

新規フルカラー電子ペーパー表示技術の開発

Novel-Design Full-Color Electric Display Technology

平野 成伸*
Shigenobu HIRANO

内城 穎久*
Yoshihisa NAIJOH

岡田 吉智*
Yoshinori OKADA

辻 和明*
Kazuaki TSUJI

金 碩燦*
SukChan KIM

匂坂 俊也*
Toshiya SAGISAKA

高橋 裕幸*
Hiroyuki TAKAHASHI

藤村 浩*
Koh FUJIMURA

八代 徹*
Tohru YASHIRO

要 旨

電子書籍端末を筆頭として反射型ディスプレイを搭載した電子ペーパーが商品化されている。しかしながら現在の電子ペーパーは、そのほとんどが白黒表示であり、明るく鮮やかな色表示を実現する実用レベルのカラー化技術は確立されていない。我々は、透明状態からイエロー、マゼンタ、シアンを各々可逆的に発色する3種類の有機エレクトロクロミック化合物を順次積層した反射型フルカラーディスプレイ(mECD)を開発した。mECDの特徴は、カラー印刷と同様に減法混色方式で色表示することである。試作したmECDの白反射率(555nm)は70%であり、これは従来の反射型カラーディスプレイの中で最も明るい。また、mECDの標準色チャートに対する色再現範囲は27%であり、従来の反射型カラーディスプレイよりも大幅に向上した。さらに、薄膜トランジスタ(TFT)バックプレーンと組み合わせることで、明るく鮮やかで高精細なフルカラー表示を実現した。

ABSTRACT

Electronic papers are increasing on a commercial basis mainly using black and white reflective display. But bright full-color reflective displays are now still under development. We have developed a technology for a new full-color reflective display "multi-layered electrochromic display (mECD)" based on the subtractive color mixing model. The reflectivity of white state of the mECD was 70% at 555nm. This is the highest value among reflective color displays all over the world. The mECD showed 27% color reproducibility compared with the standard color chart. It's quite broader than that of existing color reflective display devices. An active matrix driving of the mECD has been demonstrated successfully.

* 研究開発本部 先端技術研究センター

Advanced Technology R&D Center, Research and Development Group

1. 背景と目的

モノクロ電気泳動方式の電子ペーパーを搭載したAmazon社の電子書籍端末「Kindle」の登場以来、電子ペーパーに対する注目が集まっている。電子ペーパーとはCRT、液晶ディスプレイ(LCD)、有機ELといった従来の発光型ディスプレイではなく、紙と同じように蛍光灯や太陽光を反射して表示する反射型ディスプレイを搭載したデバイスの総称である。電子ペーパーの特長としては(1)発光型ディスプレイと比較して圧倒的な低消費電力で表示できる=電池容量を減らせるため薄型・軽量になる(2)紙のように文字が読みやすく、特に日差しの強い屋外での視認性が優れている等が挙げられる。これらの特長を生かした軽量のモノクロ電子書籍端末が多くのメーカーから商品化されており、市場の拡大が期待されている。

しかしながら、現状の電子ペーパーのほとんどが白粒子と黒粒子を反転して画像表示させる電気泳動方式を用いた白黒表示であり、カラー電子ペーパーはほとんど市場に出ていない。これは、反射型ディスプレイのカラー化技術が確立されていないことによる。

内部に光源を持たない反射型ディスプレイにおいて、LCDのように白黒電子ペーパーの上にカラーフィルターを重ねると光を大幅にロスしてしまい画面全体が暗くなってしまう。また、カラーフィルターはレッド(R)ブルー(B)グリーン(G)の3つのサブピクセルを並置して1つのピクセルとするため、コントラストが低くなり鮮やかな色彩を表現することができなくなる。すなわち、反射型ディスプレイにおいて、LCDで培われてきたカラーフィルター技術、また、CRT(ブラウン管)の時代から用いられてきたRGBサブピクセル方式から脱却しなければ明るく鮮やかなフルカラー表示をおこなうことは難しい。

これまでカラー電子ペーパーとして商品化された主な方式は以下の3つである。

[1] 白黒電気泳動方式にカラーフィルターを重ねる方式¹⁾ (Fig. 1)

