(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
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091799 A1

(51) 国際特許分類[7]: G02F 1/17, 1/167

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04923

(22) 国際出願日: 2003 年4 月17 日 (17.04.2003)

(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2002-125605 2002 年4 月26 日 (26.04.2002) JP
特願 2002-307765
2002 年10 月23 日 (23.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都 中央区 京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

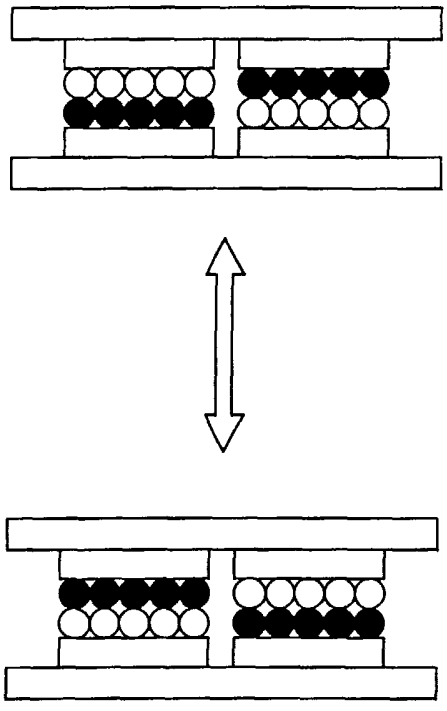
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 光治 (TAKAGI,Mitsuharu) [JP/JP]; 〒211-0051 神奈川県 川崎市 中原区 宮内 3-21-33-304 Kanagawa (JP). 村田 和也 (MURATA,Kazuya) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市 小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 二瓶 則夫 (NIHEI,Norio) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市 小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 薬師寺 学 (YAKUSHIJI,Manabu) [JP/JP]; 〒207-0022 東京都 東大和市 桜が丘2-223-1 Tokyo (JP). 北野 創 (KITANO,Sou) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市 小川東町 3-5-5 Tokyo (JP). 増田 善友 (MASUDA,Yoshitomo) [JP/JP]; 〒205-0023 東京都 羽村市 神明台 3-5-28 Tokyo (JP). 川越 隆博 (KAWAGOE,Takahiro) [JP/JP]; 〒359-1105 埼玉県 所沢市 青葉台 1302-57 Saitama (JP).

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA,Kosaku); 〒100-0013 東京都 千代田区 霞が関3丁目2番4号霞山ビルディング Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PARTICLE FOR IMAGE DISPLAY AND ITS APPARATUS

(54) 発明の名称: 画像表示用粒子および装置



(57) Abstract: A particle used for an image display apparatus for displaying an image by encapsulating one or more kinds of particles between opposed substrates at least one of which is transparent, and by flying them. The particle has micro irregularities on the surface. An image display apparatus for displaying an image by encapsulating one or more kinds of particles between opposed substrates at least one of which is transparent, and by impressing an electric field from two electrodes with different potentials to the particles to fly them is also disclosed. The apparatus comprises particles each of which has micro irregularities on its surface.

(57) 要約: 少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置に用いる粒子において、該粒子が粒子表面に微小な凹凸を有する。また、少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、電位の異なる２種類の電極から該粒子に電界を与えて、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、該粒子として、粒子表面に微小な凹凸を有する粒子を用いる。

WO 03/091799 A1

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明　　細　　書

画像表示用粒子および装置

技術分野

本発明は、クーロン力などを利用した粒子の飛翔移動に伴い画像を繰り返し画像表示、消去できる画像表示装置およびその画像表示用粒子に関する。

背景技術

液晶（ＬＣＤ）に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、２色粒子回転方式などの技術を用いた画像表示装置（ディスプレイ）が提案されている。

これらの画像表示装置は、ＬＣＤに比べて、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリ機能を有している等のメリットから、次世代の安価な表示装置として考えられ、携帯端末用画像表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。

