

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年6月5日(05.06.2014)

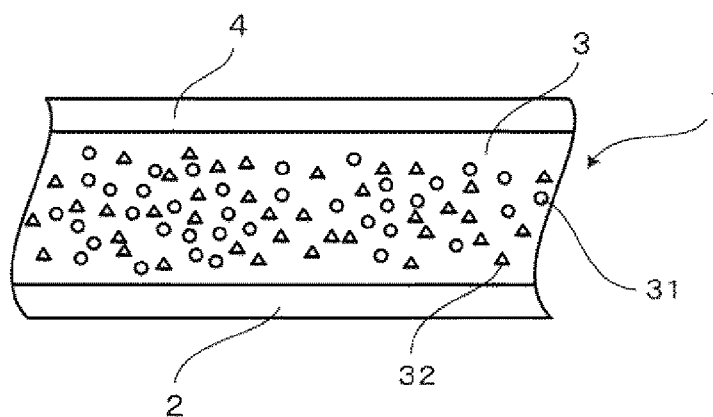


(10) 国際公開番号  
WO 2014/084388 A1

- (51) 国際特許分類:  
G09F 9/30 (2006.01) B41M 5/323 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082295
  - (22) 国際出願日: 2013年11月29日(29.11.2013)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2012-261775 2012年11月29日(29.11.2012) JP
  - (71) 出願人: 国立大学法人千葉大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION CHIBA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 Chiba (JP).
  - (72) 発明者: 中村 一希 (NAKAMURA Kazuki); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学融合科学研究科内 Chiba (JP). 小林 範久 (KOBAYASHI Norihisa); 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学融合科学研究科内 Chiba (JP).
  - (74) 代理人: 高橋 昌義 (TAKAHASHI Masayoshi); 〒2600013 千葉県千葉市中央区中央3-13-7 コスモ千葉中央ビル401 Chiba (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 表示装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a high-quality display device without unnecessarily deteriorating portability while preventing the complication of an element structure. A display device (1) according to one aspect of the present invention is a display device comprising a substrate (2), and a material layer (3) held on the substrate, and is characterized in that the material layer includes a color development material (31) that turns into a transparent state or a colored state according to temperature modulation, and a light-emitting material (32) that emits light by light excitation. In this case, when the color development material is in the transparent state, the absorbance of light with a wavelength within the range of 400-800 nm inclusive thereof is preferably 0.3 or less.

(57) 要約: 本発明は、素子構造の複雑化を防止し、携帯性を不必要に低下させることなく、高品質な表示装置を提供することを目的とする。本発明の一観点にかかる表示装置(1)は、基板(2)と、基板に保持された材料層(3)を有する表示装置であって、材料層は、温度変調によって透明状態又は着色状態となる発色材料(31)と、光励起によって発光する発光材料(32)と、を含むことを特徴とする。この場合において、発色材料は、透明状態において、400nm以上800nm以下の範囲内における波長の光の吸光度が0.3以下であることが好ましい。



WO 2014/084388 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：表示装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、表示装置に関し、より詳細には反射型及び発光型の両方式を有する表示装置に関する。

### 背景技術

[0002] テレビやパソコンモニタを始めとした情報を表示するための装置（表示装置）は、近年の情報化社会において欠かすことのできない装置である。

[0003] 表示装置の表示方式は、反射型、透過型、発光型の3つに大きく分けることができる。表示装置を製造する者は、表示装置の製造において、表示装置の置かれる環境を想定して好ましい表示方式を選択するのが一般的である。

[0004] ところが近年の表示装置の小型化、薄膜化により表示装置の携帯性が向上し、様々な明るさの環境に携帯移動して表示装置を使用する機会が非常に多くなってきており、様々な明るさの環境においても高画質で情報を表示することが求められている。

[0005] 上記要求に対応するための技術として、例えば下記特許文献1乃至3に、表示方式のいずれか同士を組み合わせた表示装置が開示されている。

[0006] また、下記特許文献4には、電子供与性呈色化合物と、電子受容性化合物と、発光性化合物を有する可逆性感熱記録材料が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平10-125461号公報  
特許文献2：特開2002-169154号公報  
特許文献3：特開2006-113355号公報  
特許文献4：WO2007/111298号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献1に記載の表示装置では、液晶表示装置と有機エレクトロルミネッセンス素子とを別に設けなければならないため、素子の構造、製造工程が複雑化し、ディスプレイが厚くなり、薄膜化の要求に応えにくく、携帯性の低下につながるといった課題がある。

[0009] また、上記特許文献2に記載の表示装置では、液晶材料に対する電界発光材料の溶解性が低く、十分な発光特性が得られないおそれがある。更には、電界発光材料の配合によって液晶相転移温度の低下や自発光モード時の高電圧印加によって液晶相が等方性化し、液晶構造が消失してしまうおそれもある。

[0010] 更に、上記特許文献3に記載の表示装置では、一つの基板に複数種の透明電極を作製しなければならず、素子構造が複雑化するといった課題がある。また発光層と発色層との間に発光材料拡散防止層を具備しなければならないといった課題がある。

[0011] また、独立した複数の表示方式を用いている場合、その複数の表示方式が重複する場合があります、そのような場合に表示画像が見難くなってしまうといった品質低下のおそれも少なくない。

[0012] また、上記特許文献4に記載の技術は、発光材料自体が可視光領域に大きな吸収を有しているため、着消色時のコントラストが悪く、表示特性において課題が残る。

[0013] そこで、本発明は上記課題を鑑み、素子構造の複雑化を防止し、携帯性を不必要に低下させることなく、高品質な表示装置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**

[0014] 本発明の一観点に係る表示装置は、基板と、この基板に支持された材料層を有する表示装置であって、材料層は、温度変調によって透明状態又は着色状態に変色する発色材料と、光励起によって発光する発光材料と、を含むことを特徴とする。

### **発明の効果**

[0015] 以上、本発明により、素子構造の複雑化を防止し、携帯性を不必要に低下させることなく、高品質な表示装置を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施形態に係る表示装置の断面の概略を示す図である。

[図2]実施形態に係る表示装置の斜視の概略を示す図である。

[図3]実施形態に係る表示装置の発色材料の表示について説明する図である。

[図4]実施形態に係る表示装置の発色型の表示方式における表示を説明するための図である。

[図5]実施形態に係る表示装置の発光型の表示方式における表示を説明するための図である。

[図6]表示装置の材料層の他の例を示す概略図である。

[図7]実施形態に係る表示装置のカラー化の一例を示す図である。

[図8]実施形態に係る表示装置のカラー化の一例を示す図である。

[図9]実施例1に係る表示装置の吸収スペクトルを示す図である。

[図10]実施例1に係る表示装置の蛍光スペクトルを示す図である。

[図11]実施例2に係る表示装置の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

[図12]実施例2に係る表示装置の発色状態及び透明状態、発光状態及び非発光状態を示す図である。

[図13]実施例3に係る表示装置の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

[図14]実施例3に係る表示装置の発色状態及び透明状態、発光状態及び非発光状態を示す図である。

[図15]実施例4に係る表示装置の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

[図16]実施例4に係る表示装置の発色状態及び透明状態、発光状態及び非発光状態を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。ただし、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、以下に示す実施形態に限定されるものではない。