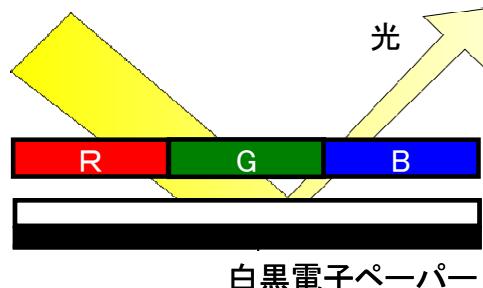


Fig. 1 Problem of color filter method.

[2] R, G, Bそれぞれの光を選択的に反射するコレステリック液晶を積層した方式²⁾ (Fig. 2)

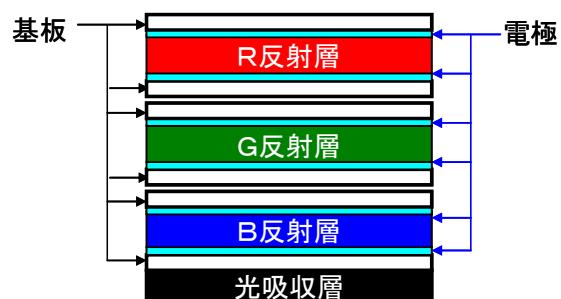


Fig. 2 Schematic image of the cholesteric liquid crystal display.

[3] 光の干渉を利用して反射光のON, OFFをスイッチングするMEMSシャッターをRGB3つのサブピクセルとして並置する方式³⁾ (Fig. 3)

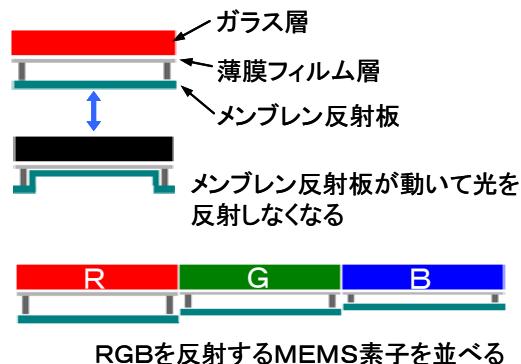


Fig. 3 Schematic image of the MEMS display.

[1]の方式は前述の通り原理的に明るさ、鮮やかさとともに著しく低下する。カラーフィルターにホワイトを加え、RGBWの4サブピクセルとして明るさを確保する開発がおこなわれているが鮮やかさとの両立が難しい。[2]の方式はカラーフィルターを用いず、RGBサブピクセルを用いないため鮮やかな色彩を得ることができるが、コレステリック液晶は光の半分しか反射できないため明るさを得ることは難しい。加えて3つのディスプレイを重ね合わせた構造をとっているため、低コスト化が困難であるとともに光利用効率も低下しやすい。[3]の方式はカラーフィルターを用いず、高速応答が可能という特徴があるが、RGBサブピクセルを並置するため鮮やかさに乏しい。また、視野角依存性が大きく、見る角度によっては色が変わって見える。

本報では、従来のカラー電子ペーパーでは実現できなかった明るく鮮やかなフルカラー表示を低成本で実現できる反射型ディスプレイを開発することを目的とし、新規なカラー表示方式を提唱し、その方式に必要な材料、デバイス化技術の開発結果を報告する。

2. 技術(多層積層構造エレクトロクロミックディスプレイ)

2-1 表示原理

明るさと鮮やかさを両立できる反射型フルカラー表示は“白色の上にイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の3原色を積み重ねる”減法混色方式である。この方式はカラーコピー機やインクジェットプリンターなど紙への印刷で一般的に用いられているカラー化方式である。減法混色をディスプレイで実現するには、電気的に透明 ⇌ イエロー、透明 ⇌ マゼンタ、透明 ⇌ シアンを切り替える3つの表示層を白色層の上に積層する必要がある。

透明状態と着色状態を切り替えることができる材料としてはエレクトロクロミック(EC)化合物が挙げられる。EC化合物は、電荷の授受による酸化還元反応で可逆的な色変化をする材料であり、分子構造によって様々な色を発色する。また、色変化をさせた後に電圧