最近、分散粒子と着色溶液からなる分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置する電気泳動方式が提案されている。しかしながら、電気泳動方式では、液中を粒子が泳動するために液の粘性抵抗により応答速度が遅いという問題がある。また、低比重の溶液中に酸化チタンなどの高比重の粒子を分散させているために、沈降しやすく、分散状態の安定性維持が難しく、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにし、見かけ上、このような欠点が現れ難くしているだけで、本質的な問題は何ら解決されていない。

以上のような溶液中での挙動を利用した電気泳動方式に対し、最近では溶液を使わず、色と帯電極性が異なる２種類の粒子を２枚の基板間において、電界をかけて互いに異なる方向の基板に飛翔付着させて表示する装置も提案されている（

趙　国来、外３名、“新しいトナーディスプレイデバイス（Ｉ）”、１９９９年７月２１日、日本画像学会年次大会（通算８３回）“Japan Hardcopy'99”、p.249-252）。この方式は電気泳動方式に対し乾式であるから粒子の移動抵抗が小さく応答速度が速いという長所がある。

このような乾式表示装置の動作メカニズムは、色および帯電極性の異なる２種類の粒子を混合したものを電極板で挟み込み、電極板に電圧を印加することで極板間に電界を発生させて極性の異なる帯電粒子を異なる方向へ飛翔させることにより表示素子として使用するものである。

ここで粒子にかかる力は、粒子同士のクーロン力により引き付けあう力、極板との電気影像力、分子間力、さらに液架橋力、重力などが考えられる。

それらの総合的な力と電界によって粒子に働きかけられる力との相対関係により電界による力が上回った際に粒子自身の飛翔が起こることとなる。

画像表示装置の実際の駆動回路を考えた場合に駆動電圧はできるだけ低いほうが好ましい。駆動電圧を決定する大きな因子として、主に分子間力、液架橋力が挙げられ、これらの低減は直ちに駆動電圧低減に結びつくものであり、これらの特性改良が最も重要な課題となる。

また、良好な動作特性を得るためには粒子の帯電性はある程度高いことが好ましく、良好な帯電性を有する粒子を得ることがもうひとつの課題となる。画像表示粒子自身の帯電量は、電界に発生する力や、粒子同士ないし基板における付着力を制御する際にもっとも重要な因子となる。しかしながら、粒子の帯電性は通常、粒子自身の材質によって支配され、粒子自体で精度良く制御することは困難である。

更に、微粒子を表示素子として考えた場合、色調はコントラストが明確となるよう白色および黒色の粒子であることが必須となる。これに対して汎用樹脂による重合微粒子は無色であり、微粒子である場合には光の乱反射により白く見えるものの、黒色粒子と混合して画像表示装置として用いた場合には、隠蔽率が足ら

ず白色度不足となる。

白色度を高めるために粒子内部に酸化チタンや酸化亜鉛などの白色微粉体を混入させる方法が提案されているが、たとえば重合法を用いて粒子重合時にこれらの白色微粉体を取り込む場合には、効率よく粒子内部に取り込ませるために白色微粉体をカップリング剤処理などにより表面親和性を制御する必要があり、その作製方法は非常に煩雑なものとなる。

また、このような処方を用いた場合には一般に粒子径制御が困難なものとなる。例えば、粒子を構成する主要樹脂と白色微粉体を混練りし、粉砕、分級操作を経て粒子を得る方法も提案されているが、この場合は分級操作を行わなければ粒度分布の狭い粒子を得ることができず、また機械的操作による微粉化を行うために、微小粒子径のものを得ようとした場合でも８μm程度が限界でそれ以下の粒子径の微粒子は得ることが困難である。

発明の開示

本発明は、上記実情に鑑みて鋭意検討されたものであり、粒子を飛翔させるタイプの乾式画像表示装置において、駆動電圧が低く、粒子への帯電性の付与が充分に行なわれ、コントラストが十分で良好な画像が安定して得られる画像表示用粒子および装置を提供することを目的とするものである。

