

(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
2010 年 5 月 20 日(20.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/055772 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/17 (2006.01) G02F 1/155 (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01) G02F 1/19 (2006.01)
G02F 1/153 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068476
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 28 日(28.10.2009)
- (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 2008-288579 2008 年 11 月 11 日(11.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 服部 貴宗 (HATTORI Takamune) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 石毛 修 (ISHIGE Osamu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 大野 香織 (ONO Kaori) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 波木井 健(HAKII

Takeshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 ELEMENT

(54) 発明の名称: 表示素子

(57) Abstract: Provided is a display element, which has simple member configuration, can be driven at a low voltage, has less characteristic change when repeatedly driven and has a high rewriting speed. The display element is provided with a pair of facing electrodes, uses electrochemical oxidation-reduction reaction, and has a metallocene compound fixed by chemical bonding on the electrode facing the display side electrode of the pair of electrodes.

(57) 要約: 簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、繰返し駆動での特性変化が少なく、書き換え速度が速い表示素子を提供する。本発明の表示素子は、一対の対向する電極を備え、電気化学的な酸化還元反応を利用する表示素子であって、当該電極のうち表示側電極に対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする



WO 2010/055772 A1

明 細 書

発明の名称：表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、繰返し駆動での特性変化が少なく、書き換え速度が速い、新規な電気化学表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータの動作速度の向上、ネットワークインフラの普及、データストレージの大容量化と低価格化に伴い、従来紙への印刷物で提供されたドキュメントや画像等の情報を、より簡便な電子情報として入手、電子情報を閲覧する機会が益々増大している。

[0003] この様な電子情報の閲覧手段として、従来の液晶ディスプレイやCRT、また近年では、有機ELディスプレイ等の発光型が主として用いられているが、特に、電子情報がドキュメント情報の場合、比較的長時間にわたってこの閲覧手段を注視する必要がある、これらの行為は必ずしも人間に優しい手段とは言い難く、一般に発光型のディスプレイの欠点として、フリッカーで目が疲労する、持ち運びに不便、読む姿勢が制限され、静止画面に視線を合わせる必要が生じる、長時間読むと消費電力が嵩む等が知られている。

[0004] これらの欠点を補う表示手段として、外光を利用し、像保持の為に電力を消費しない、いわゆる「メモリー性」を有する反射型ディスプレイが知られているが、下記の理由で十分な性能を有しているとは言い難い。

[0005] すなわち、反射型液晶等の偏光板を用いる方式は、反射率が約40%と低いため白表示に難があり、また構成部材の作製に用いる製法の多くは簡便とは言い難い。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、また有機物同士の屈折率差を利用しているため、得られる画像のコントラストが十分でない。また、ポリマーネットワーク型液晶は電圧高いことと、メモリー性を向上させるために複雑なTFT回路が必要である等の問題を抱えている。また、電気泳動法による表示素子は、10V以上の高い電圧が必要となり、電

気泳動性粒子凝集による耐久性に懸念がある。

- [0006] これら上述の各方式の欠点を解消する表示方式として、エレクトロクロミック表示素子（以下「EC方式」と略す。）や金属または金属塩の溶解析出を利用するエレクトロデポジション方式（以下「ED方式」と略す。）が知られている。EC方式は、3V以下の低電圧でフルカラー表示が可能で、簡易なセル構成、白品質で優れる等の利点があり、ED方式もまた、3V以下の低電圧で駆動が可能で、簡便なセル構成、黒と白のコントラストや黒品質に優れる等の利点があり、様々な方法が開示されている（例えば特許文献1～5参照。）。
- [0007] 上記ED方式やEC方式の課題として繰返し駆動させたときに電極の特性が変化する問題があった。また、別の課題として、アプリケーションを拡大させるために表示画面の書き換え速度を向上させる必要がでてきた。
- [0008] EC方式の表示素子において、対向電極にフェロセンポリマーを物理吸着で固定化する技術が知られている（例えば特許文献6）。しかし、物理吸着では電解質中に溶解する可能性があり、繰返し駆動させたときの耐久性が十分ではない。また、ED方式での適用は記載されていない。
- [0009] ED方式は、黒と白のコントラストや黒品質の点ですぐれるものの、表示電極側のみならず、対向電極側でも、金属または金属塩の溶解析出が生じるため、EC方式に比べ電極の劣化が生じ易く、より一層の耐久性改良技術が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：WO2004/068231号パンフレット
特許文献2：WO2004/067673号パンフレット
特許文献3：米国特許第4,240,716号明細書
特許文献4：特許第3428603号公報
特許文献5：特開2007-72368号公報
特許文献6：特開2008-111941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上記問題・状況に鑑みなされたものであり、その解決課題は、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、繰返し駆動での特性変化が少なく、書き換え速度が速い表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。
- [0013] 1. 一对の対向する電極を備え、電気化学的な酸化還元反応を利用する表示素子であって、当該電極のうち表示側電極に対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする表示素子。
- [0014] 2. 前記メタロセン化合物が、分子量1000以上のメタロセンポリマー化合物であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。
- [0015] 3. 前記メタロセン化合物が、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、または $-\text{Si}(\text{OR})_3$ （Rは、アルキル基を表す。）基を有していることを特徴とする前記1又は前記2に記載の表示素子。
- [0016] 4. 前記一对の対向する電極間に、電気化学的な酸化還元反応によって溶解・析出する金属塩化合物を含む電解質層を挟持し、電圧を印加することにより黒表示と白表示をする表示素子であって、表示側電極と対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする前記1から前記3までのいずれか一項に記載の表示素子。
- [0017] 5. 前記金属塩化合物が、銀塩化合物であることを特徴とする前記4に記載の表示素子。
- [0018] 6. 前記メタロセン化合物が、フェロセン誘導体であることを特徴とする前記1から前記5までのいずれか一項に記載の表示素子。
- [0019] 7. 電解質層中に、エレクトロクロミック色素を含有し、かつ対向電極の駆動操作により、白表示及び着色表示を行うことを特徴とする前記1から前記6までのいずれか一項に記載の表示素子。

発明の効果

- [0020] 本発明の上記手段により、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、繰返し駆動での特性変化が少なく、書き換え速度が速い表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0021] 本発明の表示素子は、一对の対向する電極を備え、電気化学的な酸化還元反応を利用する表示素子であって、当該電極のうち表示側電極に対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 7 までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0022] 本発明の実施態様としては、前記メタロセン化合物が、分子量 1000 以上のメタロセンポリマー化合物である態様であることが好ましい。また、当該メタロセン化合物が、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、または $-\text{Si}(\text{OR})_3$ （Rは、アルキル基を表す。）基を有していることが好ましい。
- [0023] また、本発明の実施態様としては、前記一对の対向する電極間に、電気化学的な酸化還元反応によって溶解・析出する金属塩化合物を含む電解質層を挟持し、電圧を印加することにより黒表示と白表示をする表示素子であって、表示側電極と対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されている態様であることが好ましい。この場合、当該金属塩化合物が、銀塩化合物であることが好ましい。また、前記メタロセン化合物が、フェロセン誘導体であることが好ましい。更に、前記電解質層中に、エレクトロクロミック色素を含有し、かつ対向電極の駆動操作により、白表示及び着色表示を行う態様であることが好ましい。
- [0024] なお、本願において、「黒表示」とは、前記金属塩化合物が還元反応により析出して黒色を呈している状態をいい、「白表示」とは、前記金属塩が溶解していて当該金属塩化合物の色を呈していない状態をいう。更に、「着色表示」とは、前記エレクトロクロミック色素が酸化もしくは還元反応を行い

酸化体もしくは還元体の色を呈している状態をいう。

[0025] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための最良の形態・態様について詳細な説明をする。

[0026] [メタロセン化合物]

本発明の表示素子においては、表示部には、対応する１つの対向電極が設けられている。表示部に近い対向電極の１つである電極１にはITO電極等の透明電極、他方の電極２には本発明に係る化学結合を介してメタロセン化合物が固定化されている導電性電極が設けられている。電極１と電極２との間に、金属塩化合物を含有した電解質層と白色散乱層を有し、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、白表示と黒表示を可逆的に切り替えることができる。

[0027] メタロセン化合物は、電極表面と化学結合をするために反応性基を有している。反応性基としては —COOH 、 —P—O(OH)_2 、 —OP=O(OH)_2 、 —NCO 及び —Si(OR)_3 （Rは、アルキル基を表す）が好ましい。表示素子の繰り返し駆動の安定性を向上させる上では、より強固な結合を形成する —Si(OR)_3 が特に好ましい。

[0028] また、対向電極上での金属または金属塩の溶解析出を防止する為には、対向電極上を被覆する必要があり、本発明に係るメタロセン化合物としては低分子よりもポリマーであることが好ましく、さらに好ましくは分子量1000以上のポリマーが好ましい。またポリマー化することの、別の利点として膜厚を制御して形成できるので、容易に所望の電気量を設定できるという点も挙げられる。

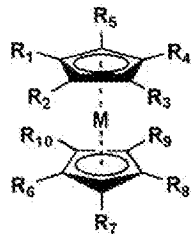
[0029] 本発明に係るメタロセン化合物は、分子内に反応性基を有しているため、前記特許文献6に記載されている単純なフェロセンポリマーに比較して、電極への密着性に優れ、繰り返し駆動の安定性に優れる。

[0030] 一般的に高分子化合物を多孔質電極に担持させる手法としては、電解重合法、電解析出法、ディップ、スピン、キャスト等のコーティング方法が挙げられ、どの手法を用いても良い。

[0031] 本発明において好ましく用いられるメタロセン化合物は、下記一般式（１）で表される構造を有する。

[0032] [化1]

一般式(1)



[0033] 一般式（１）において、Mはメタロセン構造を形成可能な金属原子を表し、具体的には鉄、ルテニウム、ジルコニウム、チタン等が挙げられる。

[0034] $R_1 \sim R_{10}$ は各々独立に水素原子若しくは置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基を表す。但し $R_1 \sim R_{10}$ で示される基の少なくとも一つは部分構造として、下記反応性基を有する。

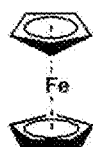
[0035] 反応性基としては $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}-\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NCO}$ 及び $-\text{Si}(\text{OR})_3$ （Rは、アルキル基を表す）が挙げられる。

[0036] 以下に、本発明で用いることの出来るメタロセン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0037]

[化2]

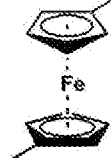
M-1



M-2



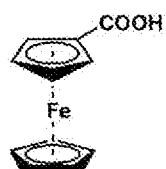
M-3



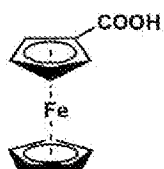
M-4



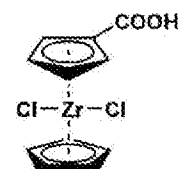
M-5



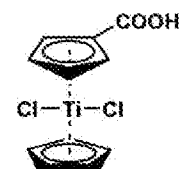
M-6



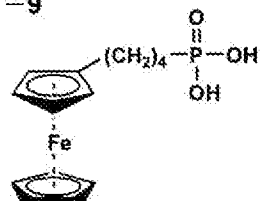
M-7



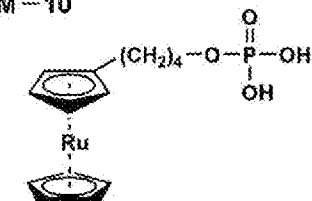
M-8



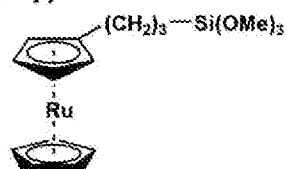
M-9



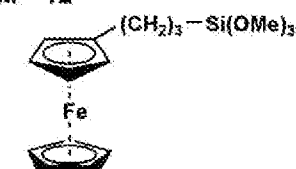
M-10



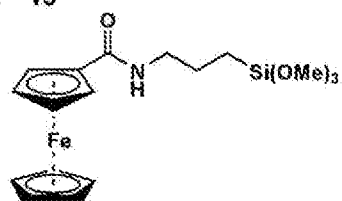
M-11



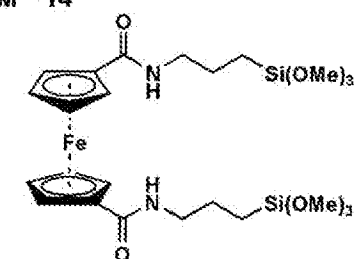
M-12



M-13

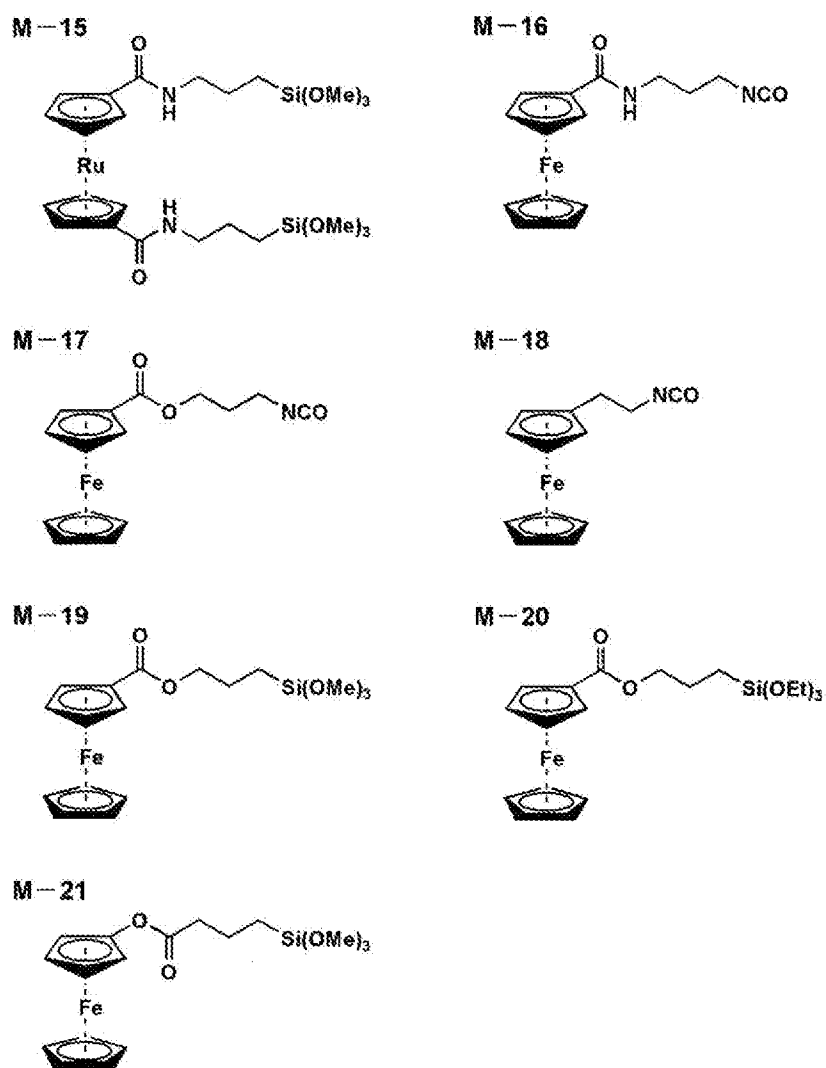


M-14



[0038]