印加をやめても一定時間発色状態を保つ特性を有しており、低消費電力を特長とする電子ペーパーに適した材料である。小林らはY、M、Cを発色する3つのEC化合物を各々セル化して重ね合わせた、明るく鮮やかな反射型フルカラー表示を実現している⁴⁾。

2-2 パネル構成

3つのECセルを重ね合わせるディスプレイ構造は明るく鮮やかなフルカラー表示ができるが、一方でコストが大幅に高くなる、また、TFT素子を用いた高精細表示ができないといった課題もある。そこで我々は、明るく鮮やかなフルカラー表示を低成本で実現する多層積層構造エレクトロクロミックディスプレイ(mECD)を開発した⁵⁻⁶⁾。mECDの断面イメージをFig. 4に示す。

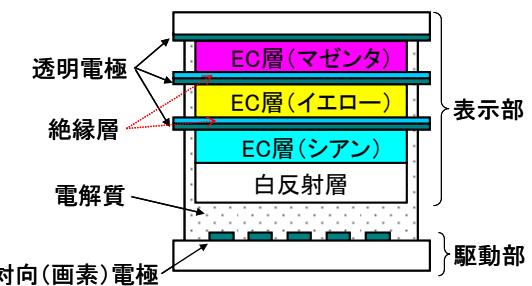


Fig. 4 Schematic structure of the multi-layered electrochromic display (mECD).

mECDはLCDなどの一般的なディスプレイと同様に、1つの表示部と1つの駆動部からなる。

mECDの表示部は3つのEC層と対応する透明電極が絶縁層を挟んで積層されており、背面に白色反射層を形成した構成である。全ての層が微細パターン加工を必要とせず、高速で低成本での生産が可能である。EC層はEC化合物を担持した酸化チタンナノ粒子膜で構成されており、酸化チタンナノ粒子を増感電極として電荷を注入／注出することにより、EC化合物の酸化還元反応を高速におこなう⁷⁾。

この表示部を、電解質を介して対向(画素)電極を有する駆動部と貼り合せることでmECDパネルが形成

される。電解質は各透明電極と対向電極の間をイオン電導させ、EC化合物を酸化還元反応させるために必須である。そのために表示部のすべての層（各EC層と透明電極、絶縁層、白色反射層）に電解質を浸透させる必要がある。対向電極にはTFT素子を適用することができ、アクティブマトリクス駆動が可能である。

mECDを駆動するには、発色させるEC層に対応する透明電極を選択し、対向電極と接続して電圧印加する。電圧印加により電解質イオンが移動し、接続した透明電極に電荷が注入されることで選択したEC層のみが発色する。さらにEC層が発色した後、接続を切ることで発色状態が保持される。

3. 成果

3-1 エレクトロクロミック化合物

EC化合物は、酸化還元反応により可逆的に色変化する材料である。主なEC化合物としては、酸化タンゲステン、酸化イリジウムなどの無機酸化物、ブルーシアンブルーを代表とした金属錯体化合物、導電性高分子化合物、ビオロゲン化合物、ロイコ染料系化合物、テレフタル酸化合物などの有機化合物が挙げられ、電子ペーパー、調光ガラス、防眩ミラーなどへの応用に向けて開発されている。特にビオロゲン化合物は鮮やかな色彩、メモリー特性、繰り返し耐久性などの特性が優れておりフルカラー電子ペーパー用の材料として期待できる。

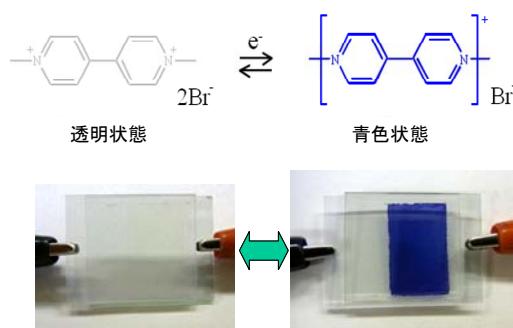


Fig. 5 Electrochromism of viologen compound.

