反射率は70%で、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約1.0（反射率6%）であった。従って反射率のコントラストとしては1:11.7が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。また、官能識別度合評価として実施例2で作製した表示装置と下記に示す比較例2で作製した表示装置を、50人に評価してもらったところ、94%の人が反射防止層を設置した表示装置の方が見やすいという結果を得た。

10

【0052】

実施例4

（表示装置の作製及び高分子固体電解質の調製と塗布）

厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板上に、150μmピッチで平面的に配列されたITO膜とTFEを公知の方法により作製した。次いで、分子量約35万のポリフッ化ビニリデン1質量部を水とイソプロピルアルコールの1:1混合溶媒10質量部、臭化リチウム1.7質量部、過塩素酸銀1.7質量部を混合し、120℃に過熱して均一溶液を調製した。これに平均粒径0.5μmの二酸化チタン0.2質量部を添加し、ホモジナイザーでこれを均一に分散した。これを上記ガラス基板の上にドクターブレードにより厚さ60μmで塗布した後、実施例1で説明した第2の電極である共通電極を直ちに貼り合わせ、これを110℃、0.05MPaで1時間減圧乾燥し、高分子固体電解質を二つの電極間に形成した後に、貼り合わせの端面を接着剤によって封止した。次いで、厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板の表示面側に、MgF₂からなる蒸着源からMgF₂を蒸着し、膜厚1600ÅのMgF₂の蒸着膜を形成し反射防止層を形成することにより表示装置を作製した。

20

【0053】

以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、無色（白色）時の反射率は70%で、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約1.0（反射率7%）であった。従って反射率のコントラストとしては1:10が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。また、官能識別度合評価として実施例2で作製した表示装置と下記に示す比較例2で作製した表示装置を、50人に評価してもらったところ、94%の人が反射防止層を設置した表示装置の方が見やすいという結果を得た。

30

【0054】

比較例1

実施例1でガラス基板上に設置した反射防止層を設けなかったこと以外は実施例1と同様の条件で表示装置を作製した。以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、無色（白色）時の反射率は70%で、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約0.8（反射率13%）であった。従って反射率のコントラストとしては1:5が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。

40

【0055】

比較例2

実施例4でガラス基板上に設置した反射防止層を設けなかったこと以外は実施例1と同様の条件で表示装置を作製した。以後、実施例1と同様に駆動し評価したところ、無色（白色）時の反射率は72%で、発色（黒色）時の表示部の光学濃度（OD）は約1.0（反射率10%）であった。従って反射率のコントラストとしては1:7が得られた。発色状態に置いた後、回路を開放して放置したところ、1週間後の表示部の光学濃度に特に変化はなく、メモリー性を有していた。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 5 6 】

【 図 1 】 本発明の表示装置の部分斜視図である。

【 図 2 】 本発明の表示装置の断面図である。

【 図 3 】 本発明の表示装置の製造方法を示す工程断面図である。

【 図 4 】 本発明の表示装置の製造方法を示す工程断面図である。

【 図 5 】 本発明の表示装置の製造方法を示す工程断面図である。

【 図 6 】 本発明の表示装置のブロック図である。

【 符号の説明 】

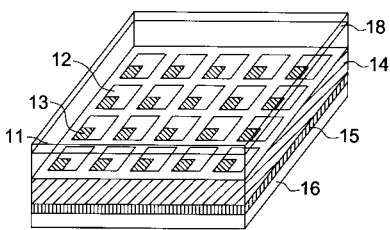
【 0 0 5 7 】

- 1 1 透明支持体
- 1 2 透明画素電極
- 1 3 T F T (薄膜トランジスタ)
- 1 4 高分子固体電解質層
- 1 5 共通電極
- 1 6 支持体
- 1 7 封着部材
- 1 0 0 、 1 1 0 データ線駆動回路
- 1 2 0 ゲート線駆動回路
- 1 3 0 信号制御部
- 1 4 0 ゲート線 (走査線配線)
- 1 5 0 データ線 (信号線配線)

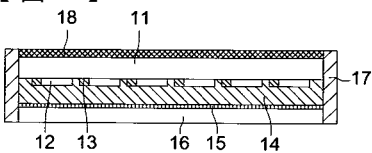
10

20

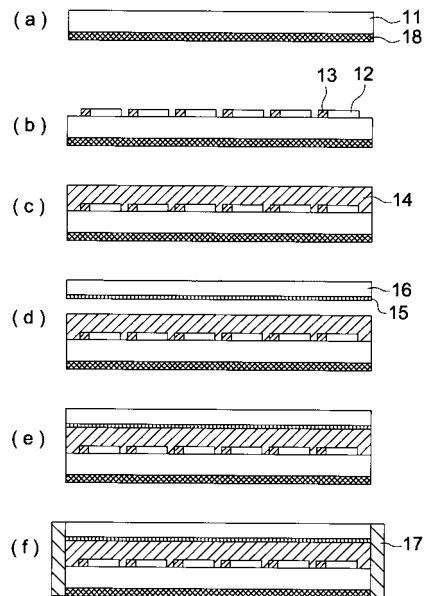
【 図 1 】



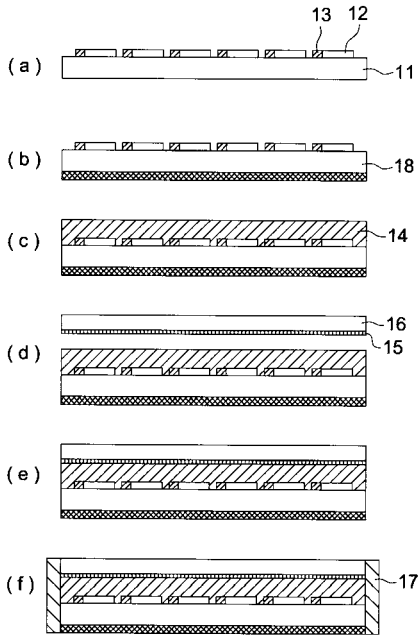
【 図 2 】



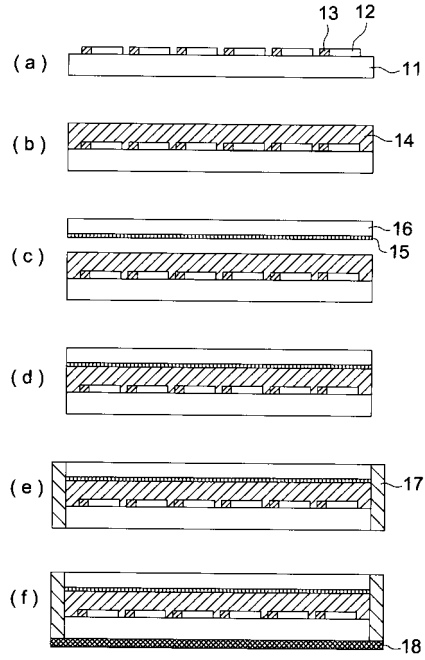
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