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、粒子表面に微小な凹凸を設けることで、駆動電圧の低減が図れ、良好な帯電特性を有する粒子を得ることができ、また、入射光は乱反射を起こして視認時には白色を呈することからコントラストが十分で良好な画像が安定して得られるようになることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、以下の画像表示用粒子および装置を提供するものである。

１．少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、該粒子が粒子表面に微小な凹凸を有するものであることを特徴とする画像表示用粒子。

2．粒子の比表面積Ｓ（m^2／ｇ）と平均粒子径ｄ（０．５）（μｍ）の積（Ｓ×ｄ）が１０以上である上記１の画像表示用粒子。

3．平均粒子径ｄ（０．５）が０．１～５０μｍの範囲である上記１または２の画像表示用粒子。

4．粒子が、重合時に揮発性成分を粒子内部に取り込み、重合後に加熱して揮発性成分を取り除くことによって製造されたものである上記１～３のいずれかの画像表示用粒子。

5．粒子が、重合粒子の表面を剛性の高い物質を衝突させるか、摺動させることによって表面に微小凹凸を形成されたものである上記１～３のいずれかの画像表示用粒子。

6．粒子が、懸濁重合によって得られた重合粒子に、グラフト重合法により、粒子表面に不定形状の重合部位を設けたものである上記１～３のいずれかの画像表示用粒子。

7．母粒子表面に子粒子を付着させたものである上記１～３のいずれかの画像表示用粒子。

8．少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、電位の異なる２種類の電極から該粒子に電界を与えて、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、該粒子として、粒子表面に微小な凹凸を有する粒子を用いることを特徴とする画像表示装置。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の画像表示装置における表示方法を示す説明図である。

図２は、本発明の画像表示装置における表示方法を示す説明図である。

図３は、本発明の画像表示装置の構造を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の画像表示装置は、少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、クーロン力などにより粒子を飛翔移動させて画像を表示す

る画像表示装置である。

このような乾式画像表示装置には、図１に示すように２種類以上の色の異なる粒子を基板と垂直方向に移動させることによる表示方式と、図２に示すように１種類の色の粒子を基板と平行方向に移動させることによる表示方式があり、いずれへも適用できるが、安定性の上から、前者の方式に適用するのが好ましい。

図３は画像表示装置の構造を示す説明図であり、対向する基板１、基板２および粒子３により形成され、必要に応じて隔壁４が設けられる。

基板に関しては、基板１、基板２の少なくとも一方は装置外側から粒子の色が確認できる透明基板であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。

画像表示装置としての可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、ＰＤＡ、ノートパソコン類の携帯機器表示等の用途には可撓性のない材料が用いられる。

基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、ポリカーボネートなどのポリマーシートや、ガラス、石英などの無機シートが挙げられる。

基板厚みは、２～５０００μm、好ましくは５～１０００μmが好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパー用途の場合には可撓性に欠ける。

本発明の画像表示装置では、基板に電極を設けない場合と、基板に電極を設ける場合がある。

基板に電極を設けない場合は、基板外部表面に静電潜像を与え、その静電潜像に応じて発生する電界にて、所定の特性に帯電した色のついた粒子を基板に引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粒子を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。なお、この静電潜像の形成は、電子写

真感光体を用い通常の電子写真システムで行われる静電潜像を本発明の画像表示装置の基板上に転写形成する方法や、イオンフローにより静電潜像を基板上に直接形成する等の方法がある。

基板に電極を設ける場合は、電極部位への外部電圧入力により、基板上の各電極位置に生じた電界により、所定の特性に帯電した色の粒子が引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粒子を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。

電極は透明基板上に透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の金属やＩＴＯ、導電性酸化錫、導電性酸化亜鉛等の透明導電金属酸化物をスパッタリング法、真空蒸着法、ＣＶＤ法、塗布法等で薄膜状に形成したものや、導電剤を溶媒や合成樹脂バインダに混合して塗布したものが用いられる。

導電剤としてはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムパークロレート等のカチオン性高分子電解質、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩等のアニオン性高分子電解質や導電性の酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム微粉末等が用いられる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障なければ良く、３～１０００ｎｍ、好ましくは５～４００ｎｍが好適である。対向基板上には透明電極材料を使用することもできるが、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の非透明電極材料も使用できる。