ビオロゲン化合物とは、Fig. 5に示すように4,4'-ビビリジンを4級アンモニウム塩にしたジカチオン構造であり、2V程度の電圧を印加すると1電子還元反応が起こり、透明から青色に変化する。また、逆電圧を印加すると酸化反応して透明状態に戻る。

我々は、ビオロゲン化合物の2つのピリジン環部位の間に様々な構造を導入することで吸収帯を変化させ、発色ピーク波長を制御した新規EC化合物を開発した。Fig. 6にY, M, Cを発色する分子構造と、その発色状態の吸収スペクトルを示す。なお、前述の通りmECDではEC化合物を酸化チタンナノ粒子膜に担持させることを特徴としている。従って、それぞれのEC化合物にはホスホン酸部位が付いており、この部位が酸化チタンナノ粒子膜に吸着する役目を果たしている。

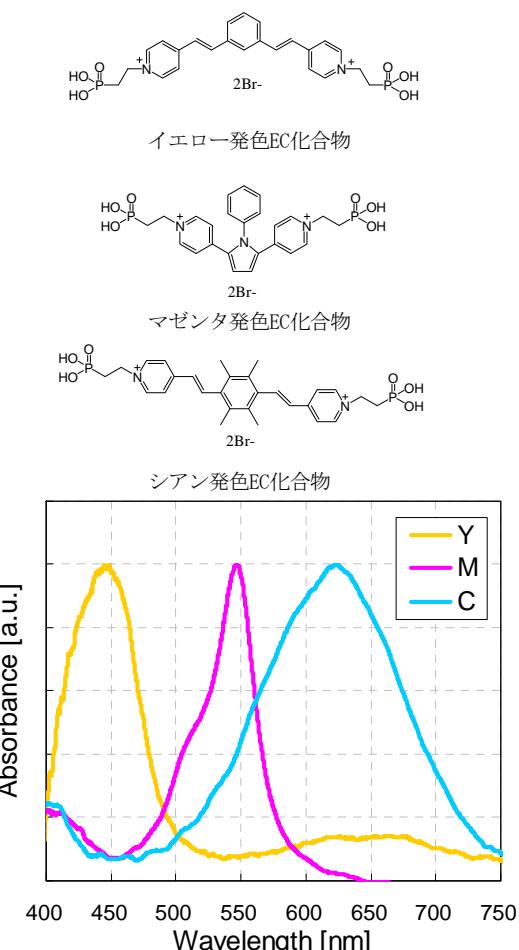


Fig. 6 Absorption spectra of the new organic electrochromic compounds (yellow, magenta, cyan).

3-2 mECDの製造方法

mECDの製造方法開発では、低コスト要件として生産タクトを高速化し、生産効率を向上させることをターゲットとした。例えばDVD+Rのような光ディスクではスパッタリング、スピンドルコートを組み合わせた3秒／枚程度の高速インライン生産プロセスが確立されているため超低成本で生産が可能である。mECDにおいてもスパッタリング、スピンドルコートのみの製膜方法で各層を積層できるように材料、処方、プロセス条件を開発した。この製造方法により従来のLCD生産のような大型設備を導入することなしに大量生産が可能である。

また、プロセス温度の上限値は120°C以下とすることで、基板としてPETのようなフレキシブルプラスチックを採用できるようにした。Table 1にmECDの製造条件の1例を示す。

Table 1 Fabrication condition of the mECD.

	材料	厚さ	作製プロセス
基板	ガラス	0.7mm	
透明電極	ITO	~80nm	Sputtering
EC層	有機EC化合物 TiO ₂ etc.	~1 μ m	Spin coating Annealing
絶縁層	SiO ₂ etc.	~1 μ m	Spin coating Annealing
白色反射層	TiO ₂ etc.	~5 μ m	Spin coating Annealing