[0018] (実施形態1) 図1は、本実施形態に係る表示装置(以下「本表示装置」という。)1の概略断面を示す図である。本図で示すように、本表示装置1は、基板2と、基板に支持された材料層3と、材料層3を保護する保護層4と、を有して構成されている。

[0019] また、本表示装置には、図2の概略斜視図で示すように、基板2、材料層3及び保護層4(以下これらをあわせて「パネル部」という。)に光を入射するための光源5が配置されており、必要に応じてパネル部に光を照射することができる。光源5としては、特に限定されるわけではないが、発光材料を発光させる光励起用光源を有することが好ましい。この効果は後の記載から明らかとなるが、配置することで、発光材料が発光する波長領域の光(励起光)を供給することが可能となり、発光材料を発光させて発光型の表示を行なわせることができる。ここで「光励起用光源」とは、発光材料が発光するために吸収する光の波長領域にある光を放射することができるものであって、より具体的には放出する光のピーク波長が発光材料の吸収する波長領域内、具体的には可視領域外の紫外領域内にある光源であることが好ましい。

[0020] また、本表示装置には、パネル部に対し熱を加えるための加熱手段6が設けられている。加熱手段6は、パネル部全体又はパネル部の一部を加熱することで発色材料の状態を制御することができる、具体的には着色状態又は透明状態のいずれかに制御することができるものである。加熱手段6の例としては、限定されるわけではないが、例えば図2で示すように、パネル部上を移動しつつ発熱することによって直接的に熱を加えるサーマルヘッドとすることが好ましいが、材料層に添加される熱吸収添加剤と、この熱吸収添加剤の吸収帯の波長を発する光源の組み合わせとしても良い。材料層に熱吸収添加剤を加えて光源を用いる方法の場合、例えば光源をパネル部を複数の領域に分割する光源配置とし必要な部位に対応する光源から光を照射することや点

光源を走査させて必要な箇所において光を照射していくことで、これら各領域を画素領域として細かい制御をすることが可能となる。

[0021] 本実施形態において基板 2 は、材料層 3 を支持するために用いられるものであって、透明な部材であってもよく、反射機能を有する部材で構成されていてもよい。反射機能を有する部材とすると反射板として用いることができ、より簡便な構成の反射型表示装置となる。透明な基板を用いた場合は、透過型の表示装置となるが、基板の裏面に別途反射板を設けておくことで反射型の表示装置にすることができる。なお、基板 2 の材料としては、ある程度の硬さ、化学的安定性を有し、安定的に材料層を保持することができる限りにおいて限定されるわけではないが、ガラス、プラスチック、金属、半導体等を採用することができ、透明な基板として用いる場合はガラスやプラスチックを、反射機能を持たせる場合は金属や半導体等を基板として用いることができる。

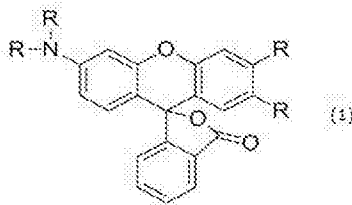
[0022] また本実施形態に係る材料層 3 は、異なる刺激により発色又は発光する材料を含む層であって、具体的には発色材料 3 1 と発光材料 3 2 とを含んでいる。また本実施形態に係る材料層 3 は、上記発色材料 3 1 と発光材料 3 2 のほか、これら材料を保持するための溶媒、支持電解質、バインダー、を含んでいることが好ましい。材料層の厚さとしては、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{mm}$ 以下、より好ましくは $500\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0023] 支持電解質としては、発色材料の酸化還元等を促進するためのものであれば限定されず、例えばリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを好適に用いることができる。なおリチウム塩としては $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等を例示することができ、カリウム塩としては $\text{KCl}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KBr}$ 等を例示することができ、ナトリウム塩としては $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{BaI}$ 等を例示することができるがこれに限定されない。なお、支持電解質の濃度としては、特に限定されるわけではないが、 $10\ \text{mM}$ 以上 $1\ \text{M}$ 以下であることが好ましい。

- [0024] また溶媒は、上記発色材料 3 1 及び発光材料 3 2 を安定的に保持することができる限りにおいて限定されるわけではないが、水等の極性溶媒であってもよいし、極性のない有機溶媒、更には、イオン性液体、イオン導電性高分子、高分子電解質等も用いることができる。具体的には、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸等を用いることができる。
- [0025] またバインダーは、発色材料及び発光材料を安定的に保持するために用いられるものであって、限定されるわけではないが、樹脂組成物であることが好ましく、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、およびその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂等の熱可塑性樹脂や種々の熱硬化性樹脂を用いることができる。
- [0026] また本実施形態において保護層 6 は、材料層 3 を覆い保護するために用いられるものであって、透明な部材であることが好ましい。なお、保護層 3 の材料としては、材料層を保護することができる程度の硬さ、化学的安定性を有する限りにおいて限定されるわけではないが、上記基板 2 と同様、ガラス、プラスチック等を採用することができる。
- [0027] 本実施形態において、発色材料とは温度変調によって透明状態又は着色状態となる材料であり、この色の変化を用いて表示を行なうことができるものである。サーモクロミック材料とも呼ばれる。本実施形態において、透明状態とは、可視領域にある光の吸収が少ない（着色の無い）状態をいい、より具体的には、400nm以上800nm以下の範囲内における波長の光の吸光度が0.3以下であることが好ましく、より好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.1以下である。また着色状態とは、上記可視領域内の光の少なくとも一部の吸収が大きく、使用者が表示装置を見た場合に着色していると感じることのできる状態をいう。
- [0028] 本実施形態において、発色材料は、上記の機能を有する限りにおいて限定さ

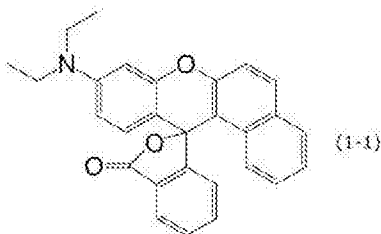
れるわけではないが、染料と顕色剤とを有していることが好ましく、染料としてはロイコ染料であることが好ましい。ここでロイコ染料とは、酸化還元反応によって可逆的に色調が変化する有機色素をいい、より具体的には、下記一般式（1）で示される化合物をいう。なお下記式中、Rは炭化水素基を意味する。