[化3]

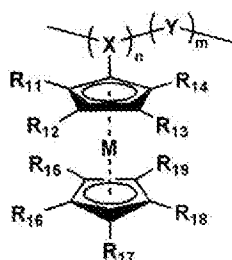


[0039] 本発明において適用するメタロセンポリマー化合物は、下記一般式（2）で表される構造を有する。

[0040]

[化4]

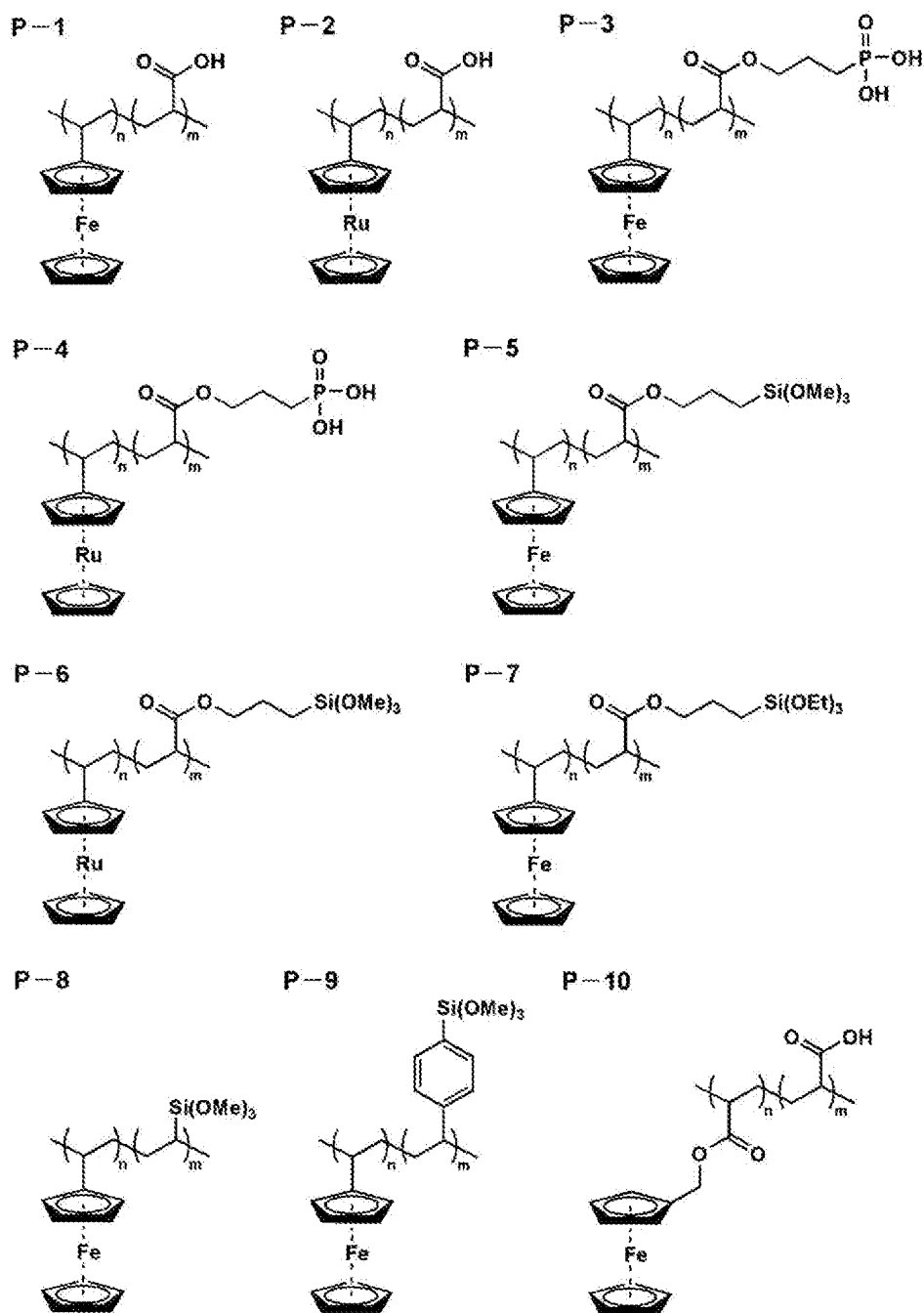
一般式(2)



- [0041] 一般式(2)において、Mは、メタロセン構造を形成可能な金属原子を表し、具体的には鉄、ルテニウム、ジルコニウム、チタン等が挙げられる。
- [0042] 式中 $R_{11} \sim R_{19}$ は、各々独立に、水素原子若しくは置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基を表す。
- [0043] Xは、繰り返し単位を構成するものであって、置換または無置換の脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素である。Xの繰り返しは、同一でもよく、異なっても良い。Xは酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素、ハロゲンのいずれの原子を含んでいても良い。
- [0044] Yは、フェロセン部分を持たない共重合体ユニットを表し、ポリマー構造内に含んでいても含んでいなくてもよい。共重合体としては、アクリル基、ビニル基、スチリル基などの重合性基を持つシラン化合物、カルボン酸化合物、燐酸化合物などが挙げられる。
- [0045] X、Y、 $R_{11} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つは、部分構造として、下記反応性基を有する。反応性基としては、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}-\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NCO}$ 及び $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (Rは、アルキル基を表す)が挙げられる。
- [0046] 式中n及びmは、重合度であり全体分子量が1000以上となるように設定される整数である。この重合度に特に制限はないが、重合度が高すぎると溶媒への溶解性が低下するため、電極作製上問題となる。そのため適度な溶解性を持つ程度の分子量に設定することが好ましい。

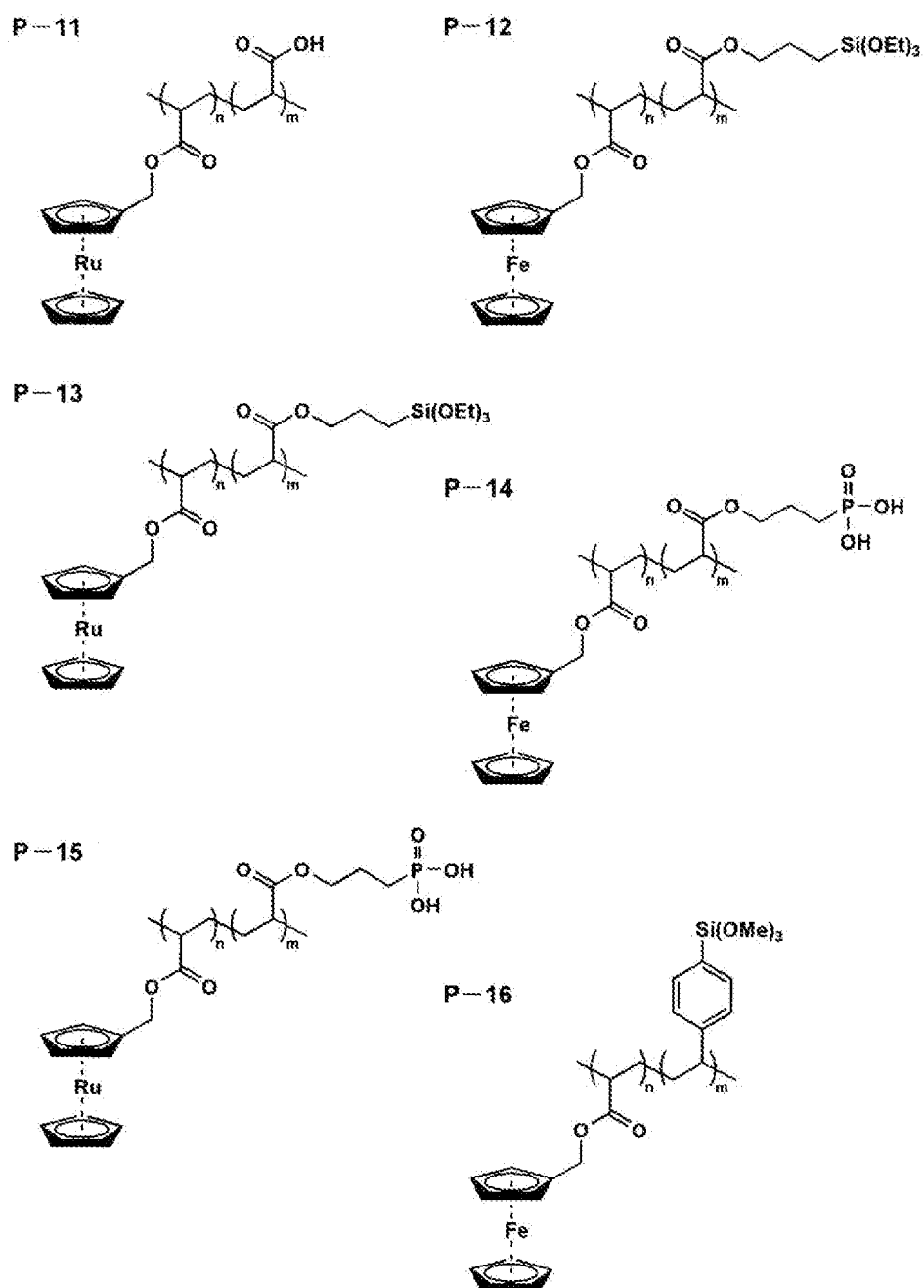
[0047] 以下に、本発明で用いることの出来るメタロセンポリマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0048] [化5]



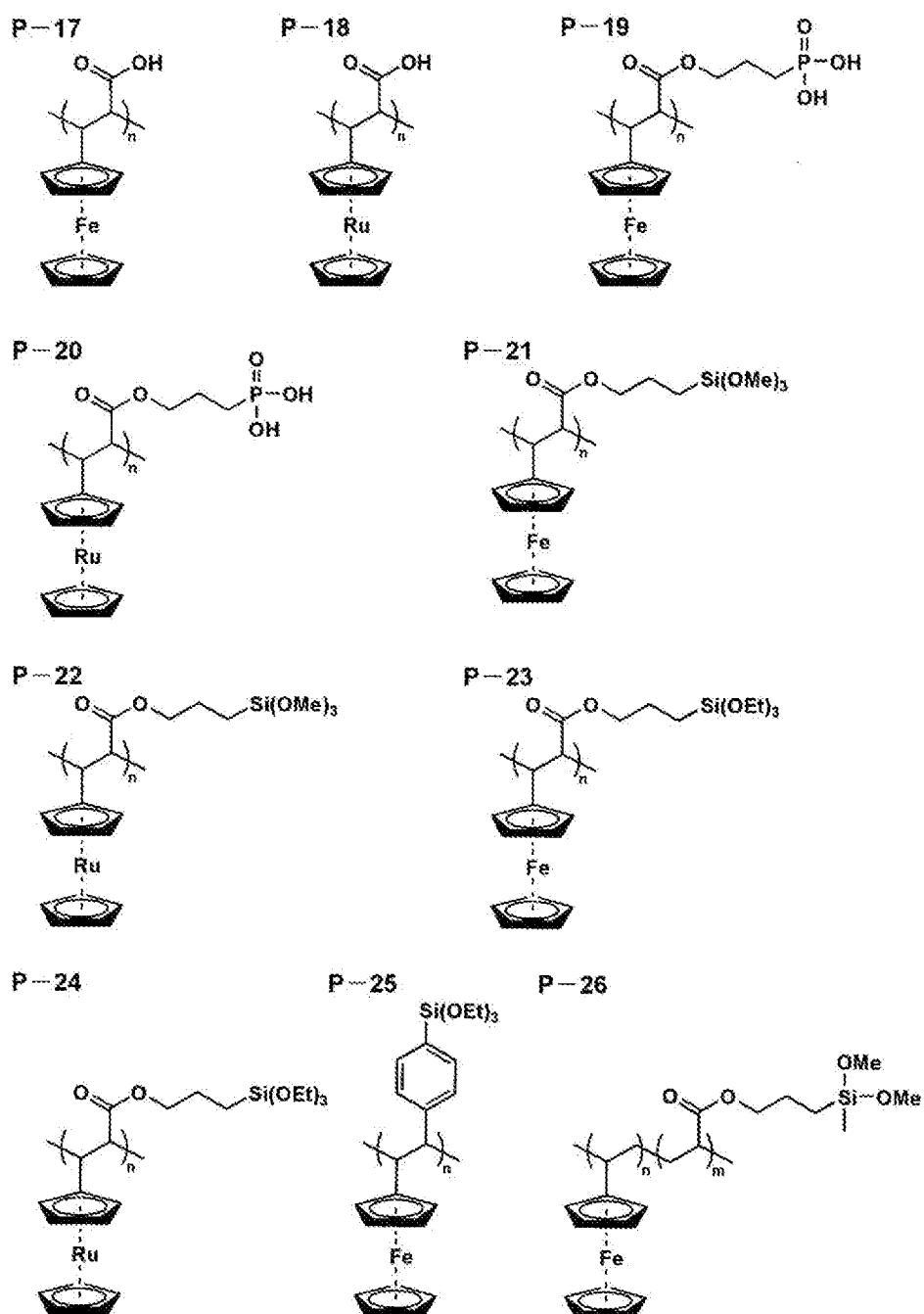
[0049]