この場合の外部電圧印加は、直流あるいはそれに交流を重畳しても良い。

各電極は帯電した粒子の電荷が逃げないように絶縁性のコート層を形成することが好ましい。このコート層は、負帯電性粒子に対しては正帯電性の樹脂を、正帯電性粒子に対しては負帯電性の樹脂を用いると粒子の電荷が逃げ難いので特に好ましい。

隔壁は各表示素子の四周に設けるのが好ましい。隔壁を平行する二方向に設けることもできる。これにより、基板平行方向の余分な粒子移動を阻止し、耐久繰

り返し性、メモリ保持性を介助するとともに、基板間の間隔を均一にかつ補強し、画像表示板の強度を上げることもできる。

隔壁の形成方法としては、特に限定されないが、例えば、スクリーン版を用いて所定の位置にペーストを重ね塗りするスクリーン印刷法や、基板上に所望の厚さの隔壁材をベタ塗りし、隔壁として残したい部分のみレジストパターンを隔壁材上に被覆した後、ブラスト材を噴射して隔壁部以外の隔壁材を切削除去するサンドブラスト法や、該基板上に感光性樹脂を用いてレジストパターンを形成し、レジスト凹部へペーストを埋込んだ後レジスト除去するリフトオフ法（アディティブ法）や、該基板上に、隔壁材料を含有した感光性樹脂組成物を塗布し、露光・現像により所望のパターンを得る感光性ペースト法や、該基板上に隔壁材料を含有するペーストを塗布した後、凹凸を有する金型等を圧着・加圧成形して隔壁形成する鋳型成形法等、種々の方法が採用される。さらに鋳型成形法を応用し、鋳型として感光性樹脂組成物により設けたレリーフパターンを使用する、レリーフ型押し法も採用される。

粒子は、流動性との関係から、球形であることが好ましい。

粒子の平均粒子径ｄ（０．５）は０．１～５０μｍが好ましく、特に１～３０μｍが好ましい。粒子径がこの範囲より小さいと粒子の電荷密度が大きすぎて電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリ性はよいが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。反対に粒子径がこの範囲より大きいと、追随性は良いが、メモリ性が悪くなる。

粒子を負又は正に帯電させる方法は、特に限定されないが、コロナ放電法、電極注入法、摩擦法等の粒子を帯電する方法が用いられる。

キャリアを用いてブローオフ法により測定した粒子の表面電荷密度は絶対値で５～１５０μＣ／ｇの範囲が好ましい。表面電荷密度の絶対値がこの範囲より小さいと電界の変化に対する応答速度が遅くなり、メモリ性も低くなる。表面電荷密度の絶対値がこの範囲より大きいと電極や基板への鏡像力が強すぎ、メモリ性

はよいが、電界を反転した場合の追随性が悪くなる。

なお、粒子はその帯電電荷を保持する必要があるので、体積固有抵抗が１×１０^{10}Ω・ｃｍ以上の絶縁性粒子が好ましく、特に１×１０^{12}Ω・ｃｍ以上の絶縁性粒子が好ましい。

本発明は、上記の如くクーロン力等により粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、粒子表面に微小な凹凸を有する画像表示用粒子を用いるものである。粒子表面に微小な凹凸を設けることで次のような特性が得られる。

（駆動電圧に関して）

駆動電圧に影響を与える大きな因子として、粒子と電極板間の分子間力、および液架橋力が挙げられる。粒子表面に微小な凹凸を設けることでこれらの付着力は大幅に低減でき、駆動電圧の低減が図れる。

（粒子帯電量について）

表面に微小凹凸を設けることで単一粒子あたりの比表面積は増大する。これにより、帯電サイトが増加することになり充分な帯電性を有する粒子を得ることができる。また、微小な凹凸はその部分の電荷集中を引き起こし、それによっても充分な帯電量を得ることができる。