[化1]



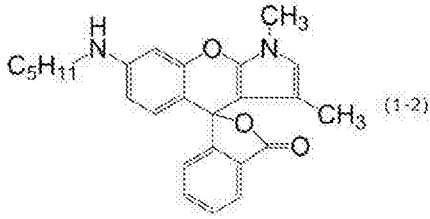
[0029] また本実施形態のロイコ染料の具体的な構造としては、上記の機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、下記式（1-1）乃至（1-5）で示される化合物であることは好ましい一形態である。特に下記式（1-1）では着色状態において赤（R）を、下記式（1-2）では着色状態において黄色（Y）を、下記式（1-3）、（1-4）では着色状態において青色を、下記式（1-5）では黒色を、それぞれ呈する一方、顕色剤と反応した場合は可視領域の光は殆ど吸収せず非常に優れた透明状態を示すことから、これらを組み合わせることで、透明状態では透明性を確保しつつ、着色状態においては所望の色に着色させることができる。

[化2]

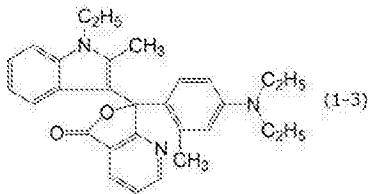




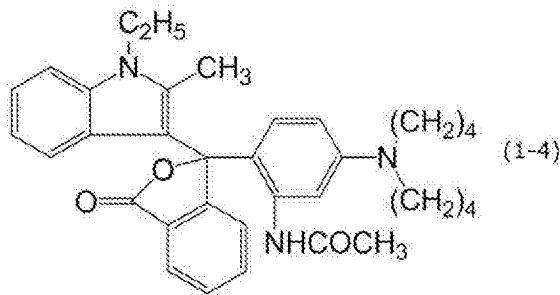
[化3]



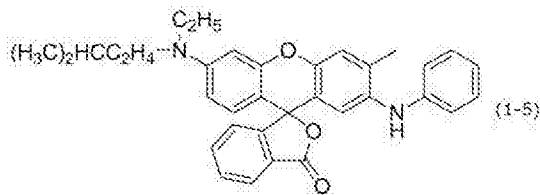
[化4]



[化5]

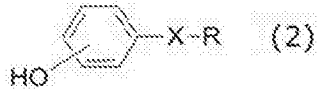


[化6]



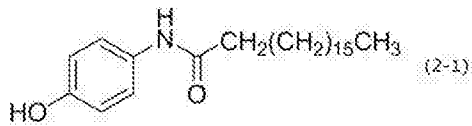
[0030] また本実施形態の発色材料における顕色剤とは、染料と反応し着色状態と透明状態を制御することが可能となる化合物をいい、より具体的には、ヒドロキシル基を備えた化合物であって、例えば下記一般式(2)で示される化合物をいう。なおここでXはヘテロ元素を含む2価の置換基又は直接結合を、Rは炭化水素基を意味する。

[化7]



[0031] また本実施形態に係る顕色剤としては、上記の機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば1-(4-Hydroxyphenyl)-3-octadecylurea (PU18) (下記(2-1))等を例示することができる。なお、発色材料の濃度としては、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、0.5 mM以上500 mM以下であることが好ましく、より好ましくは300 mM以下、更に好ましくは100 mM以下である。なお発色材料との化学反応を考慮して適宜調整可能であり、発色材料のモル数を1とした場合、0.5以上5以下であることが好ましく、より好ましくは1以上3以下の範囲である。

[化8]



[0032] 発色材料は、上記の通り温度を調節することで発色させることができるものであって、この発色により表示を行うことができる。このイメージについて図3に示しておく。まず、透明状態において発色材料中、ロイコ染料分子同士は集合して存在する一方、顕色剤はロイコ染料分子と分離して存在する。この状態においてロイコ染料分子は透明状態にあり、可視領域の光を殆ど透過させる。そして、高温に加熱するとこの二つの材料は融けて混ざり合い、これらが化学反応を起こし結合する。そして、この状態において急に冷却するとこの状態がそのまま保持され、ロイコ色素が発色した状態（発色状態）を維持することができる。そして再び高温に加熱するとこの二つの材料は融けて混ざりあうが徐々に冷却することで再びロイコ染料分子同士が集合し、顕色剤と分離して存在する状態となり、上記の透明状態に戻る。すなわち急速冷却と緩やかな冷却を繰り返すことで透明状態と着色状態を維持すること

ができる。

[0033] ここで、高温とは、材料によって適宜異なるが、発色材料が融点以上の温度を意味し、高温に維持する時間としては、発色材料が十分融ける程度の時間があれば十分である。また、急速な冷却といえる範囲としては、1分当たり200℃以上の冷却速度であることが好ましく、1分当たり400℃以上の冷却速度であることがより好ましい。なお、着色状態から透明状態にするためには、融点以上の温度であれば十分発色材料が融けるため好ましいが、バインダ等のガラス転移点以上でも十分な場合がある。また、緩やかな冷却といえる範囲としては、上記の急速な冷却の範囲外の範囲であるが、好ましくは1分当たり50℃以下の冷却速度であることが好ましく、より好ましくは1分当たり30℃以下の冷却速度であることが好ましい。

[0034] なお本実施形態において、発色材料の濃度としては、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、0.5 mM以上500 mM以下であることが好ましく、より好ましくは300 mM以下、更に好ましくは100 mM以下である。また、限定されるわけではないが、本表示装置では、発光材料と発色材料の組み合わせに基づき複数の表示上がいた可能となるため限定されるわけではないが、発光材料の濃度を1とした場合、発色材料の濃度は、0.1以上5以下であることが好ましく、より好ましくは0.5以上2以下の範囲である。

[0035] また本実施形態において発光材料とは、入射される光によって励起し発光することのできる材料であり、発光を励起するための光吸収スペクトルのピーク波長は、可視領域内にあってもよいが、可視領域外（例えば360 nm未満又は830 nmより長い波長領域）に有することも好ましい。可視領域外とすれば、発光表示状態において発光領域のみを強調して表示することができコントラスト比の向上により寄与する。また、本実施形態において発光材料は、非発光状態において可視領域で透明であり、より具体的には、400 nm以上800 nm以下の範囲内における波長の光の吸光度が0.3以下であることが好ましく、より好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.1以下

である。なお、発光材料の濃度としては、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、例えば、0.5 mM以上300 mM以下であることが好ましく、より好ましくは100 mM以下である。