[化6]



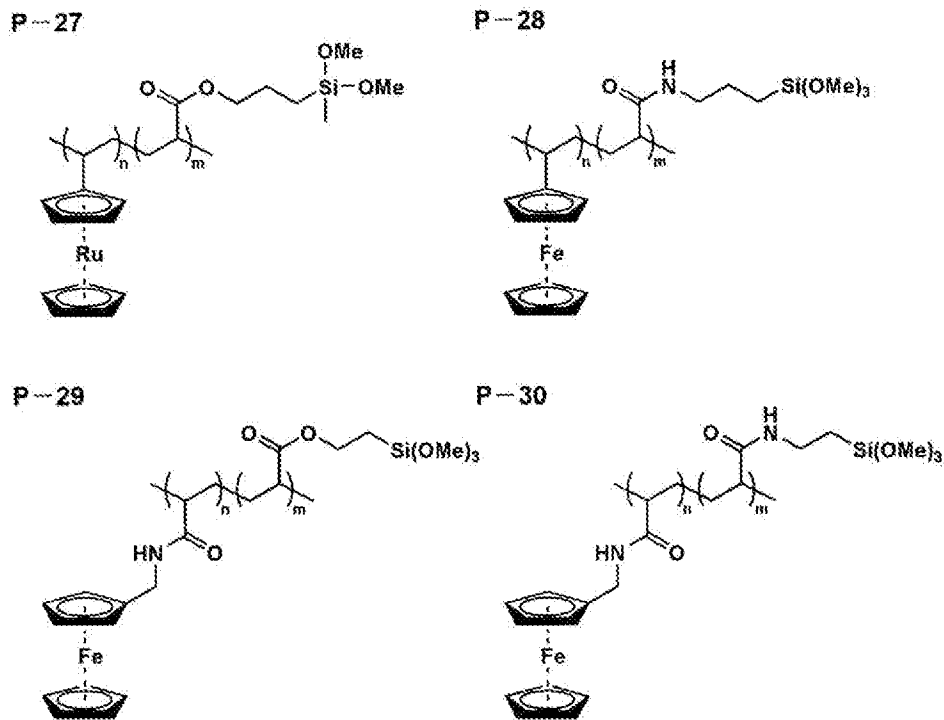
[0050]

[化7]



[0051]

[化8]



[0052] <対向電極>

対向電極としては、電気を通じるものであれば、特に制限されず用いることができる。

[0053] 対向電極の構成材料としては、上記透明電極と同じ材料に加え、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマスなどの金属およびそれらの合金、カーボン等、透明性を有しない材料でも好ましく用いることができる。

[0054] また、表示側透明電極の項で説明したのと同様に、対向電極上にナノ多孔質化構造を有するナノ多孔質電極を設けることができる。ナノ多孔質電極を構成する微粒子の主成分は、Cu、Al、Pt、Ag、Pd、Au等の金属やITO、SnO₂、TiO₂、ZnO等の金属酸化物やカーボンナノチューブ、グラッシーカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、窒素含有カーボン等の炭素電極から選択することができ、好ましくは、ITO、SnO₂、TiO₂、ZnO等の金属酸化物から選択されることである。特に好ましくはIT

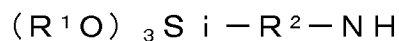
Ｏである。

[0055] 本発明に係る対向電極としては、ITO電極上に、ナノ多孔質 TiO_2 電極、若しくはナノ多孔質ITO電極を設けた電極が好ましく、特にナノ多孔質ITO電極を設けた電極が好ましい。

[0056] <化学結合>

化学結合を介して結合固定されるメタロセン化合物は、これらの官能基を介する修飾によって反応結合させてもよいし、あるいは、これらの官能基を有するスペーサー分子を介する反応によって結合させてもよい。

[0057] たとえば、次式



(R^1 および R^2 は各々炭化水素基を示す。)

で表されるアミノアルキルトリアルコキシシランを電極の表面水酸基と反応させて

$A-O-Si(OR^1)_2-R^2-NH_2$ (A は、電極を示す) 結合を形成し、次いで、



(R^3 はメタロセン化合物を示す。)

で表されるカルボキシ化合物を反応させて、アミド結合を有する、

$A-O-Si(OR^1)_2-R^2-NH-CO-R^3$ の反応修飾を行うことが可能である。もちろん、この例示のような反応修飾に限定されことなく各種のものが考慮されてよい。

[0058] 上記反応においては、 R^3 (メタロセン化合物) を有する化合物としてシランカップリング基をあらかじめ保持するものを用いて表面水酸基と反応させてよい。

[0059] <表示素子の基本構成>

本発明の表示素子においては、表示部には、対応する1つの対向電極が設けられている。表示部に近い対向電極の1つである電極1にはITO電極等の透明電極、他方の電極2には導電性電極が設けられている。電極1と電極

2との間に、本発明に係る有機溶媒、金属塩化合物と一般式1で表される化合物等を含む電解質層を有し、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、白表示と黒表示を可逆的に切り替えることができる。

[0060] <電解質層組成物>

本発明に係る電解質層には、以下の各種化合物等を電解質層組成物として含むことができる。

[0061] [有機溶媒]

本発明に係る電解質層には、有機溶媒を併用してもよい。有機溶媒としては沸点が120～300℃の範囲にあることが好ましく、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ブタノール、1-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリクレジルホスフェート、2エチルヘキシルホスフェート、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート等を挙げることができる。

[0062] [金属塩化合物]

本発明に係る金属塩化合物とは、対向電極上の少なくとも一方の電極上で、該対向電極の駆動操作で、溶解・析出を行うことができる金属種を含む塩であれば、如何なる化合物であってもよい。好ましい金属種は、銀、ビスマス、銅、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛等であり、特に好ましいのは銀及びビスマスである。

[0063] [銀塩化合物]

本発明に係る銀塩化合物とは、銀または銀を化学構造中に含む化合物、例えば、酸化銀、硫化銀、金属銀、銀コロイド粒子、ハロゲン化銀、銀錯体化

合物、銀イオン等の化合物の総称であり、固体状態や液体への可溶化状態や気体状態等の相の状態種、中性、アニオン性、カチオン性等の荷電状態種は、特に問わない。

[0064] 本発明の表示素子においては、ヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、酸化銀、硫化銀、クエン酸銀、酢酸銀、ベヘン酸銀、p-ートルエンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、メルカプト類との銀塩、イミノジ酢酸類との銀錯体、等の公知の銀塩化合物を用いることができる。これらの中でハロゲンやカルボン酸や銀との配位性を有する窒素原子を有しない化合物を銀塩として用いるのが好ましく、例えば、p-ートルエンスルホン酸銀が好ましい。

[0065] 本発明に係る電解質に含まれる金属イオン濃度は、 $0.2 \text{ モル／kg} \leq [\text{Metal}] \leq 2.0 \text{ モル／kg}$ が好ましい。金属イオン濃度が 0.2 モル／kg 以上であれば、十分な濃度の銀溶液となり所望の駆動速度を得ることができ、 2 モル／kg 以下であれば析出を防止し、低温保存時での電解質液の安定性が向上する。

[0066] [ハロゲンイオン、金属イオン濃度比]

本発明の表示素子においては、電解質に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を $[X]$ (モル／kg) とし、前記電解質に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を $[\text{Metal}]$ (モル／kg) としたとき、下式(1)で規定する条件を満たすことが好ましい。

[0067] 式(1) : $0 \leq [X] / [\text{Metal}] \leq 0.1$

本発明でいうハロゲン原子とは、ヨウ素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子のことをいう。 $[X] / [\text{Metal}]$ が 0.1 よりも大きい場合は、金属の酸化還元反応時に、 $X \rightarrow X_2$ が生じ、 X_2 は析出した金属と容易にクロス酸化して析出した金属を溶解させ、メモリー性を低下させる要因の1つになるので、ハロゲン原子のモル濃度は金属銀のモル濃度に対してできるだけ低い方が好ましい。本発明においては、 $0 \leq [X] / [\text{Metal}] \leq 0.001$ がより好ましい。ハロゲンイオンを添加する場合、ハロゲン種に

ついては、メモリー性向上の観点から、各ハロゲン種モル濃度総和が $[I] < [Br] < [Cl] < [F]$ であることが好ましい。

[0068] 〔金属塩溶剤化合物〕

本発明においては金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進するために、銀塩溶剤を用いることができる。銀塩溶剤とは、電解質中で銀を可溶化できる化合物であればいかなる化合物であってもよい。例えば、銀と配位結合を生じさせたり、銀と弱い供給結合を生じさせるような、銀と相互作用を示す化学構造種を含む化合物等と共存させて、銀または銀を含む化合物を可溶化物に変換する手段を用いるのが一般的である。前記化学種として、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシル基、イミノ基等が知られているが、本発明においては、チオエーテル基を含有する化合物及びメルカプトアゾール類は、銀溶剤として有用に作用しかつ、共存化合物への影響が少なく溶媒への溶解度が高い特徴がある。

[0069] 特に下記一般式（G1）または一般式（G2）で表される化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0070] 〔一般式（G1）または一般式（G2）で表される化合物〕

一般式（G1）： $R_{g11}-S-R_{g12}$

〔式中 R_{g11} 、 R_{g12} は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。また、これらの炭化水素基では、1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含んでも良く、 R_{g11} と R_{g12} が互いに連結し、環状構造を取っても良い。〕

[0071] [化9]

一般式(G2)



[0072] 〔式中、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒

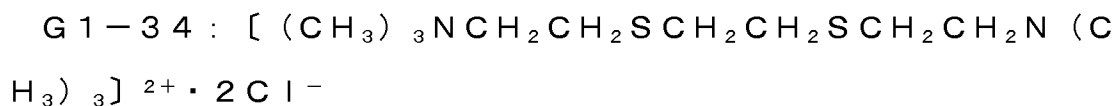
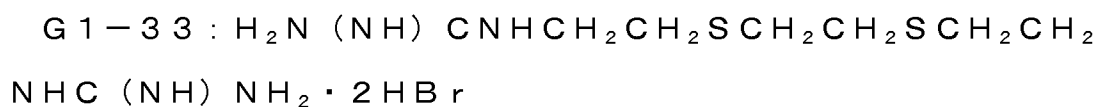
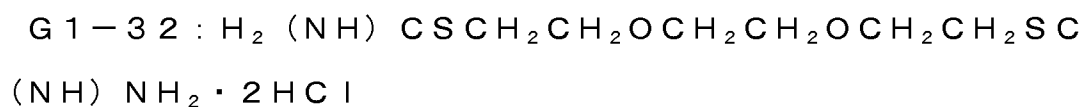
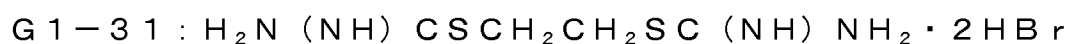
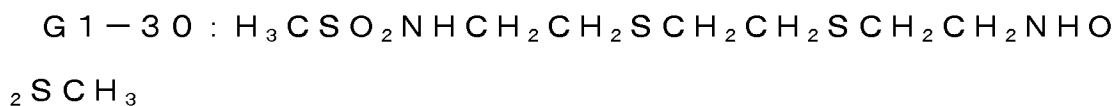
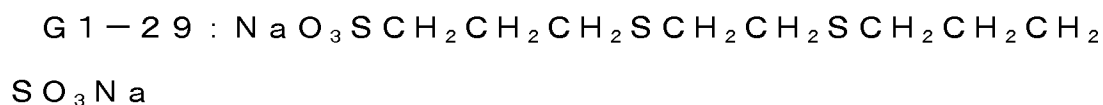
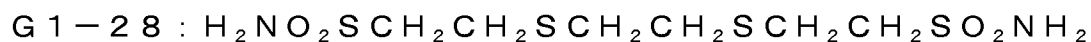
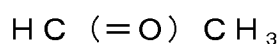
素複素環を構成するのに必要な原子群を表す。nは0～5の整数を表し、 $R_{g_{21}}$ は置換基を表し、nが2以上の場合、それぞれの $R_{g_{21}}$ は同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して縮合環を形成してもよい。]

前記一般式（G1）において、 $R_{g_{11}}$ 、 $R_{g_{12}}$ は各々置換または無置換の炭化水素基を表し、これらには芳香族の直鎖基または分岐基が含まれる。また、これらの炭化水素基では、1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子を含んでも良く、 $R_{g_{11}}$ と $R_{g_{12}}$ が互いに連結し、環状構造を取っても良い。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。

[0073] 炭化水素基に置換可能な基としては、例えば、アミノ基、グアニジノ基、4級アンモニウム基、ヒドロキシル基、ハロゲン化合物、カルボン酸基、カルボキシレート基、アミド基、スルフィン酸基、スルホン酸基、スルフェート基、ホスホン酸基、ホスフェート基、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

[0074] 以下、本発明に係る一般式（G1）で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

[0075] G1-1 : $CH_3SCH_2CH_2OH$
 G1-2 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$
 G1-3 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$
 G1-4 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$
 G1-5 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$
 G1-6 : $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
 G1-7 : $H_3CSCH_2CH_2COOH$
 G1-8 : $HOOCCH_2SCH_2COOH$
 G1-9 : $HOOCCH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$
 G1-10 : $HOOCCH_2SCH_2CH_2SCH_2COOH$