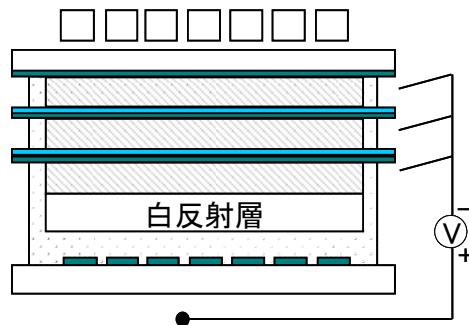
3-3 フルカラー駆動

mECDでフルカラー表示をおこなうための駆動方法をFig. 7に示す。フルカラー表示は4つのステップでおこなう。

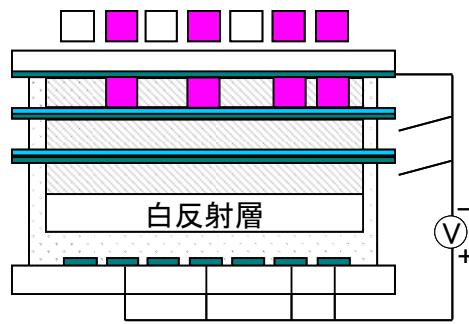
1st step：白色表示（初期化）では、すべてのEC層が消色状態である。

2nd step：1層目のEC層(Fig. 7ではマゼンタ)の書き込みをおこなう。マゼンタ画像に対応する画素電極を選択し、マゼンタEC層に対応した透明電極と接続し電圧印加することで、マゼンタEC層の表示画像領域のみを発色させる。このとき他の透明電極は非接続となる。

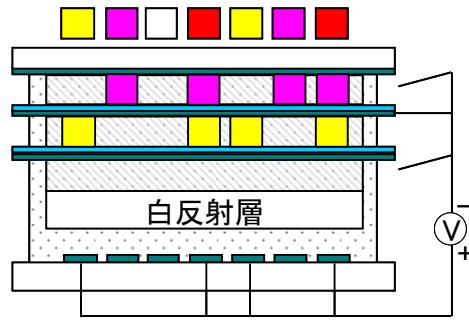
1st step：白色表示（初期化）



2nd step：マゼンタ書き込み



3rd step：イエロー書き込み



4th step：シアン書き込み

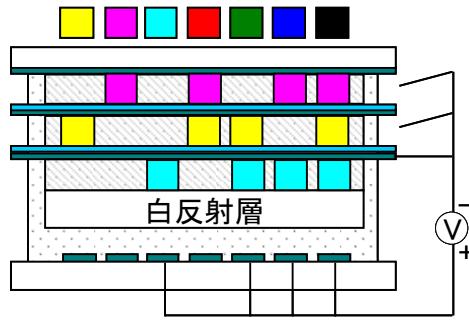


Fig. 7 Driving scheme of the mECD.

3rd step : 2層目のEC層(Fig. 7ではイエロー)の書き込みをおこなう。イエローEC層の透明電極を選択して1層目と同様に画像形成する。

4th step : 3層目のEC層(Fig. 7ではシアン)の書き込みをおこなう。シアンEC層の透明電極を選択して1層目、2層目と同様に画像形成する。

各EC層はメモリー性を有するため画像が保持され、YMC減法混色によるフルカラー画像表示が実現できる。

3-4 mECDの表示特性

3-4-1 カラー表示特性

mECDの各色の反射スペクトルをFig. 8に示す。反射スペクトルは、BaSO₄標準白色板の反射スペクトルを100%として分光測色計(KONICA-MINOLTA, CM3730d)を用いて測定した。

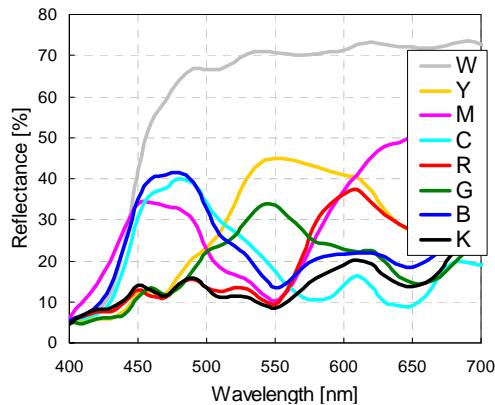


Fig. 8 Reflection spectra of each color. (W: white, M: magenta, Y: yellow, C: cyan, R: red, B: blue, G: green, K: black)

mECDの白色状態の555nmにおける反射率は70%であった。この値は他のカラー電子ペーパーよりも大幅に高い結果であった。(Table 2) また“紙”と比較しても新聞紙よりも高く、コピー用紙に迫る白さである。ただし、現状のmECDは400~450nmの波長領域で反射率が低く黄色味を帯びている。これはマゼンタEC化合物の消色状態が十分に透明ではないことに由来する。現在、EC化合物構造の改良中である。

