

最近の技術から

三原色 EC 表示素子

下村 輝 夫

九州工業大学工学部電気工学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

1. ま え が き

非発光型表示素子の一つである EC (electrochromic) 表示素子は、最近実用化が進みつつある。EC 反応は酸化還元反応に基づくものであり、その特徴は次のようにまとめられる。すなわち、長所として(1)表示が鮮明で視認角依存性がない、(2)メモリー性が優れている、(3)構造が比較的簡単で大画面化に適していることが、短所として(1)応答速度や寿命に制限がある、(2)時分割駆動が困難なためマトリクス表示には適さないことが挙げられる。

当初の代表的な EC 表示素子としては酸化タングステン (WO_3) 薄膜を用いた青色表示^{1,2)}がある。その後、多色表示を目指した多くの EC 物質が報告されている³⁻⁷⁾。本稿では、有機薄膜を用いた三原色 EC 表示素子の特性を主として測色の立場から述べることにする。

2. 有機薄膜素子

赤色の発色物質としては Tetra NF (2,4,7-trinitro-9-fulorenylidene) が、緑色の発色物質としては TFN-MN (2,4,7-trinitrofulorenylidene-malononitrile) が報告⁸⁾されている。これらの物質は、いずれも fluorenone 誘導体を用いたものである。次に、TCNQ (7,7,8,8-tetracyano quinodimethan) はアセトニトリル中の

還元反応において色が変化することが知られている⁹⁾。TCNQ の電解液中での着色反応は、電圧印加によるドナー注入の結果生じる複合塩によるものと考えられている。TCNQ 単体は電解液に溶解しやすいため、TTF (tetrathiafulvalene) を結合させ TTF・TCNQ 電荷移動化合物の蒸着薄膜を用いる必要がある。図1に各物質の化学構造を示す。

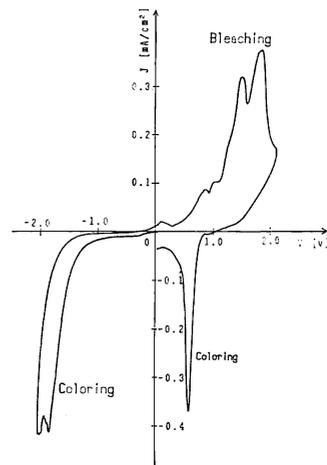


図2 TCNQ-(TTF・TCNQ) のボルタムグラム

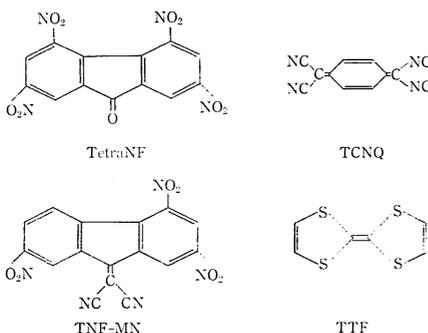


図1 物質の化学構造

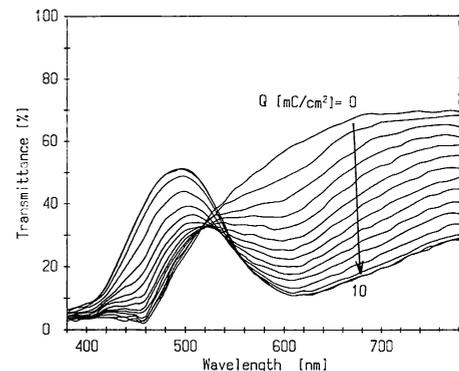


図3 TCNQ-(TTF・TCNQ) のスペクトル

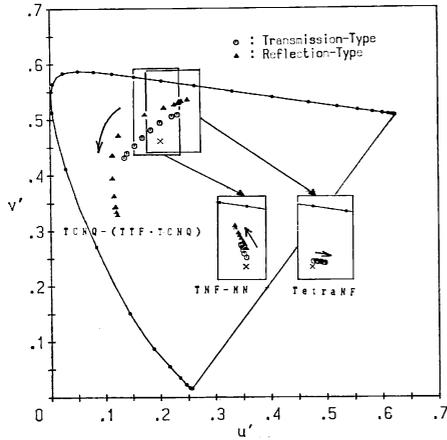


図 4 色 度 図

TTF·TCNQ の形の電荷移動結合は TCNQ を膜内に束縛する力をもたないため、この結合から離れた新たな自由な TCNQ の存在が必要で、最終的には TCNQ-(TTF·TCNQ) が安定な反応を行う青色の発色物質となる⁸⁾。図 2 に TCNQ-(TTF·TCNQ) 薄膜素子のボルタムグラムを、図 3 に注入電荷量をパラメータとしたスペクトルを示す。