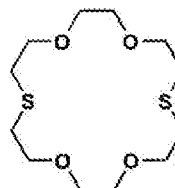


[0076] [化10]

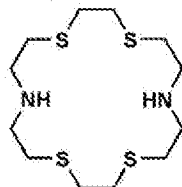
G1-35



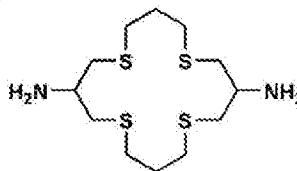
G1-36



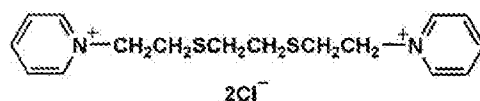
G1-37



G1-38



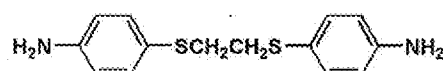
G1-39



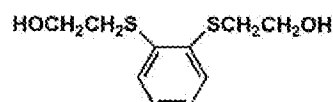
G1-40



G1-41

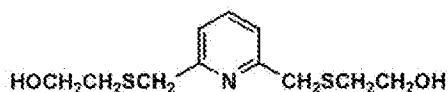


G1-42

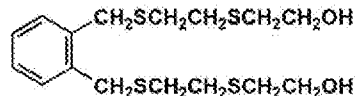


[0077] [化11]

G1-43



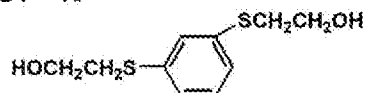
G1-44



G1-45



G1-46



G1-47



[0078] 上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果をいかに発揮できる観点から、特に例示化合物 G 1 - 3 が好ましい。

[0079] 次いで、本発明に係る一般式 (G 2) で表される化合物について説明する。

[0080] 前記一般式 (G 2) において、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zはイミダゾール環類を除く含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R_{g21}は置換基を表し、nが2以上の場合、それぞれのR_{g21}は同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して縮合環を形成してもよい。

[0081] 一般式 (G 2) のMで表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag等が挙げられ、4級アンモニウムとしては、例えば、NH₄、N(CH₃)₄、N(C₄H₉)₄、N(CH₃)₃C₁₂H₂₅、N(CH₃)₃C₁₆H₃₃、N(CH₃)₃CH₂C₆H₅等が挙げられる。

[0082] 一般式 (G 2) のZを構成成分とする含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

- [0083] 一般式 (G 2) の R_{g21} で表される置換基としては、特に制限は無いが、例えば下記の様な置換基が挙げられる。
- [0084] 水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル等）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル等）、アルキルカルボンアミド基（例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチロイルアミノ等）、アリールカルボンアミド基（例えば、ベンゾイルアミノ等）、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等）、アリールスルホンアミド基（例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等）、アルコキシ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等）、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ピペリジルカルバモイル、モルホルルカルバモイル等）、アリールカルバモイル基（例えば、フェニルカルバモイル、メチルフェニルカルバモイル、エチルフェニルカルバモイル、ベンジルフェニルカルバモイル等）、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル、ピペリジルスルファモイル、モルホルルスルファモイル等）、アリールスルファモイル基（例えば、フェニルスルファモイル、メチルフェニルスルファモイル、エチルフェニルスルファモイル、ベンジルフェニルスルファモイル等）、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、*p*-トルエンスルホニル

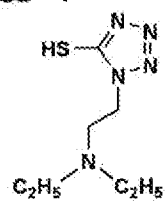
等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル等)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル等)、アリールカルボニル基(例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ等)、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、ヒドロキシ基または複素環基(例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環基等)を挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有するものを含む。

[0085] 次に、一般式(G2)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

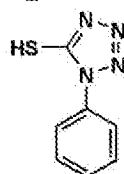
[0086]

[化12]

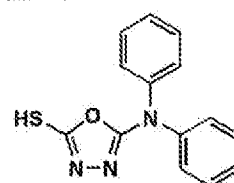
G2-1



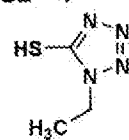
G2-2



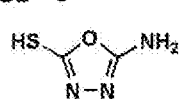
G2-3



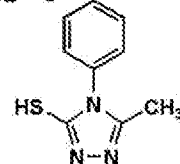
G2-4



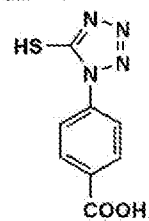
G2-5



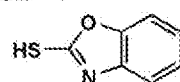
G2-6



G2-7



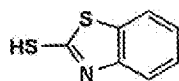
G2-8



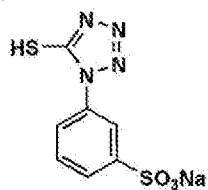
[0087]

[化13]

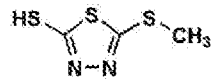
G2-9



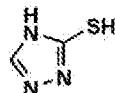
G2-10



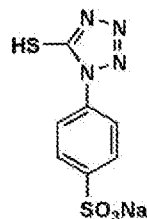
G2-11



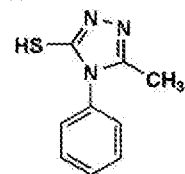
G2-12



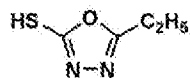
G2-13



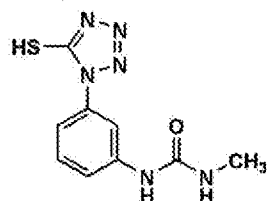
G2-14



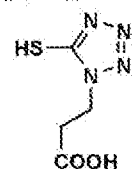
G2-15



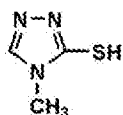
G2-16



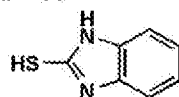
G2-17



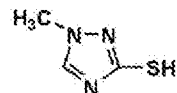
G2-18



G2-19



G2-20



[0088] 上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果をいかに発揮できる観点から、特に例示化合物G2-12、G2-18が好ましい。

[0089] [エレクトロクロミック化合物]

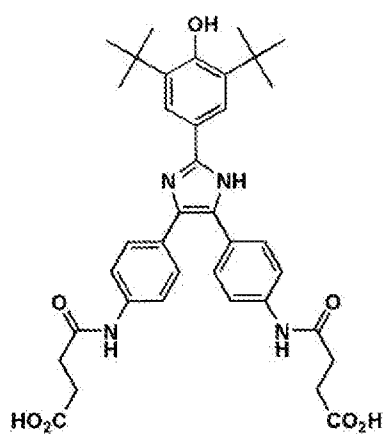
本発明の表示素子においては、本発明に係るエレクトロクロミック化合物が、電極表面へ化学結合を介して固定化できることが好ましい。本発明に係る反応性基としては、 $-COOH$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ 及び $-Si(OR)_3$ (Rは、アルキル基を表す) が好ましい。

[0090] 以下に、エレクトロクロミック化合物の具体的化合物例を示すが、本発明はこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

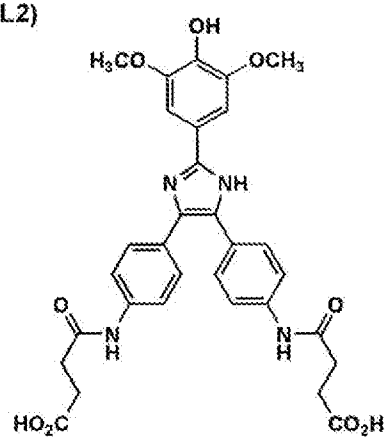
[0091]

[化14]

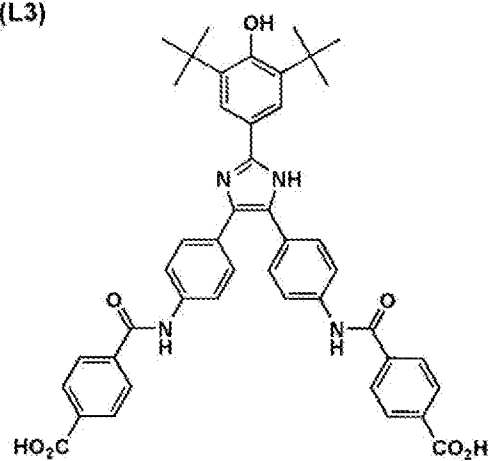
(L1)



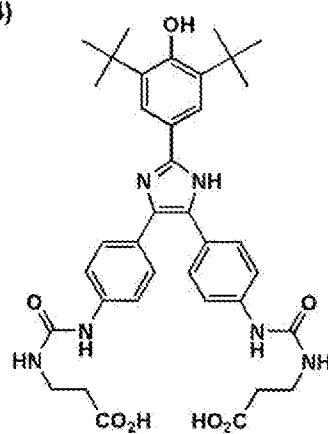
(L2)



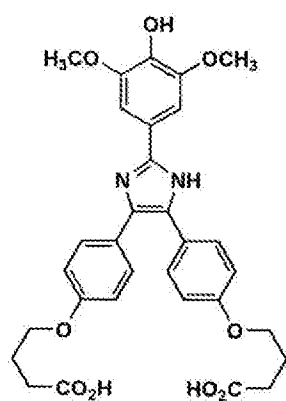
(L3)



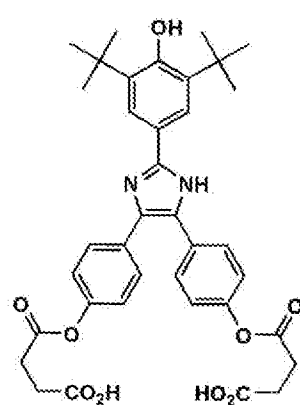
(L4)



(L5)



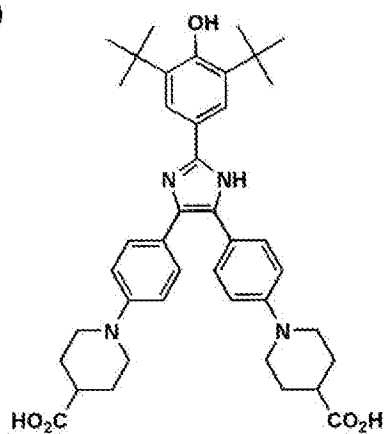
(L6)



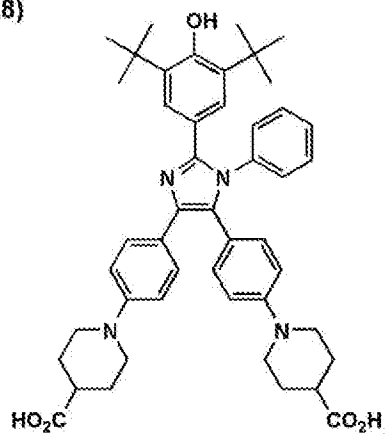
[0092]

[化15]

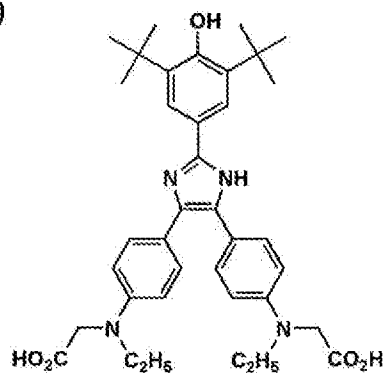
(L7)



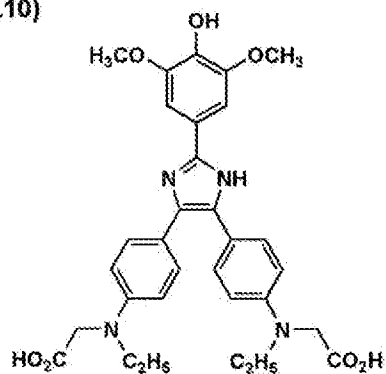
(L8)



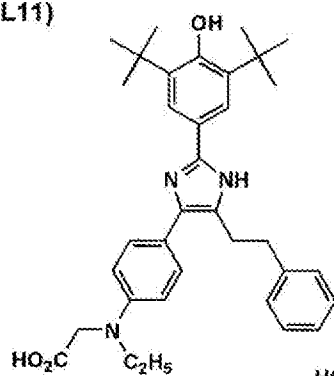
(L9)



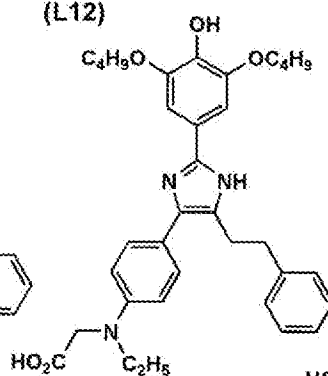
(L10)



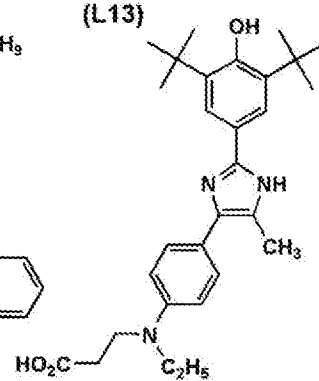
(L11)



(L12)