[0036] 発光材料としては、上記の機能を有する限りにおいて限定されるわけではないが、発色材料とのエネルギー移動の観点から希土類金属錯体を用いているものは好ましい一例である。ここで希土類金属錯体とは、希土類金属と、この希土類元素に配位子が配位した化合物をいう。この希土類金属錯体において用いられる希土類金属としては、限定されるわけではないが、Eu、Tb、Yb、Irなどを用いることができる。本発光材料の具体的な例は、限定されるわけではないが、例えばトリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）ユーロピウム（III）、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）テルビウム（III）、及びトリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）イッテルビウム（III）、トリス（3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリナート）イリジウム（III）六フッ化リン酸三塩、トリス（2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリナート）イリジウム（III）六フッ化リン酸三塩、トリス（トリフルオロアセチルアセトナート）モノ（4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリナート）テルビウム（III）の少なくともいずれかを例示することができる。本実施形態に係る発光材料において、発光を励起するための光吸収スペクトルのピーク波長は、可視領域内にあってもよいが、可視領域外（例えば360 nm未満又は830 nmより長い波長領域）に有ることも好ましい。可視領域外とすれば、発光表示状態において発光領域のみを強調して表示することができコントラスト比の向上により寄与する。また、発光材料において、水や酸を含まず、プロトン供与性の官能基を含まないものであることが好ましい。

[0037] また、他の発光材料としても、上記機能を有する限りにおいて限定されるわけではなく、例えば、アルミキノリン等の低分子系の発光材料や、1, 1, 4, 4-tetraphenyl-1, 3-butadiene (TPB)

等のブタジエン系の発光材料も可能である。

[0038] また本実施形態に係る発光材料は、発色材料とのエネルギー移動の観点から選択される。この点について図4、5を用いて説明する。これらは、発色材料と発光材料のエネルギー移動を示す図であり、図4は発光表示状態の場合を、図5は反射型の表示状態（発色状態）の場合を、それぞれ示している。また、それぞれの図において左側は、発色材料のエネルギー準位を示し、右側は発光材料のエネルギー準位を示す。

[0039] まず、発色材料の変色を用いて表示を行なう場合（反射型の表示方式）は、まず、着色させたい場所（画素）の発光材料を高温にした後急速に冷却することで着色状態とし（もともと透明状態であった場合はそのままとし）、透明状態としたい場合はそのまま又は高温にした後徐々に冷却することで透明状態とする（もともと透明状態であった場合はそのままにする）。なお、ひとつのパネル部内において着色した領域と着色していない領域を設ける場合、当該領域毎に加熱手段を設けることで様々な形状の表示が可能となる。

[0040] 一方、発光材料の発光を用いて表示を行なう場合（発光表示状態の場合）、発光表示を行いたい場所（画素）では着色材料を透明状態とし、この場所（画素）に対し光源から励起光を放出させる。すると、この場所において、発光材料が光源からエネルギーを得て光励起し、光を発する。この場合においては、発色材料の基底状態と励起状態のエネルギー差が発光材料の基底状態と励起状態のエネルギー差よりも大きいため、発光材料から発色材料にエネルギーは移動せず、発光材料が光源から得るエネルギーをそのまま発光に使うことが可能となる。

[0041] ところで、発色材料が着色状態である場合、発色材料の基底状態と励起状態のエネルギー差が、発光材料の基底状態と励起状態のエネルギー差以下となっている（好ましくは $1800\text{ cm}^{-1}$ 以上の差）ため、発光材料から発色材料にエネルギーが移動（フェルスター型エネルギー移動）することとなり、発光が抑えられた非発光状態となる。これは、ひとつのパネル部において、発色状態の場所（画素）と透明状態の場所（画素）を設けることで、パネル

部に均一に光源から励起光を供給した場合であっても、発光している場所と発光していない場所とを区別できるようになることを意味する。つまり、反射型の表示方式では着色状態と透明状態によって表示を実現する一方、発光表示状態の表示方式ではこの状態において光源から光を供給することで表示を実現することができる。これはたとえば、着色状態と透明状態とを区別することが難しい一方発光を明確に認識できる暗い場所においては、発光・非発光を明確に区別させることが可能となり特に有用である。

[0042] また本実施形態において、発色材料と発光材料は、近接して存在していることが好ましい。近接して存在させることにより、後述するように発光材料から発色材料にエネルギーを移動させることで不必要な発光を抑えることができる。発色材料と発光材料を近接して存在させる手段としては、限定されるわけではないが、発色材料と発光材料を比較的高い濃度で分散させて配置すること、発色材料と発光材料を相互に層状に積層して形成すること（図6参照）が好ましい。なおこの層状に積層する場合において、発色材料と発光材料は、それぞれ10nm以下の厚さで層状に交互に積層されていることが好ましい。この範囲の厚さに収めることで、発色材料と発光材料の間でのエネルギーの移動を容易にし、複数の表示状態が可能となる。

[0043] 本表示装置は、パネル部を複数の画素領域に分けることで、明るい場所では、反射型の表示方式を採用して情報の表示を行なうことができる。具体的には、一部の画素は高温にする一方急速に冷却し、一部の画素は高温にする一方徐々に冷却する。急速に冷却した部分の画素は着色状態となり、徐々に冷却した部分の画素は透明状態となる。これが表示画面となる。この場合、光源から光は放出されていないことが好ましい。

[0044] 一方、暗い場所では、発光型の表示方式を採用して情報の表示を行なうことができる。ところで、通常的思考では、光励起型の発光材料を用いて画像表示を行なわせようとする場合、発光させる領域を考慮し、光源からの光にマスクを施し、表示したい画像形状に合わせてからパネル部に供給することが必要であると考えられる。しかしながら、本表示装置では、反射型の

表示方式において用いている電極を発光型の表示方式にも有用に活用し、マスクなどを設けることがなくとも所望の画像表示をすることができる。

[0045] また本表示装置は、材料層の選択により様々な色の着消色、発光を行うことができるため、例えば赤（R）、緑（G）、青（B）の着消色、発光を行うことができる複数の材料層を設けることでカラー表示が可能となる。この例を例えば図7、8に示す。

[0046] 図6の例は、パネル部を平面方向に複数の表示単位（画素）に分けるとともに、この表示単位を更に赤、緑、青の着消色、発光を行うことができるサブ画素に分ける。そしてこれらサブ画素を表示したい状態に合わせて調整することでカラー表示が可能となる。

[0047] 一方、図7の例は、パネル部を平面方向に複数の表示単位（画素）に分けるとともに、パネルの深さ方向に複数の材料層を設ける。複数の材料層おのものは、赤、緑、青の着消色、発光を行うことができる材料層とする。そしてこれら画素の各材料層を表示したい状態に合わせて調整することでカラー表示が可能となる。

[0048] 以上、本実施形態に係る表示装置によると、素子構造の複雑化を防止し、携帯性を不必要に低下させることなく、高品質な表示装置を提供することができる。特に、本実施形態に係る表示装置では、電極を発色非発色のために用いることができるだけでなく、発光非発光のマスクとしても働かせることができるといった優れた効果がある。