Table 2 Reflectivity (* at wavelength of 555nm) standardized with the normal white board.

	白反射率
コピー用紙	80%
mECD	70%
新聞紙	58%
白黒電子ペーパー	45%
カラー電子ペーパー (コレステリック液晶)	25%
カラー電子ペーパー (カラーフィルター)	21%
カラー電子ペーパー (MEMS)	18%

YMCRGBの各反射スペクトルから算出したCIELab色空間におけるa*, b*プロットをFig. 9に示す。印刷の標準チャートであるJapanColor色チャート((社)日本印刷産業機械工業会)の測色値も同様にプロットし、これらのプロットを結んだ面積比を色再現範囲として評価した。JapanColor色チャートに対するmECDの色再現範囲は27%であった。

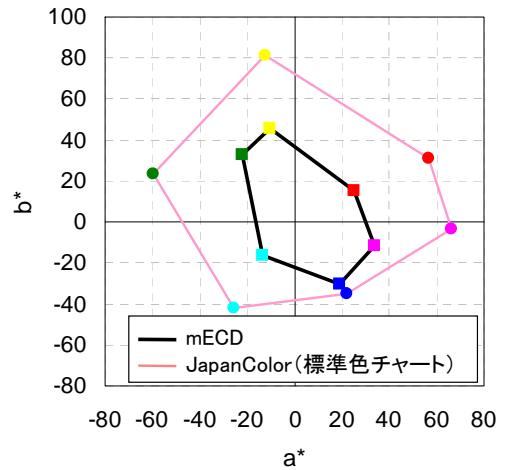


Fig. 9 Chromaticity points on a*b* diagram.

同様に他のカラー電子ペーパーの色再現範囲はTable 3に示すようにカラーフィルター方式では1%未満、カラーフィルターのない方式でも7~8%であり、mECDが際立って鮮やかな色彩を示す結果を得た。なお、mECDの色は視野角に依存せず全方向で同じ色に見える。

Table 3 Color reproducibility compared with the standard color chart.

	色再現範囲
mECD	27%
MEMS	8%
コレステリック液晶	7%
カラーフィルター	0.9%

3-4-2 高精細表示特性／アクティブマトリクス駆動

対向電極にTFT基板を用い、高精細画像表示をおこなった。TFT基板は市販されている有機ELディスプレイに用いられているものをそのまま用いた。

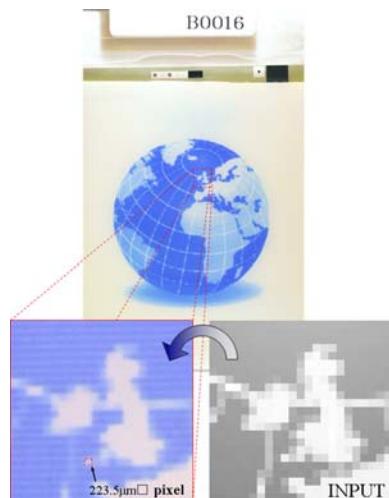


Fig. 10 Demonstrated image of Active Matrix LTPS-TFT mono-color electrochromic display panel. (3.5 inch QVGA [113 ppi], 64 gray scale)

はじめに、解像性を評価するため青色発色EC材料を用いた単層モノカラーECDパネルを作製した。Fig. 10はTFTパネルにおける入出力パターンを比較している。この結果より、223ミクロン角の画素(113ppi)を解像することが確認できた。Fig. 11は、TFT基板と貼り合せたmECDパネルで表示したフルカラー画像である。高精細で鮮やかなフルカラー画像が表示できた。なお、評価に用いたTFT基板は、画素開口率が約48%である。mECDの駆動では画素開口率が大きいほど色濃度を高くできる。今後、TFT基板の画素開口率を大きくすることで色彩、コントラストの改善が見込める。