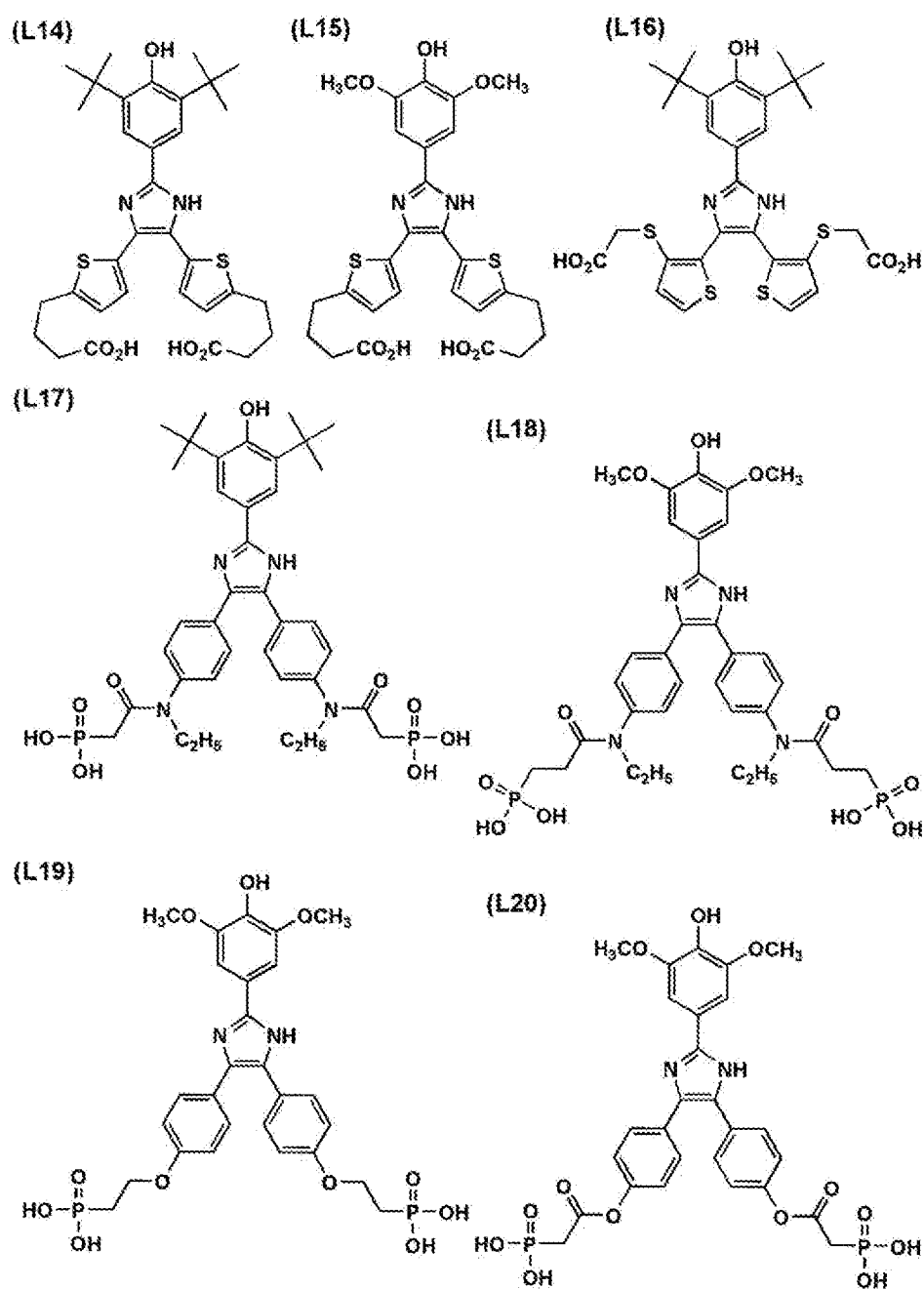


(L13)



[0093]

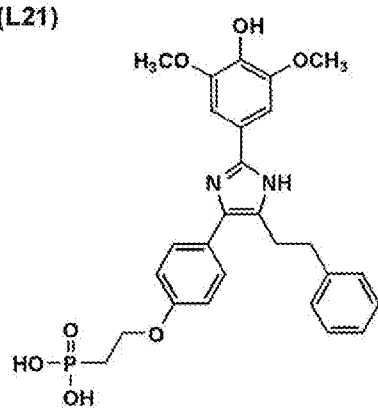
[化16]



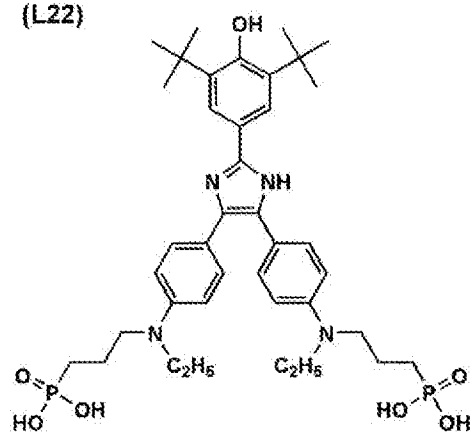
[0094]

[化17]

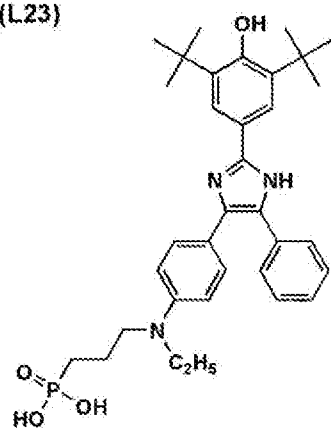
(L21)



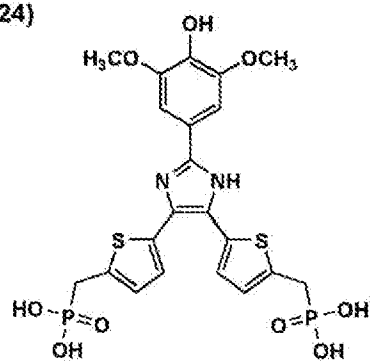
(L22)



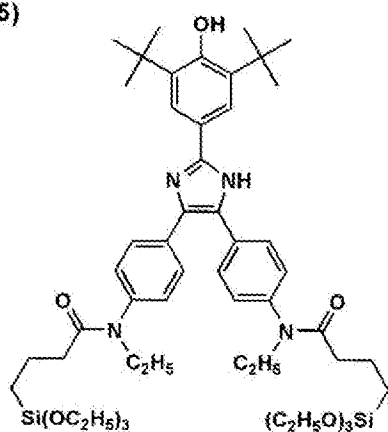
(L23)



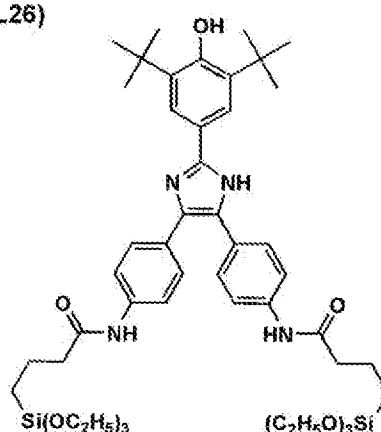
(L24)



(L25)



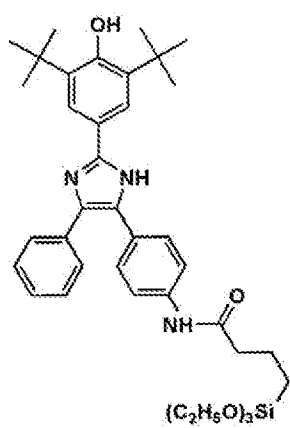
(L26)



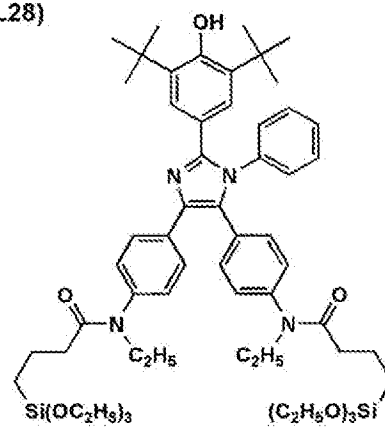
[0095]

[化18]

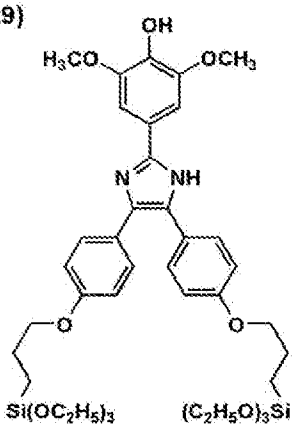
(L27)



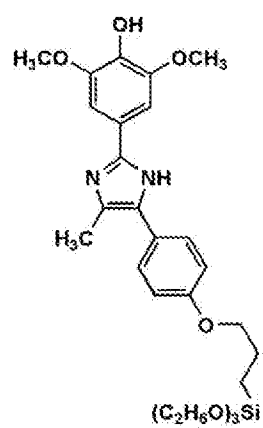
(L28)



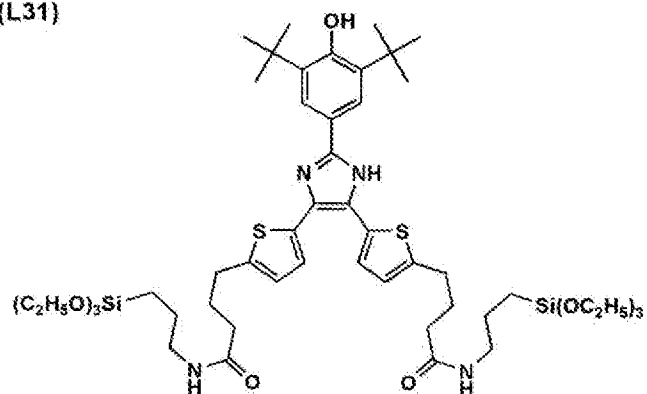
(L29)



(L30)



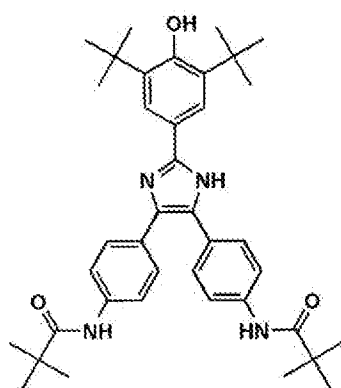
(L31)



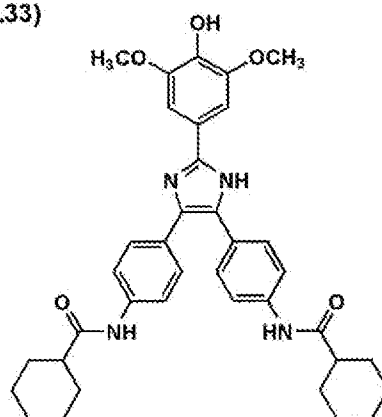
[0096]

[化19]

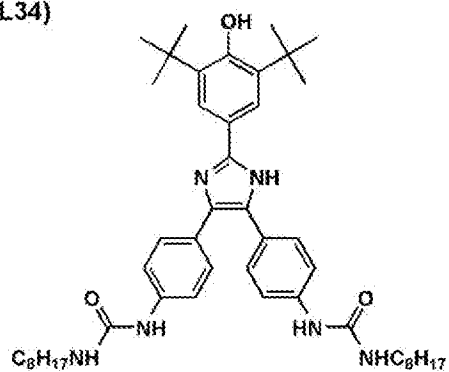
(L32)



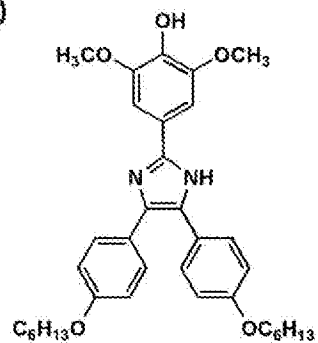
(L33)



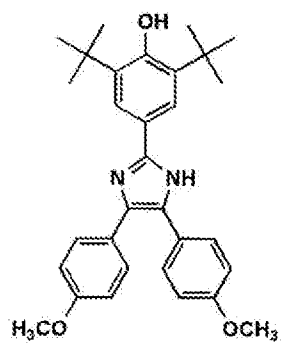
(L34)



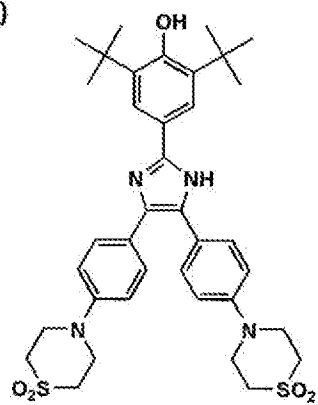
(L35)



(L36)



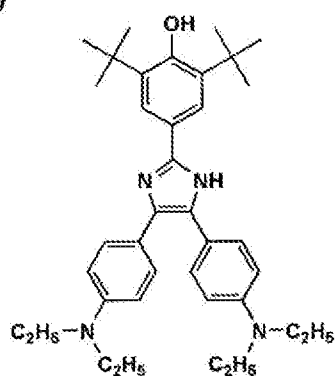
(L37)



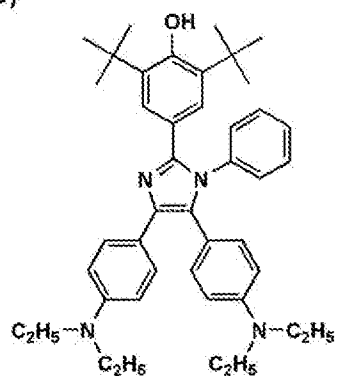
[0097]

[化20]

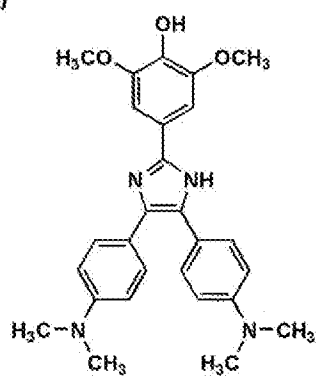
(L38)



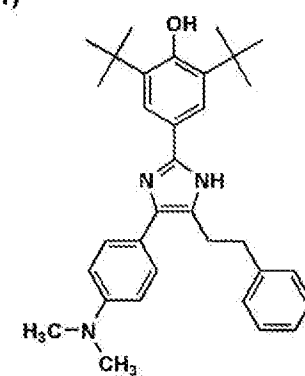
(L39)