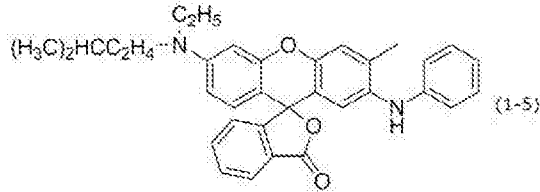
## 実施例

[0049] ここで、上記実施形態に係る表示装置を実際に作成し、その効果を確認した。以下具体的に説明する。

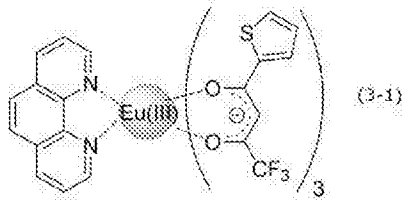
[0050] （実施例1） 発色材料のロイコ染料として下記式（1-5）で示す2'-アニリノ-6'-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-3'-メチルスピロ [フタリド-3, 9'-[9H]キサンテン (S-205) を100 mmol/L、顕色剤として1-(4-hydroxyphenyl)-3-octadecylurea (PU18) を200 mmol/L、発光材料と

して下記式 (3-1) で示される Eu (TTA) 3 phen (Eu 錯体)、  
 バインダーとして poly (methacrylate) を  
 50 wt % となるようにジメチルホルムアミドに溶解させ、溶液を調整した  
 。

[化9]



[化10]



[0051] 次にこの溶液をガラス基板上にスピコートし、真空下で乾燥させることで複合膜を製膜した。この作製した複合膜を 160℃ に 20 秒間加熱後、10 秒で 0℃ まで急速冷却することで着色状態になることを確認し、ついで 130℃ で 30 秒間加熱し 3 分かけて室温まで緩やかに冷却することで消色状態になることを確認した。着色状態、消色状態の各膜に対して吸収スペクトル測定を行った結果を図 9 に示す。

[0052] この結果、このバインダー中に S-205 及び Eu 錯体を分散させて作製した複合膜は、温度に伴い黒色着色／透明状態の明瞭な変化を可逆的に示していることを確認した。これは、上記のとおり、顕色剤分子自体が結晶化してロイコ染料と相互作用していない状態ではロイコ染料は無色透明となる一方、加熱してロイコ染料と顕色剤の構造を変化させて、この状態から急速冷凍して 2 種の分子間相互作用をこのまま固定化することで黒色の着色状態となる。しかもこの変化は、繰り返しの温度変化に対し同様に確認できた。

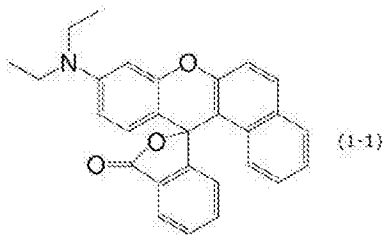
[0053] 一方、この複合膜に、励起光 (波長 342 nm) を当て、その蛍光スペクトル測定を行った。この結果を図 10 に示す。なお図 9 では、発色材料が着色



状態の場合と、透明状態の場合のそれぞれにおける結果を示している。この結果、透明状態においては、赤色発光を確認する一方、着色状態では、発光材料の励起状態から着色状態のロイコ染料へ励起エネルギーが移動するため、発光が消光されることを確認した。しかもこの変化は、繰り返しの温度変化に対し同様に確認できた。

[0054] (実施例2) 本実施例では、フルカラー表示の実現に向け、他色の発色、発光の可能性について検討した。本実施例では、発色材料におけるロイコ染料に下記式(1-1)で示される化合物(DBEN)を用いた以外は上記実施例1と同様の複合膜の作製及び測定を行った。図11に、この複合膜の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル(励起光波長342nm)を、図12に複合膜の着消色又は発光非発光の状態の写真図を示す。なお図中左上は着色非発光状態を、右上は透明非発光状態を、左下は着色非発光状態を、右下は透明発光状態をそれぞれ示している。

[化11]

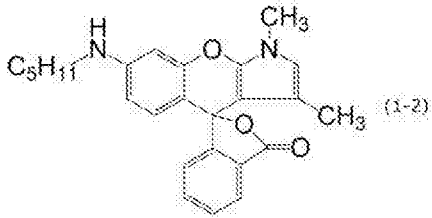


[0055] この結果、着色状態においてロイコ染料は赤を示し、透明状態においては無色透明状態であることを確認した。一方、透明状態において励起光を照射することで発光材料が赤に発光することを確認し、着色状態においては励起光を照射したにもかかわらず発光が起こっていないことを確認した。しかもこの変化は繰り返しの温度変化に対し同様に確認できた。

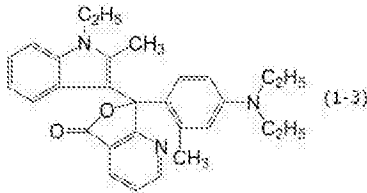
[0056] (実施例3) 本実施例でも、フルカラー表示の実現に向け、他色の発色、発光の可能性について検討した。本実施例では、発色材料におけるロイコ染料に下記式(1-2)で示される化合物(Yellow-1)と下記式(1-3)で示される化合物(Blue-220)の等量混合物を用いる一方、発光材料に下記式(3-2)で示されるアルミキノリンを用いた以外は上記

実施例 1 と同様の複合膜の作製及び測定を行った。図 1 3 に、この複合膜の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル（励起光波長 3 4 2 n m）を、図 1 4 に複合膜の着色消色又は発光非発光の状態の写真図を示す。なお図中左上は着色非発光状態を、右上は透明非発光状態を、左下は着色発光状態を、右下は透明発光状態をそれぞれ示している。

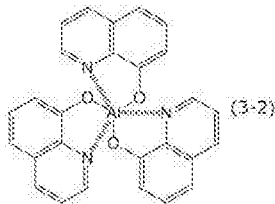
[化12]



[化13]



[化14]

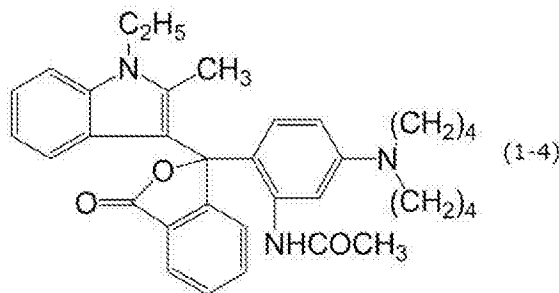


[0057] この結果、着色状態においてロイコ染料は緑を示し、透明状態においては無色透明状態であることを確認した。一方、透明状態において励起光を照射することで発光材料が緑に発光することを確認し、着色状態においては励起光を照射したにもかかわらず発光が起こっていないことを確認した。しかもこの変化は繰り返しの温度変化に対し同様に確認できた。