3. 測 色 特 性

図 4 は、各発色物質に対する注入電荷量をパラメータとした表示色の変化を u'/v' 色度図上に示したものである。図 4 より、TCNQ-(TTF·TCNQ) と TNF-MN は純度は高く良好な表示色となるが、tetra NF は純度が低いことがわかる。EC 表示素子では長波長での赤色表示が問題点となる。また、反射方式が透過方式と比較すると純度が高い。これは入射光が素子を 2 回通過するため色味指数が増加するためと考えられる。

図 5 は、TCNQ-(TTF·TCNQ) における着色時のカラースイッチングの色差 ΔE^* と注入電荷量 Q [mC/cm²] との関係を示す。透過方式は注入電荷量の増加と比例して色差も増加するが、反射方式では電荷量が 8 mC/cm² を越えると色差が急激に増加する。この反射方式の特性については検討中である。

4. む す び

有機薄膜を用いた三原色 EC 表示素子の特性を測色の立場から述べた。EC 表示素子では、発光ダイオード(LED) と異なり赤色表示が解決すべき問題点として残っている。また、青色発色や緑色発色においても図 5 で示したように発色 EC 物質と表示色との機構および表

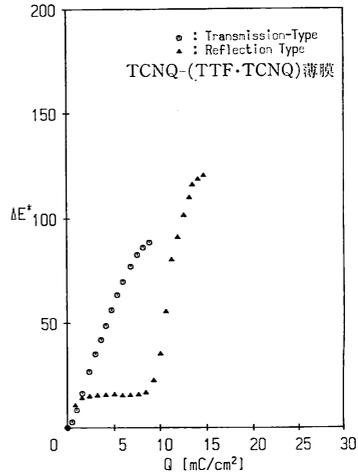


図 5 色差と注入電荷量との関係

示方式との関係を詳細に検討する必要がある。この点の解明は寿命の改善にも結びつくことになる。

文 献

- 1) I.F. Chang, B.L. Gilbert and T.I. Sun: "Electrochromic systems for display application," J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 955.
- 2) B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman: "Electrochromic in WO₃ amorphous films," RCA Rev., **36** (1975) 177.
- 3) 佐藤 進, 清野洋介: "WO₃-MoO₃-V₂O₅ 系蒸着薄膜におけるエレクトロクロミズム," 電子通信学会誌, **J 65-C**, (1982) 629.
- 4) H. Yamamoto, Y. Ushioda, M. Tanaka, S. Yamaguchi and H. Enjoji: "A multicolor electrochromic display using phthalocyanine films with solid electrolyte," Proc. Japan Display (1986) p. 94.
- 5) A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki: "ECD materials for the three primary colors developed by polyaniline," J. Electroanal. Chem., **209** (1986) 227.
- 6) T. Sugimoto, T. Nagatomi, H. Ando and Z. Yoshida: "Redox-active thieno[3,2-*b*]thiophene as a novel, three-color electronics system," Angew. Chem. Inst. Ed. Engl., **27** (1988) 560.
- 7) N. Kashiwazaki, M. Yamana, M. Yamamoto and T. Nakano: "An electrochromic display utilizing polymeric Yb-diphthalocyanine film prepared by a plasma polymerization," Proc. Japan Display (1989) p. 404.
- 8) A. Yasuda and J. Seto: "Electrochromic properties of vacuum evaporated organic thin films; Part I. Electrochromic thin films of the three primary colors," J. Electroanal. Chem., **247** (1988) 193.
- 9) C. D. Jaeger and A. J. Bard: "Electrochemical behavior of donor-tetracyanoquinodimethane electrodes in aqueous media," J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 5435.

(1990年2月27日受理)