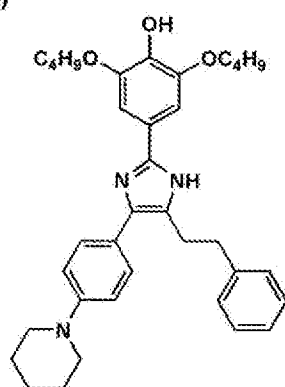
(L40)



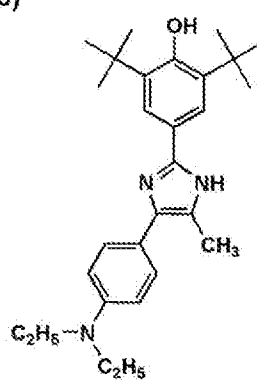
(L41)



(L42)



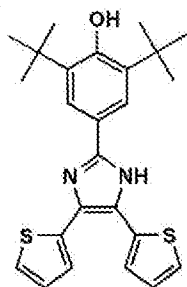
(L43)



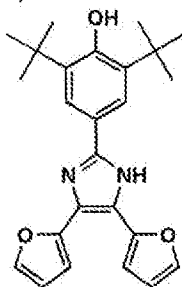
[0098]

[化21]

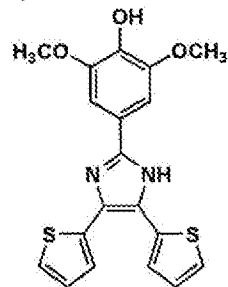
(L44)



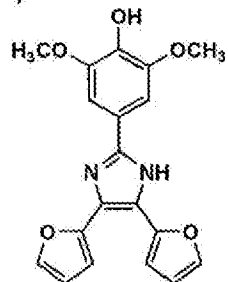
(L45)



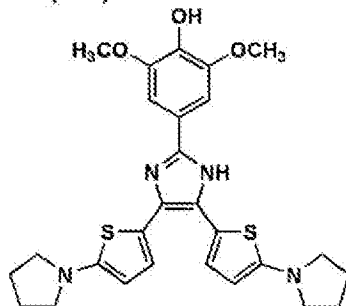
(L46)



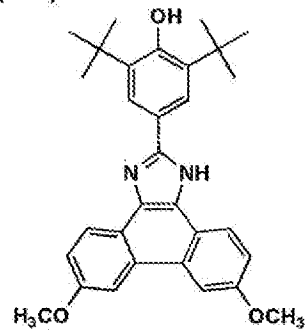
(L47)



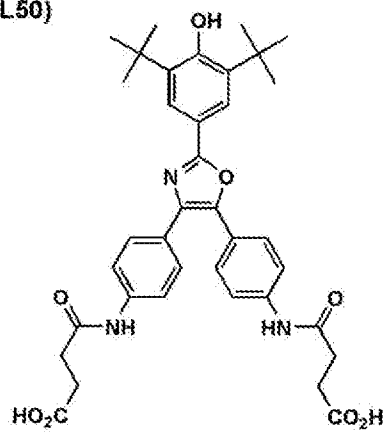
(L48)



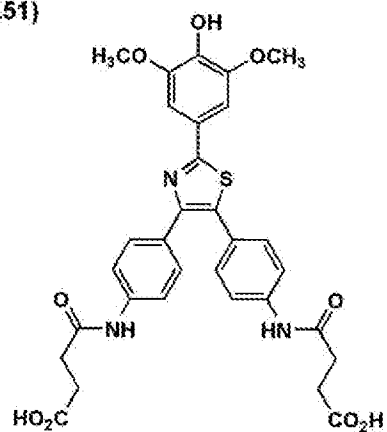
(L49)



(L50)



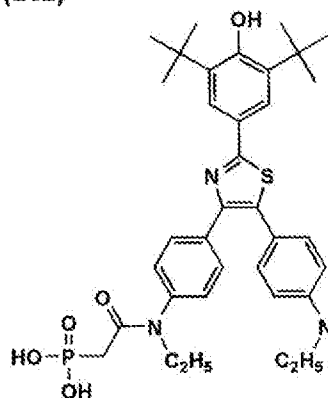
(L51)



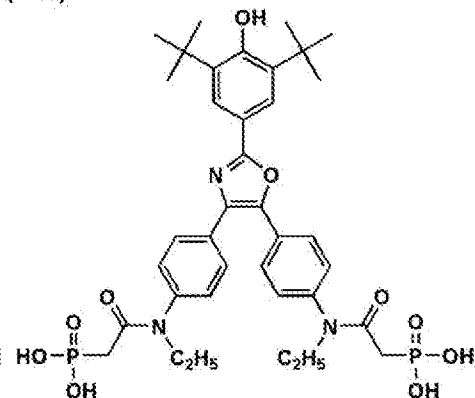
[0099]

[化22]

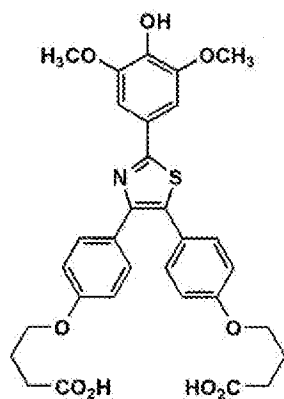
(L52)



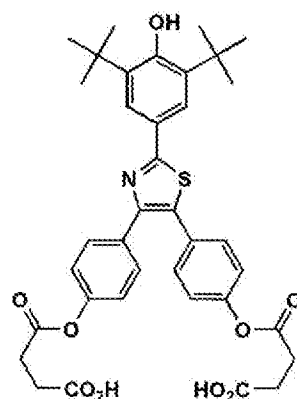
(L53)



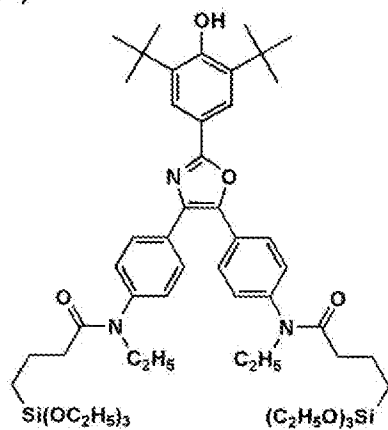
(L54)



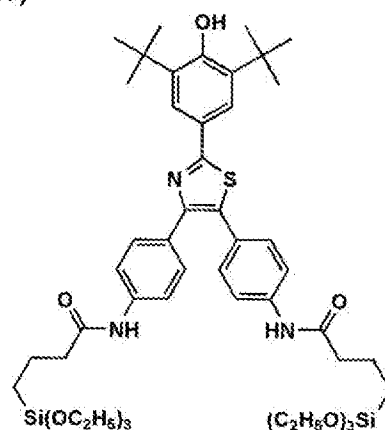
(L55)



(L56)



(L57)



[0100] [支持電解質]

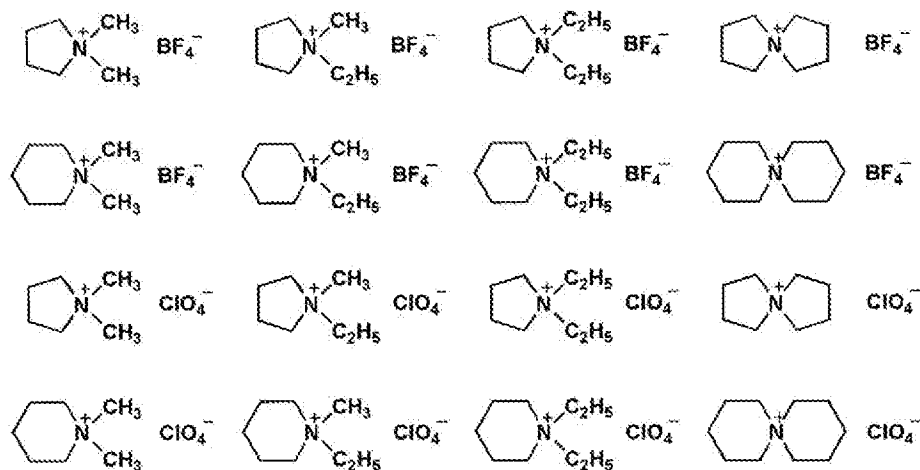
本発明に係る電解質層組成物において用いることができる支持電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。

[0101] 塩類としては、特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩；4級アンモニウム塩；環状4級アンモニウム塩；4級ホスホニウム塩などが使用できる。

[0102] 塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するLi塩、Na塩、あるいはK塩が挙げられる。

[0103] また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、
 更には、下記塩類等が挙げられる。

[0104] [化23]



[0105] また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}$

$\text{F}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に用いることができる。

[0106] 本発明に係る支持電解質としては、4級アンモニウム塩が好ましく、特に4級スピロアンモニウム塩が好ましい。電解質塩の使用量は任意であるが、一般的には、電解質塩は溶媒中に上限としては20モル/L以下、好ましくは10モル/L以下、さらに好ましくは5モル/L以下存在していることが望ましく、下限としては通常0.01モル/L以上、好ましくは0.05モル/L以上、さらに好ましくは0.1モル/L以上存在していることが望ましい。

[0107] 〔白色散乱物〕

本発明においては、表示コントラスト及び白表示反射率をより高める観点から、白色散乱物を含有することが好ましく、多孔質白色散乱層を形成させて存在させてもよい。

[0108] 本発明に適用可能な多孔質白色散乱層は、電解質溶媒に実質的に溶解しない水系高分子と白色顔料との水混和物を塗布乾燥して形成することができる。

[0109] 本発明でいう電解質溶媒に実質的に溶解しないとは、 -20°C から 120°C の温度において、電解質溶媒1kgあたりの溶解量が0g以上、10g以下である状態と定義し、質量測定法、液体クロマトグラムやガスクロマトグラムによる成分定量法等の公知の方法により溶解量を求めることができる。

[0110] 本発明において、電解質溶媒に実質的に溶解しない水系高分子としては、水溶性高分子、水系溶媒に分散した高分子を挙げることができる。

[0111] 水溶性化合物としては、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン、カラギーナン等の多糖類のような天然化合物や、ポリビニルアルコール、ポリエチレン

グリコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体やそれらの誘導体等の合成高分子化合物が挙げられる。ゼラチン誘導体としては、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体としては、末端アルキル基変性ポリビニルアルコール、末端メルカプト基変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。更に、リサーチ・ディスクロージャー及び特開昭64-13546号の(71)頁～(75)頁に記載されたもの、また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち $-COOM$ または $-SO_3M$ (M は水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマー(例えば、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリル酸カリウム等)との共重合体も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

[0112] 本発明においては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン系化合物を好ましく用いることができる。

[0113] 水系溶媒に分散した高分子としては、天然ゴムラテックス、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、イソpreneゴム等のラテックス類、ポリイソシアネート系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、ポリウレタン系、尿素系、フェノール系、ホルムアルデヒド系、エポキシポリアミド系、メラミン系、アルキド系樹脂、ビニル系樹脂等を水系溶媒に分散した熱硬化性樹脂を挙げることができる。これらの高分子のうち、特開平10-76621号に記載の水系ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

[0114] 本発明に係る水系高分子の平均分子量は、重量平均で10,000～2,000,000の範囲が好ましく、より好ましくは30,000～500,000の範囲である。

[0115] 本発明で適用可能な白色顔料としては、例えば、二酸化チタン(アナター

ぜ型あるいはルチル型)、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラス、有機化合物としてポリエチレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂などが単体または複合混合で、または粒子中に屈折率を変化させるボイドを有する状態で使用されてもよい。

[0116] 本発明では、上記白色粒子の中でも、二酸化チタンが好ましく用いられ、特に無機酸化物 (Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 SiO_2 等) で表面処理した二酸化チタン、これらの表面処理に加えてトリメチロールエタン、トリエタノールアミン酢酸塩、トリメチルシクロシラン等の有機物処理を施した二酸化チタンがより好ましく用いられる。

[0117] これらの白色粒子のうち、高温時の着色防止、屈折率に起因する素子の反射率の観点から、酸化チタンまたは酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

[0118] 本発明において、水系化合物と白色顔料との水混和物は、公知の分散方法に従って白色顔料が水中分散された形態が好ましい。水系化合物／白色顔料の混合比は、容積比で1～0.01が好ましく、より好ましくは、0.3～0.05の範囲である。

[0119] 多孔質白色散乱層の膜厚は、5～50 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは10～30 μm の範囲である。

[0120] アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の水との溶解性が高い化合物が好ましく用いられ、水／アルコール系溶剤との混合比は、質量比で0.5～20の範囲が好ましく、より好ましくは2～10の範囲である。

[0121] [固体電解質、ゲル電解質]

本発明に係る電解質は、溶媒やイオン性液体から成る溶液状の電解質以外にも、実質的に溶媒を含まない固体電解質や高分子化合物を含有した高粘度

な電解質やゲル状の電解質（以下、ゲル電解質）を用いることができる。

[0122] 本発明に適用可能な固体電解質、ゲル電解質としては、例えば、特開 2002-341387 号公報に記載の固体電解質、特開 2002-341387 号公報に記載のポリマー固体電解質、特開 2004-20928 号公報に記載の高分子固体電解質、特開 2004-191945 号公報に記載の高分子固体電解質、特開 2005-338204 号公報に記載の固体高分子電解質、特開 2006-323022 号公報に記載の高分子固体電解質、特開 2007-141658 号公報に記載の固体電解質、特開 2007-163865 号公報に記載の固体電解質、ゲル電解質等を挙げることができる。

[0123] 〔電解質添加の増粘剤〕

本発明の表示素子においては、電解質に増粘剤を使用することができ、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（アルキレングリコール）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類、疎水性透明バインダとして、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げられる。