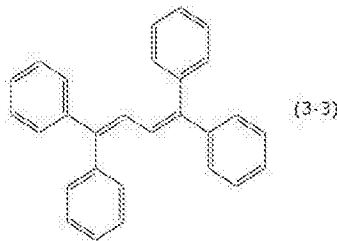
[0058] (実施例 4) 本実施例でも、フルカラー表示の実現に向け、他色の発色、発光の可能性について検討した。本実施例では、発色材料におけるロイコ染料に下記式 (1-4) で示される化合物 (Cyan 6) を用いる一方、発光材料に下記式 (3-3) で示される 1, 1, 4, 4-tetrapheny

1-1, 3-butadiene (TPB) を用いた以外は上記実施例 1 と同様の複合膜の作製及び測定を行った。図 15 に、この複合膜の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル (励起光波長 342 nm) を、図 16 に複合膜の着色又は発光非発光の状態の写真図を示す。なお図中左上は着色非発光状態を、右上は透明非発光状態を、左下は着色発光状態を、右下は透明発光状態をそれぞれ示している。

[化13]



[化14]



[0059] この結果、着色状態においてロイコ染料は青を示し、透明状態においては無色透明状態であることを確認した。一方、透明状態において励起光を照射することで発光材料が青に発光することを確認し、着色状態においては励起光を照射したにもかかわらず発光が起こっていないことを確認した。しかもこの変化は繰り返しの温度変化に対し同様に確認できた。

[0060] すなわち、上記実施例 2 乃至 4 によって赤、緑、青が実現できることが確認でき、発色によっても発光によっても、カラー化できることを確認した。

[0061] 以上、本表示装置によると、素子構造の複雑化を防止し、携帯性を不必要に低下させることなく、高品質な表示装置を提供することができる。

**産業上の利用可能性**

[0062] 本発明は、表示装置として産業上の利用可能性がある。

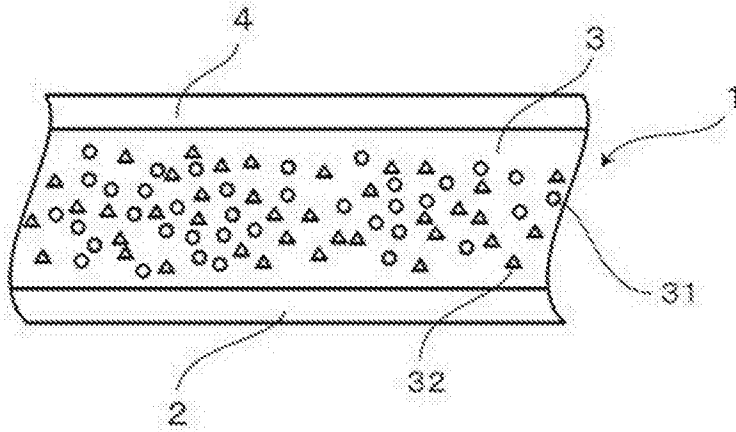
### 符号の説明

[0063] 1…表示装置, 2…基板, 3…材料層, 4…保護層, 5…光源, 6…加熱手段

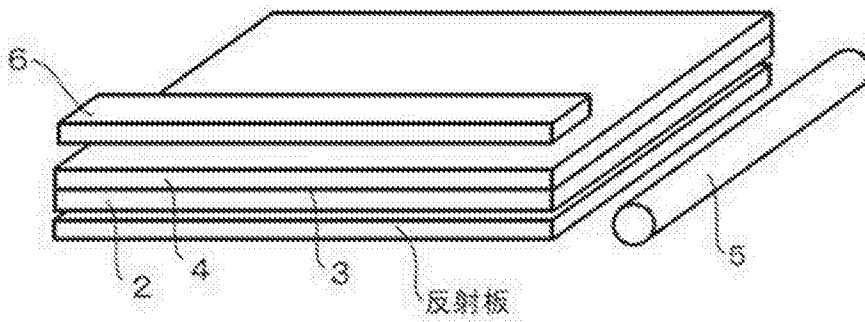
### 請求の範囲

- [請求項1] 基板と、前記基板に保持された材料層を有する表示装置であって、前記材料層は、温度変調によって透明状態又は着色状態となる発色材料と、光励起によって発光する発光材料と、を含む表示装置。
- [請求項2] 前記発色材料は、透明状態において、400nm以上900nm以下の範囲内における波長の光の吸光度が0.3以下である請求項1記載の表示装置。
- [請求項3] 前記発色材料は、ロイコ染料と、顕色剤を含む請求項1記載の表示装置。
- [請求項4] 前記発光材料を発光させる光励起用光源を有する請求項1記載の表示装置。
- [請求項5] 前記材料層において、少なくとも前記発色材料と前記発光材料がそれぞれ0.5mM以上100mMの濃度で分散されている請求項1記載の表示装置。
- [請求項6] 前記材料層は複数の層からなり、各層における前記発色材料は層毎に異なる請求項1記載の表示装置。
- [請求項7] 前記発色材料の基底状態と励起状態のエネルギー差が、前記発光材料の基底状態と励起状態のエネルギー差以下である請求項1記載の表示装置。

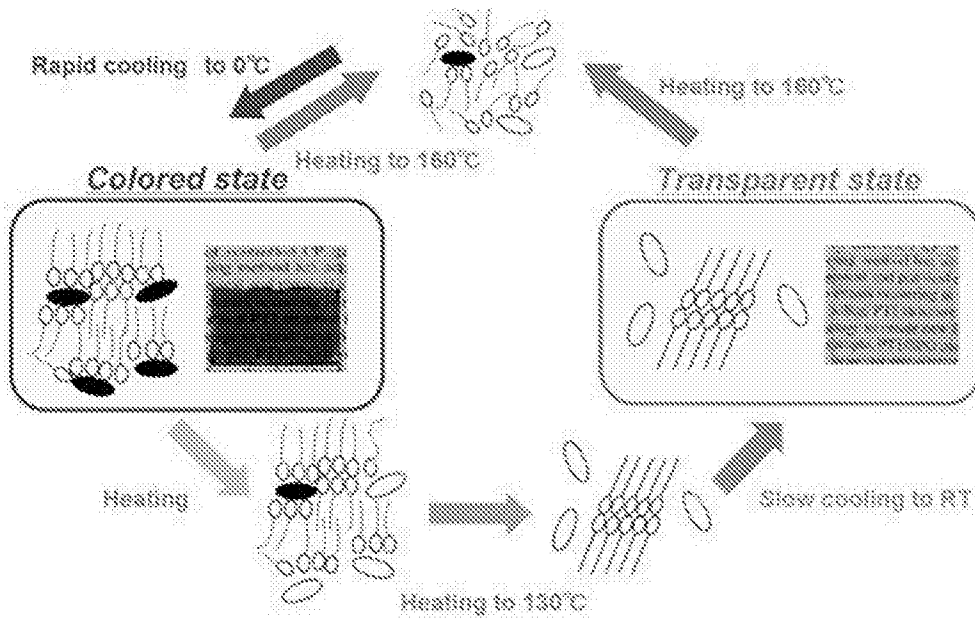
[図1]