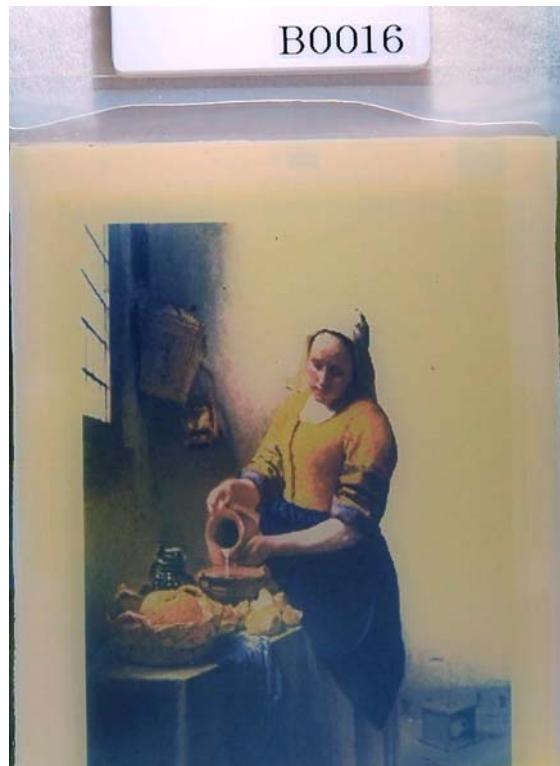


Fig. 11 Demonstrated image of mECD-TFT panel.

3-5 プラスチック基板への展開

冒頭で述べたように電子ペーパーの特長は薄型・軽量である。従って、この特長を生かすには基板をプラスチックにすることが必須である。また、プラスチックにすることにより薄型・軽量のみならずフレキシブル性、低コスト化、耐衝撃性も得られる。mECDにおいて、基板をプラスチック(PET)にする試みも進めている。PET基板上に3つのEC層を積層し、発色することを確認した⁸⁾。

4. 今後の展開

EC化合物をはじめとした材料の改良、デバイス構成の最適化をおこなうことで、色彩、応答性、耐久性等の諸特性を向上させていく。また、大画面化、高精細化、プラスチック基板化を進めていく。

謝辞

EC化合物は山田化学工業株式会社との共同開発です。本技術開発の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「次世代プリンテッドエレクトロニクス材料・プロセス基盤技術開発」プロジェクトにおける助成事業として行われています。

参考文献

- 1) E ink Corporation : E INK Triton Imaging Film, http://www.eink.com/display_products_triton.html (2010)
- 2) 蔭山芳明 : カラー電子ペーパーの現状と将来『コレステリック液晶方式電子ペーパー』, 日本印刷学会誌, Vol. 44, No.5, pp.275-278 (2007).
- 3) B. Gally et al.: A 5.7" Color Mirasol® XGA Display For High Performance Applications, *SID 11 DIGEST*, pp.36-39, 1, (2011).
- 4) H. Urano, S. Sunohara, H. Ohtomo, N. Kobayashi: Electrochemical and Spectroscopic Characteristics of Dimethylterephthalate, *J. Mater. Chem.*, 14, pp.2366-2368 (2004).
- 5) 平野成伸ほか:「反射型リアルフルカラー表示技術」新規積層エレクトロクロミック方式, 日本化学会 第89春季年会 2B1-15 (2009).
- 6) T. Yashiro et al.: Novel Design for Color Electrochromic Display, *SID 11 DIGEST*, pp.42-45, 1, (2011).
- 7) D. Cummins et al.: Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films, *J. Phys. Chem. B*, 104, pp. 11449-11459 (2000).
- 8) Y. Naijoh et al.: Multi-Layered Electrochromic Display, *IDW 11 DIGEST*, pp.375-378 (2011).

注1) AmazonおよびKindleはAmazon. com, Inc. の商標です。