[0124] これらの増粘剤は 2 種以上を併用して用いてもよい。また、特開昭 64-13546 号公報の 71～75 頁に記載の化合物を挙げることができる。これらの中で好ましく用いられる化合物は、各種添加剤との相溶性と白色粒子

の分散安定性向上の観点から、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ヒドロキシプロピルセルロース類、ポリアルキレングリコール類である。

[0125] 本発明の表示素子において、増粘剤として好ましいのは、平均重合度100～500のポリエチレングリコールであり、電解質層の有機溶媒に対して質量比で5～20%の範囲で添加するのが好ましい。

[0126] 〔基板〕

本発明で用いることのできる基板としては、透明基板であることが好ましく、このような透明基板としては、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート等）、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、ポリアセタール樹脂、フッ素樹脂、セルロース誘導体、ポリオレフィンなどの高分子のフィルムや板状基板、ガラス基板などが好ましく用いられる。本発明に用いられる透明な基板とは、可視光に対する透過率が少なくとも50%以上の基板をいう。

[0127] また、対向基板としては、例えば、金属基板、セラミック基板等の無機基板など不透明な基板を用いることもできる。

[0128] 〔電極〕

（表示側透明電極）

対向電極のうち、表示側には位置する電極としては、透明電極であることが好ましい。

[0129] 透明電極としては、透明で電気を通じるものであれば特に制限はない。例えば、Indium Tin Oxide（ITO：インジウム錫酸化物）、Indium Zinc Oxide（IZO：インジウム亜鉛酸化物）、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素、アルミニウム、シリコン、アモルファスシリコン、BSO（Bismuth Silicon Oxide）等が

挙げられる。

[0130] また、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリセレノフェニレン等、およびそれらの修飾化合物を単独あるいは混合して用いることができる。

[0131] 表示側には位置する電極としては、Indium Tin Oxide (ITO: インジウム錫酸化物)、Indium Zinc Oxide (IZO: インジウム亜鉛酸化物)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の、透明導電性酸化物からなる電極であることが好ましい。

[0132] 表面抵抗値としては、 $100\ \Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10\ \Omega/\square$ 以下がより好ましい。

[0133] 透明電極の厚さは特に制限はないが、 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ であるのが一般的である。

[0134] (透明多孔質電極)

透明電極の一つの態様として、上記透明電極上にナノ多孔質化構造を有するナノ多孔質電極を設けることができる。このナノ多孔質電極は、表示素子を形成した際に実質的に透明で、エレクトロクロミック色素等の電気活性物質を担持することができる。

[0135] 本発明でいうナノ多孔質化構造とは、層中にナノメートルサイズの孔が無数に存在し、ナノ多孔質化構造内を電解質中に含まれるイオン種が移動可能な状態のことを言う。

[0136] このようなナノ多孔質電極の形成方法としては、ナノ多孔質電極を構成する微粒子を含んだ分散物をインクジェット法、スクリーン印刷法、ブレード塗布法などで層状に形成した後に、所定の温度で加熱、乾燥、焼成することによって多孔質化する方法や、スパッタ法、CVD法、大気圧プラズマ法などで電極層を構成した後に、陽極酸化、光電気化学エッチングすることによってナノ多孔質化する方法などが挙げられる。また、Zorgel法や、Adv. Mater. 2006, 18, 2980-2983に記載された方法でも、

形成することができる。

[0137] ナノ多孔質電極を構成する微粒子の主成分は、Cu、Al、Pt、Ag、Pd、Au等の金属やITO、SnO₂、TiO₂、ZnO等の金属酸化物やカーボンナノチューブ、グラッシーカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、窒素含有カーボン等の炭素電極から選択することができ、好ましくは、ITO、SnO₂、TiO₂、ZnO等の金属酸化物から選択されることである。

[0138] ナノ多孔質電極が透明性を有するためには、平均粒子径が5 nm～10 μm程度の微粒子を用いることが好ましい。微粒子の形状は不定形、針状、球形など任意の形状のものを用いることができる。

[0139] ナノ多孔質電極の膜厚は、0.1～10 μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.25～5 μmの範囲である。

[0140] (多孔質カーボン電極)

本発明においては、多孔質カーボン電極を用いることもできる。吸着担持可能な多孔質炭素電極としては、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体や、ホウ素、窒素、りん等を炭素にドーピングして焼成した炭素化合物、等が挙げられる。炭素粒子の形状としては、メソフェーズ小球体、繊維状黒鉛が挙げられる。メソフェーズ小球体はコールタールピッチなどを350～500℃で焼成することで得られ、これら小球体をさらに分級して高温焼成で黒鉛化すると良好な多孔質炭素電極が得られる。また、ピッチ系、PAN系、および気相成長繊維から、繊維状黒鉛を得ることができる。

[0141] (グリッド電極：補助電極)

本発明に係る対向電極のうち少なくとも一方の電極に、補助電極を付帯させることができる。

[0142] 補助電極は、主となる電極部より電気抵抗が低い材料を用いることが好ましい。例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマスなどの金属およびそれらの合金等を好ましく用いることができる。

- [0143] 補助電極は、主となる電極部と基板との間と、主となる電極部の基板と反対側の表面とのいずれに設置することもできる。いずれにしても、補助電極が主となる電極部と電氣的に接続していればよい。
- [0144] 補助電極の配置パターンには、特に制限はない。直線状、メッシュ状、円形など、求められる性能に応じて適宜形成することが可能である。主となる電極部が複数の部分に分割されている場合には、分割された電極部同士を接続する形で設けてもよい。ただし、主となる電極部が表示側の基板に設けられた透明電極の場合、補助電極は、表示素子の視認性を阻害しない形状と頻度で設けることが求められる。
- [0145] 補助電極を形成する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、フォトリソグラフィ法でパターニングする方法、印刷法やインクジェット法、電解メッキや無電解メッキ、銀塩感光材料を用いて露光、現像処理してパターン形成する方法でも良い。
- [0146] 補助電極パターンのライン幅やライン間隔は、任意の値で構わないが、導電性を高くするためにはライン幅を太くする必要がある。一方、透明電極に補助電極を付帯させる場合には、視認性の観点から、表示素子観察側から見た補助電極の面積被覆率は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。
- [0147] このように透過率と導電性の点から、補助電極のライン幅は1 μm 以上、100 μm 以下が好ましく、ライン間隔は50 μm から1000 μm が好ましい。
- [0148] (電極の形成方法)
- 透明電極、金属補助電極を形成するには、公知の方法を用いることができる。例えば、基板上にスパッタリング法等でマスク蒸着する方法や、全面形成した後に、フォトリソグラフィ法でパターニングする方法等が挙げられる。
- [0149] また、電解メッキや無電解メッキ、印刷法や、インクジェット法によっても電極形成が可能である。

[0150] インクジェット方式を用いて基板上にモノマー重合能を有する触媒層を含む電極パターンを形成した後に、該触媒により重合されて重合後に導電性高分子層になりうるモノマー成分を付与して、モノマー成分を重合し、さらに、該導電性高分子層の上に銀等の金属メッキを行うことにより金属電極パターンを形成することもでき、フォトレジストやマスクパターンを使用することがないので、工程を大幅に簡略化できる。

[0151] 電極材料を塗布方式で形成する場合には、例えば、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の公知の方法を用いることができる。

[0152] インクジェット方式の中でも、下記の静電インクジェット方式は高粘度の液体を高精度に連続的に印字することが可能であり、本発明に係る透明電極や金属補助電極の形成に好ましく用いられる。インクの粘度は、好ましくは $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、更に好ましくは $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上である。

[0153] 〈静電インクジェット方式〉

本発明の表示素子においては、複合電極の透明電極及び金属補助電極の少なくとも一方が、帯電した液体を吐出する内部直径が $30 \mu\text{m}$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内に溶液を供給する供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備えた液体吐出装置を用いて形成されることが好ましい態様の1つである。さらにノズル内の溶液がノズル先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する凸状メニスカス形成手段を設けた吐出装置を用いて形成されることが好ましい。

[0154] また、凸状メニスカス形成手段を駆動する駆動電圧の印加及び吐出電圧印加手段による吐出電圧の印加を制御する動作制御手段を備え、この動作制御手段は、前記吐出電圧印加手段による吐出電圧の印加を行わせつつ液滴の吐出に際して、凸状メニスカス形成手段の駆動電圧の印加を行わせる第一の吐出制御部を有する液体吐出装置を用いることも好ましい。

[0155] また、凸状メニスカス形成手段の駆動及び吐出電圧印加手段による電圧印加を制御する動作制御手段を備え、この動作制御手段は、前記凸状メニスカ

ス形成手段による溶液の盛り上げ動作と前記吐出電圧の印加とを同期させて行う第二の吐出制御部を有することを特徴とする液体吐出装置を用いること、前記動作制御手段は、前記溶液の盛り上げ動作及び吐出電圧の印加の後に前記ノズル先端部の液面を内側に引き込ませる動作制御を行う液面安定化制御部を有する液体吐出装置を用いることも好ましい形態である。

[0156] この様な静電インクジェットを用いて電極パターンを作製することにより、オンデマンド性に優れ、廃棄材料が少なく、寸法精度に優れた電極を得ることができ有利である。

[0157] [電子絶縁層]

本発明の表示素子においては、電気絶縁層を設けることができる。

[0158] 本発明に適用可能な電子絶縁層は、イオン電導性、電子絶縁性を合わせて有する層であればよく、例えば、極性基を有する高分子や塩をフィルム状にした固体電解質膜、電子絶縁性の高い多孔質膜とその空隙に電解質を担持する擬固体電解質膜、空隙を有する高分子多孔質膜、含ケイ素化合物の様な比誘電率が低い無機材料の多孔質体、等が挙げられる。

[0159] 多孔質膜の形成方法としては、焼結法（融着法）（高分子微粒子や無機粒子をバインダ等を添加して部分的に融着させ粒子間に生じた孔を利用する）、抽出法（溶剤に可溶な有機物又は無機物類と溶剤に溶解しないバインダ等で構成層を形成した後に、溶剤で有機物又は無機物類を溶解させ細孔を得る）、高分子重合体等を加熱や脱気するなどして発泡させる発泡法、良溶媒と貧溶媒を操作して高分子類の混合物を相分離させる相転換法、各種放射線を輻射して細孔を形成させる放射線照射法等の公知の形成方法を用いることができる。具体的には、特開平 10-30181 号、特開 2003-107626 号、特公平 7-95403 号、特許第 2635715 号、同第 2849523 号、同第 2987474 号、同第 3066426 号、同第 3464513 号、同第 3483644 号、同第 3535942 号、同第 3062203 号等に記載の電子絶縁層を挙げることができる。

[0160] [表示素子のその他の構成要素]

本発明の表示素子には、必要に応じて、シール剤、柱状構造物、スペーサー粒子を用いることができる。

[0161] シール剤は外に漏れないように封入するためのものであり封止剤とも呼ばれ、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、エンチオール系樹脂、シリコン系樹脂、変性ポリマー樹脂等の、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型、嫌気硬化型等の硬化タイプを用いることができる。

[0162] 柱状構造物は、基板間の強い自己保持性（強度）を付与し、例えば、格子配列等の所定のパターンに一定の間隔で配列された、円柱状体、四角柱状体、楕円柱状体、台形柱状体等の柱状構造物を挙げることができる。また、所定間隔で配置されたストライプ状のものでもよい。この柱状構造物はランダムな配列ではなく、等間隔な配列、間隔が徐々に変化する配列、所定の配置パターンが一定の周期で繰り返される配列等、基板の間隔を適切に保持でき、且つ、画像表示を妨げないように考慮された配列であることが好ましい。柱状構造物は表示素子の表示領域に占める面積の割合が1～40%であれば、表示素子として実用上十分な強度が得られる。

[0163] 一对の基板間には、該基板間のギャップを均一に保持するためのスペーサーが設けられていてもよい。このスペーサーとしては、樹脂製または無機酸化物製の球体を例示できる。また、表面に熱可塑性の樹脂がコーティングしてある固着スペーサーも好適に用いられる。基板間のギャップを均一に保持するために柱状構造物のみを設けてもよいが、スペーサー及び柱状構造物をいずれも設けてもよいし、柱状構造物に代えて、スペーサーのみをスペース保持部材として使用してもよい。スペーサーの直径は柱状構造物を形成する場合はその高さ以下、好ましくは当該高さに等しい。柱状構造物を形成しない場合はスペーサーの直径がセルギャップの厚さに相当する。

[0164] 〔表示素子駆動方法〕

本発明の表示素子の駆動操作は、単純マトリックス駆動であっても、アクティブマトリックス駆動であってもよい。本発明でいう単純マトリックス駆動

とは、複数の正極を含む正極ラインと複数の負極を含む負極ラインとが対向する形で互いのラインが垂直方向に交差した回路に、順次電流を印加する駆動方法のことを言う。単純マトリックス駆動を用いることにより、回路構成や駆動 IC を簡略化でき安価に製造できるメリットがある。アクティブマトリックス駆動は、走査線、データライン、電流供給ラインが基盤目状に形成され、各基盤目に設けられた TFT 回路により駆動させる方式である。画素毎にスイッチングが行えるので、階調やメモリー機能などのメリットがあり、例えば、特開 2004-29327 号の図 5 に記載されている回路を用いることができる。

[0165] [商品適用]

本発明の表示素子は、電子書籍分野、ID カード関連分野、公共関連分野、交通関連分野、放送関連分野、決済関連分野、流通物流関連分野等の用いることができる。具体的には、ドア用のキー、学生証、社員証、各種会員カード、コンビニストア用カード、デパート用カード、自動販売機用カード、ガソリンステーション用カード、地下鉄や鉄道用のカード、バスカード、キャッシュカード、クレジットカード、ハイウェイカード、運転免許証、病院の診察カード、電子カルテ、健康保険証、住民基本台帳、パスポート、電子ブック等が挙げられる。

実施例

[0166] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0167] 実施例 1

《表示素子の作製》

[電解液の作製]