[図2]

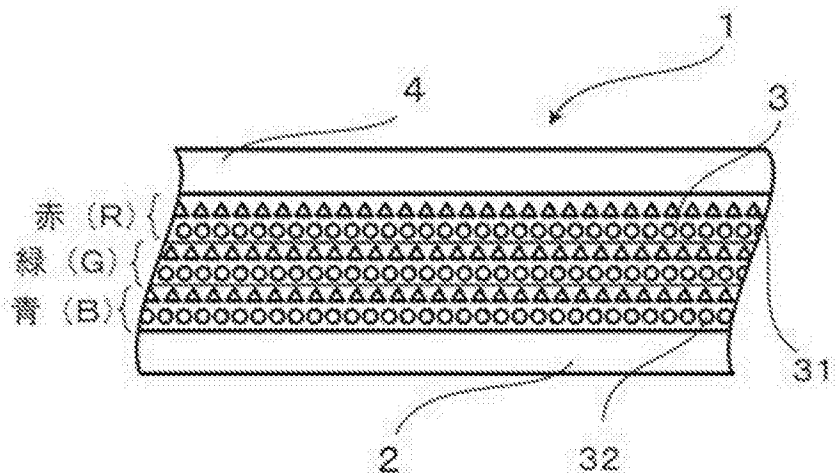


[図3]

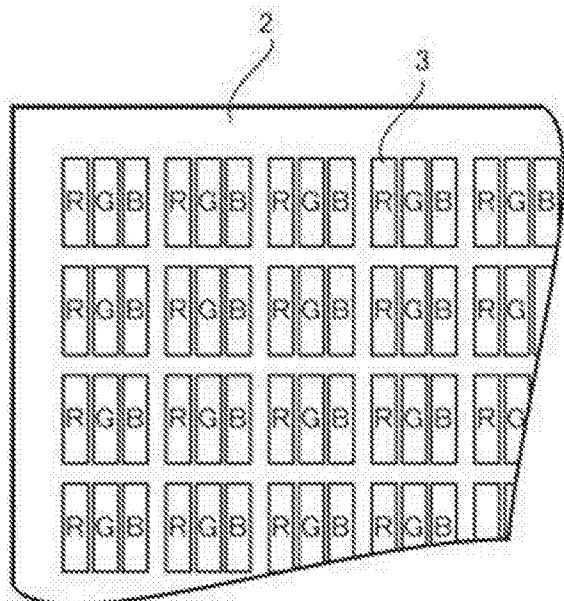




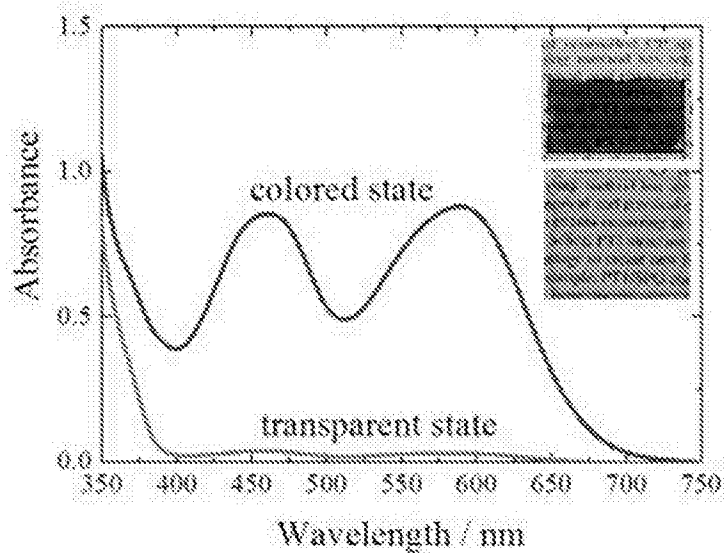
[図7]



[図8]

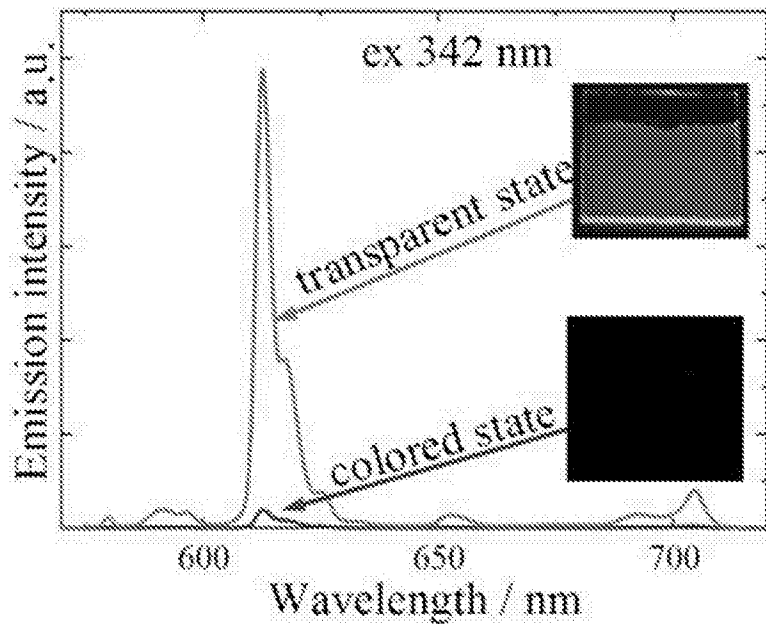


[図9]