(電解液 1 の調製)

γ-ブチロラクトン 2.5 g 中に、p-トルエンスルホン酸銀 0.1 g と化合物 (G1-3) 0.2 g とトシル酸スピロー (1, 1')-ビピロリ

ジニウム 0.025 g 溶解させて、電解液 1 を得た。

[0168] 〔電極の作製〕

 （電極 1 の作製）

厚さ 1.5 mm で 2 cm × 4 cm のガラス基板上に、ピッチ 145 μm、電極幅 130 μm の ITO (Indium Tin Oxide、インジウム錫酸化物) 膜を公知の方法に従って形成して、透明電極（電極 1）を得た。

[0169] （電極 2 の作製）

電極 1 上に、ITO インク X-490CN27（住友金属鉱山、平均粒子径：20 nm）に酸化亜鉛粒子（20 nm：和光純薬製）を ITO 粒子に対し 15 質量% になるように混合、攪拌し混合液をスピンコート法により塗布した。180℃ 焼成を行い乾燥後、希硝酸（比重 1.38 の硝酸を 10 倍に希釈したもの）中に浸漬したのち、洗浄、乾燥し厚さ 0.4 μm の電極 2 を得た。

[0170] （電極 3 の作製）

電極 2 を用いて、特開 2008-111941 号公報段落 [0053] に記載の手法で電極 3 を得た。

[0171] （電極 4 の作製）

乾燥トルエン中に電極 2 と 3-アミノプロピルトリエトキシシランを加え、室温で 12 時間攪拌した。次に、トルエン中でフェロセンカルボン酸、1-エチルー 3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを室温で 24 時間攪拌させ、フェロセニル基がアミド結合を介して固定化された電極 4 を得た。

[0172] （電極 5 の作製）

乾燥トルエン中に電極 2 と化合物（P-5）を加え、24 時間室温で攪拌した。その後基板を乾燥し、メタノールで洗浄して P-5 がシラノール結合を介して固定化された電極 5 を得た。

[0173] （電極 6 の作製）

I T O インク X-490CN27（住友金属鉱山、平均粒子径：20 nm）にジョンクリルエマルジョンPDX7696（80 nm BASF製）をI T O 粒子に対し15質量%になるように混合、攪拌し、混合液1 L（総固形分量20質量%）を調整した。混合液中に化合物（P-5）／THF液100 mlを添加し80℃で混合攪拌を24時間行った後混合液をスピンコート法により電極2上に塗布した。180℃焼成を行い乾燥後、1 Nの水酸化ナトリウム液に浸漬し、エマルジョンを洗い流したのち、洗浄、乾燥し、P-5がシラノール結合を介して固定化された電極6を作製した。

[0174] 〔表示素子の作製〕

（表示素子1-1の作製）

周辺部を、平均粒径が40 μ mのガラス製球形ビーズ状スペーサーを体積分率として10%含むオレフィン系封止剤で縁取りした電極2の上に、ポリビニルアルコール（平均重合度3500、けん化度87%）2質量%を含むイソプロパノール溶液中に、石原産業社製二酸化チタンCR-90を20質量%添加し、超音波分散機で分散させた混和液を乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布し、その後15℃で30分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、45℃の雰囲気中で1時間乾燥させた。得られた二酸化チタン層上に平均粒径が20 μ mのガラス製球形ビーズ状スペーサーを散布した後に、電極2と電極1を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解液1を真空注入し、注入口をエポキシ系の紫外線硬化樹脂にて封止し、表示素子1-1を作製した。

[0175] （表示素子1～5の作製）

電解液と電極を表1に示す組み合わせに変更した以外は、表示素子1-1と同様にして表示素子1-1～1-5を作製した。

[0176] 《表示素子の評価》

《評価1：表示素子1-1～1-5の評価》

〔繰返し駆動させたときの反射率の安定性の評価〕

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、+1.5 Vの

電圧を 1.5 秒間印加した後に -1.5 V の電圧を 1 秒間印加してグレーを表示させたときの波長 550 nm での反射率をコニカミノルタセンシング社製の分光測色計 CM-3700d で測定した。同様な駆動条件で合計 10 回駆動させ、得られた反射率の平均値を R_{ave1} とした。さらに 1 万回繰返し駆動させた後に同様な方法で R_{ave2} を求めた。 $R_{BK1} = |R_{ave1} - R_{ave2}|$ とし、 R_{BK1} を繰返し駆動させたときの反射率の安定性の指標とした。ここでは、 R_{BK1} の値が小さいほど、繰返し駆動させたときの反射率の安定性に優れることになる。

[0177] 以上により得られた各表示素子の評価結果を、表 1 に示す。

[0178] 〔書換速度の評価〕

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、電流値の上限を 1 平方 cm 辺り 10 mA に制御して、表示側の電極に -1.5 V の定電圧を 1 秒間印加してグレー表示させたときの波長 550 nm 反射率をコニカミノルタセンシング社製の分光測色計 CM-3700d で測定し、得られた値を R_{BK2} とした。ここでは、 R_{BK2} の値が小さいほど、黒表示の書換速度が速いことになる。

[0179] 以上により得られた各表示素子の構成及び評価結果を、表 1 に示す。

[0180] [表1]

表示素子 番号	電解液 番号	電極		評価結果		備 考
		表示側電極 番号	対向側電極 番号	繰返耐性 R_{BK1}	書換速度 R_{BK2}	
1-1	1	1	2	30%	29%	比較例
1-2	1	1	3	20%	17%	比較例
1-3	1	1	4	12%	11%	本発明
1-4	1	1	5	7%	9%	本発明
1-5	1	1	6	3%	2%	本発明

[0181] 表 1 に記載の結果から明らかなように、本発明に係るフェロセン化合物を化学結合で対向電極に固定した表示素子は、比較例の場合よりも、繰返し駆動した際の反射率変化、書き換え速度変化が少ないことが分かる。

[0182] 実施例 2

《電極の作製》

(電極 7 の作製)

実施例 1 で作製した電極 1 上に、厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化チタン (平均粒子径 17 nm の粒子が $4\sim 10$ 個程度ネッキング済み) 膜を形成した。次に、得られた電極を化合物 (L 26) を 3 mmol/L となるようにアセトニトリル/エタノールに溶解させた液に室温で 1 時間浸漬した後に電極を取り出して、エタノールで十分に洗浄して電極 7 を得た。

[0183] (電極 8 の作製)

化合物 (L 26) を化合物 (L 18) に変更した以外は電極 7 と同様にして、電極 8 を作製した。

[0184] (電極 9 の作製)

化合物 (L 26) を化合物 (L 1) に変更した以外は電極 7 と同様にして、電極 9 を作製した。

[0185] [表示素子の作製]

(表示素子 2-1 の作製)

周辺部を、平均粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ のガラス製球形ビーズ状スペーサーを体積分率として 10% 含むオレフィン系封止剤で縁取りした電極 2 の上に、ポリビニルアルコール (平均重合度 3500 、けん化度 87%) $2\text{ 質量}\%$ を含むイソプロパノール溶液中に、石原産業社製二酸化チタン CR-90 を $20\text{ 質量}\%$ 添加し、超音波分散機で分散させた混和液を乾燥後の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、その後 15°C で 30 分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、 45°C の雰囲気中で 1 時間乾燥させた。得られた二酸化チタン層上に平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ のガラス製球形ビーズ状スペーサーを散布した後に、電極 2 と電極 11 を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解液 3 を真空注入し、注入口をエポキシ系の紫外線硬化樹脂にて封止し、表示素子 2-1 を作製した。

[0186] (表示素子 2-2 ~ 2-11 の作製)

電解液と電極を表 2 に示す組み合わせに変更した以外は、表示素子 2-1

と同様にして表示素子 2-1 ~ 2-11 を作製した。

[0187] 《表示素子の評価》

実施例 1 に記載の方法で、黒と白表示の間で繰り返し駆動させたときの反射率の安定性評価と書き換え速度の評価を行った。その際の値は各々 R_{BK3} 、 R_{BK4} とした。

[0188] 着色表示時と白表示の間で繰り返し駆動させたときの反射率の安定性評価と書き換え速度の評価は以下の手法で行った。

[0189] [繰返し駆動させたときの反射率の安定性の評価]

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、 -1.5 V の電圧を 1 秒間印加して消色した後に、 $+1.5\text{ V}$ の電圧を 1 秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長での反射率をコニカミノルタセンシング社製の分光測色計 CM-3700d で測定した。同様な駆動条件で合計 10 回駆動させ、得られた着色状態の反射率の平均値を別々に算出し、それぞれ R_{ave3} とした。さらに 1 万回繰返し駆動させた後に同様な方法で R_{ave4} を求めた。 $R_{COLOR1} = |R_{ave3} - R_{ave4}|$ とし、 R_{COLOR1} を繰返し駆動させたときの反射率の安定性の指標とした。ここでは、 R_{COLOR1} の値が小さいほど、繰返し駆動させたときの反射率の安定性に優れることになる。

[0190] [書換速度の評価]

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、電流値の上限を 1 平方 cm 辺り 10 mA に制御して、表示側の電極に $+1.5\text{ V}$ の定電圧を 1 秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長での反射率をコニカミノルタセンシング社製の分光測色計 CM-3700d で測定し、得られた値を R_{COLOR2} とした。ここでは、 R_{COLOR2} の値が小さいほど、着色表示の書換速度が速いことになる。

[0191] 以上により得られた各表示素子の構成及び評価結果を、表 2 に示す。

[0192]

[表2]

表示素子 番号	電解液 番号	電極		評価結果				備 考
		表示側電極 番号	対向側電極 番号	繰返耐性 RcOLOR1	書換速度 RcOLOR2	繰返耐性 Rbk3	書換速度 Rbk4	
2-1	1	7	3	18%	20%	21%	15%	比較例
2-2	1	7	4	9%	14%	6%	11%	本発明
2-3	1	7	5	9%	12%	5%	10%	本発明
2-4	1	7	6	6%	10%	3%	5%	本発明
2-5	1	8	3	12%	15%	20%	15%	比較例
2-6	1	8	4	8%	10%	5%	10%	本発明
2-7	1	8	5	9%	9%	5%	11%	本発明
2-8	1	8	6	2%	3%	3%	5%	本発明
2-9	1	9	4	2%	4%	3%	6%	本発明
2-10	1	9	5	4%	9%	4%	9%	本発明
2-11	1	9	6	4%	7%	5%	7%	本発明

[0193] 表2に記載の結果から明らかなように、本発明に係るフェロセン化合物を化学結合で対抗電極に固定した表示素子は、比較例の場合よりも、繰り返し駆動した際の反射率変化、書き換え速度変化が少ないことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 一対の対向する電極を備え、電気化学的な酸化還元反応を利用する表示素子であって、当該電極のうち表示側電極に対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする表示素子。
- [請求項2] 前記メタロセン化合物が、分子量1000以上のメタロセンポリマー化合物であることを特徴とする請求項1に記載の表示素子。
- [請求項3] 前記メタロセン化合物が、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{NCO}$ 、または $-\text{Si}(\text{OR})_3$ （Rは、アルキル基を表す。）基を有していることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の表示素子。
- [請求項4] 前記一対の対向する電極間に、電気化学的な酸化還元反応によって溶解・析出する金属塩化合物を含む電解質層を挟持し、電圧を印加することにより黒表示と白表示をする表示素子であって、表示側電極に対向する電極上にメタロセン化合物が化学結合を介して固定化されていることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の表示素子。
- [請求項5] 前記金属塩化合物が、銀塩化合物であることを特徴とする請求項4に記載の表示素子。
- [請求項6] 前記メタロセン化合物が、フェロセン誘導体であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の表示素子。
- [請求項7] 電解質層中に、エレクトロクロミック色素を含有し、かつ対向電極の駆動操作により、白表示及び着色表示を行うことを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/17(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i, G02F1/153(2006.01)i, G02F1/155(2006.01)i, G02F1/19(2006.01)i, G09F9/30(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)

G02F1/17, G02F1/15, G02F1/153, G02F1/155, G02F1/19, G09F9/30

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y	JP 2008-89706 A (Sony Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0019], [0041] to [0043], [0057] to [0070]; fig. 1 (Family: none)	1-3, 6, 7
Y	WO 2008/111321 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 September 2008 (18.09.2008), paragraphs [0108] to [0130], [0204] to [0217] & WO 2008/087790 A1	1-3, 6, 7
Y	JP 2008-111941 A (Sony Corp.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraphs [0013], [0035] to [0039], [0044] to [0048]; fig. 1 (Family: none)	2, 3, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 November, 2009 (26.11.09)

Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-72368 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 March 2007 (22.03.2007), paragraphs [0104] to [0116] (Family: none)	1-7
A	JP 2003-248242 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), paragraphs [0145] to [0164] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i, G02F1/153(2006.01)i, G02F1/155(2006.01)i,
G02F1/19(2006.01)i, G09F9/30(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 (I P C))

Int.Cl. G02F1/17, G02F1/15, G02F1/153, G02F1/155, G02F1/19, G09F9/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	JP 2008-89706 A (ソニー株式会社) 2008.04.17, 【0019】、【0041】 - 【0043】、【0057】 - 【0070】、【図1】 (ファミリーなし)	1 - 3、6、7
Y	WO 2008/111321 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.09.18, [0108] - [0130]、[0204] - [0217] & WO 2008/087790 A1	1 - 3、6、7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

2 6 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鈴木 俊光

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3

2 L

4 4 6 6

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
Y	JP 2008-111941 A (ソニー株式会社) 2008.05.15, 【0013】、【0035】－【0039】、【0044】－【0048】、【図1】 (ファミリーなし)	2、3、6、7
A	JP 2007-72368 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.03.22, 【0104】－【0116】 (ファミリーなし)	1－7
A	JP 2003-248242 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.09.05, 【0145】－【0164】 (ファミリーなし)	1－7