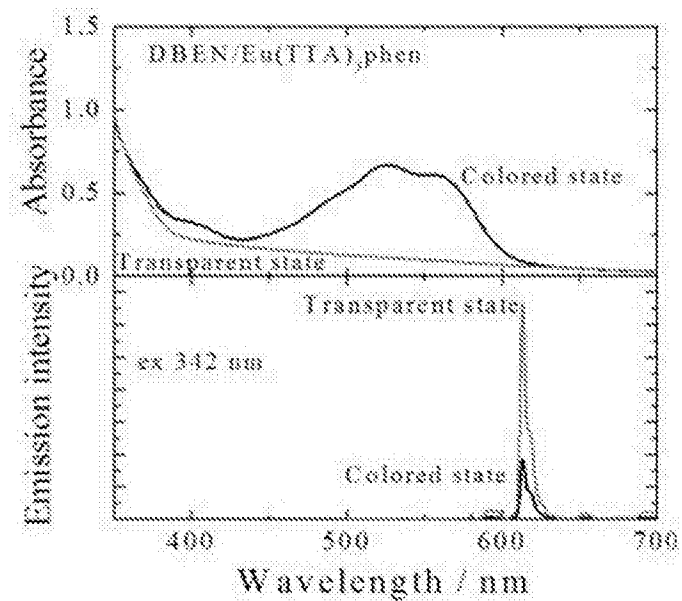




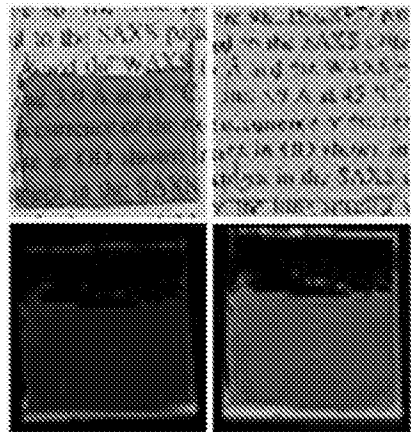
[Fig 10]



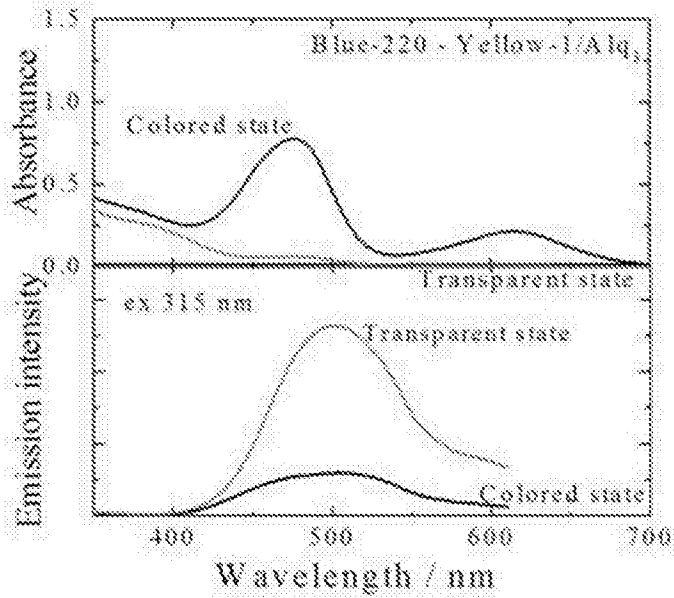
[Fig 11]



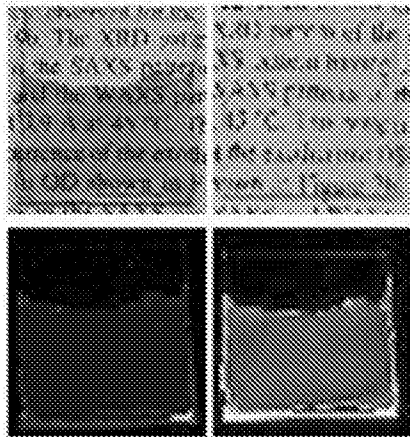
[Fig 12]



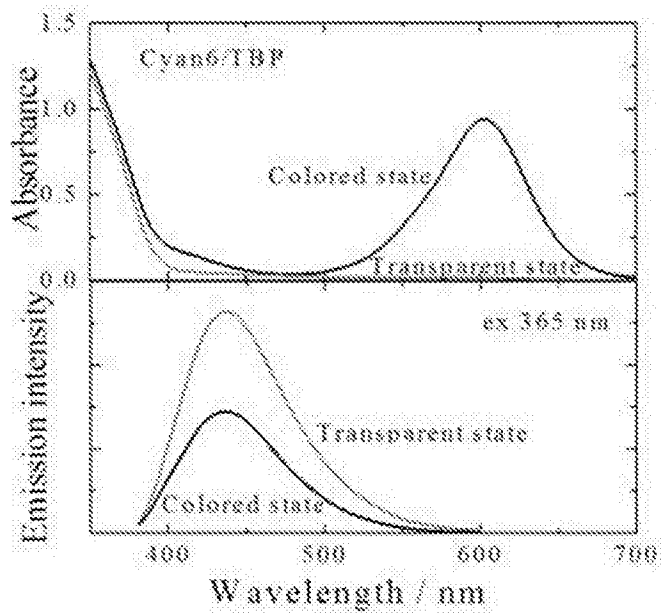
[Fig. 13]



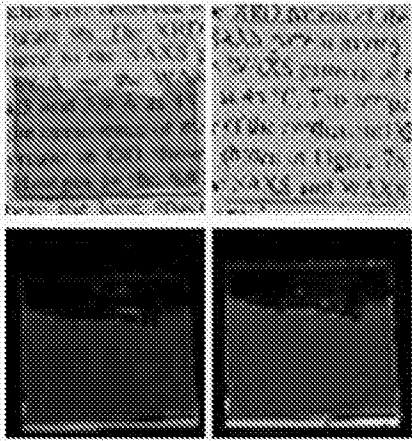
[Fig. 14]



[Fig. 15]



[図16]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/082295

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G09F9/30(2006.01)i, B41M5/323(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B41M5/26-5/30, 5/323-5/382, 5/40, 5/42, 5/46, G02F1/15-1/19, G09F9/00-9/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/111298 A1 (Tokyo University of Agriculture and Technology TLO Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraphs [0045] to [0089], [0118] to [0126]; fig. 1, 15 to 16 (Family: none)	1-5, 7 6
Y	JP 2011-98536 A (Ricoh Co., Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraph [0019] (Family: none)	6
A	JP 2005-288975 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 February, 2014 (18.02.14)	Date of mailing of the international search report 25 February, 2014 (25.02.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/082295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/069790 A1 (Tokyo University of Agriculture and Technology), 04 June 2009 (04.06.2009), entire text; all drawings & US 2010/0328412 A1 & EP 2223985 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G09F9/30(2006.01)i, B41M5/323(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B41M5/26-5/30, 5/323-5/382, 5/40, 5/42, 5/46, G02F1/15-1/19, G09F9/00-9/46		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2007/111298 A1 (農工大ティール・エル・オー株式会社) 2007.10.04, 段落[0045]-[0089], [0118]-[0126], 図1, 図15-16 (ファミリーなし)	1-5, 7 6
Y	JP 2011-98536 A (株式会社リコー) 2011.05.19, 段落【0019】 (ファミリーなし)	6
A	JP 2005-288975 A (三菱製紙株式会社) 2005.10.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.02.2014	国際調査報告の発送日 25.02.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田辺 正樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3273	2 I 4403

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/069790 A1 (国立大学法人東京農工大学) 2009.06.04, 全文, 全図 & US 2010/0328412 A1 & EP 2223985 A1	1-7