（白色度について）

粒子表面に微小凹凸を設けることによって入射光は乱反射を起こし、視認時には白色を呈することになる。

本発明において粒子表面に微小凹凸を設けることで単一粒子あたりの比表面積は増大するが、粒子の比表面積Ｓ（ｍ^2／ｇ）と平均粒子径ｄ（０．５）（μｍ）の積（Ｓ×ｄ（０．５））が１０以上であることが好ましい。

この平均粒子径ｄ（０．５）は粒子径分布から得られるものであり、粒子の５０％がこれよりも大きく、５０％がこれよりも小さいという粒子径をμｍで表した数値である。

粒子径分布および粒子径は、レーザー回折／散乱法などから求めることができ

る。測定対象となる粒子にレーザー光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。

この粒子径及び粒子径分布は、体積基準分布から得られたものである。具体的には、Mastersizer2000 （Malvern Instruments Ltd.）測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト（Mie 理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト）にて、測定を行うことができる。

粒子表面に微小凹凸を設ける方法については特に制限されないが、例えば次のような方法を用いることができる。

1）粒子重合時に揮発性成分を粒子内部に取り込み、重合後に加熱して揮発性成分を取り除くことによって多孔性微粒子とする。

これにより、表面に微細凹凸を設けることができる。例示すればトルエンやキシレンなど懸濁重合時の反応温度より沸点の高い溶媒を重合時に油滴に含有させ、重合後に加熱して揮発除去することにより多孔性粒子を得ることができる。

2）重合粒子の表面を剛性の高い物質を衝突させたり摺動させることによって表面に微小凹凸を形成する。

具体的にはサンドブラスト法、あるいは鉄粉などと一緒に容器中に重合粒子を仕込み、ペイントシェイカーなどを用いて振とうさせ、その後、篩などにより重合粒子のみを取り出すことによって表面に微小凹凸を有する粒子を得ることができる。

3）懸濁重合によって得られた重合粒子に、グラフト重合法により、粒子表面に不定形状の重合部位を設ける。

例えば、特開平８－１１４９４７号公報に記載されているように、水系において、主粒子、重合性単量体、この重合性単量体の骨格を有する分散剤、および水溶性重合開始剤の存在下で、主粒子表面に単量体を重合するこ

とにより微小凹凸を有する粒子を得ることができる。

4）母粒子表面に子粒子を付着させて表面積を大きくする。

この表面処理は、溶剤に荷電制御剤を溶解した液に子粒子を添加した後、濾過により分離された子粒子を乾燥することにより行われる。

この子粒子には、シリカや酸化チタン等の金属酸化物の微粒子が用いられる。このような微粒子を荷電制御剤で表面処理することによって、荷電制御剤が微粒子表面に固定化されて白色となり、なおかつ所望の特性に帯電させることができる。

母粒子表面に子粒子を付着させる際の荷電制御剤は溶剤に可溶でありかつ帯電制御が可能であるものであれば特に制限はなく、荷電制御剤として市販されているものが好適に用いられる。

例えば、ニグロシン化合物、樹脂酸変成アジン、樹脂酸変成アジン化合物、4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、含金属アゾ化合物、トリフェニルメタン誘導体などが挙げられる。

また、荷電制御剤を選択することにより、帯電制御と同時に黒色または濃紫色に染色が可能であり、黒色表示用微粒子を得ることができる。

すなわち、上記中で、ニグロシン化合物、樹脂酸変成アジン、樹脂酸変成アジン化合物、含金属アゾ化合物は溶解させた溶液にて粉体の染色が可能である。

具体的には、負荷電制御剤として、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金属（金属イオンや金属原子を含む）の油溶性染料、4級アンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物（ベンジル酸ホウ素錯体）、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。

その他、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、弗素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもできる。

溶剤は荷電制御剤が溶解し、かつ、微粒子の膨潤や溶解がないものであれば良く、通常アルコールが好適に用いられる。

処理方法は、溶剤に荷電制御剤を０．１～１０％程度添加し、ミキサー等で撹拌して溶解させる。得られた溶液を濾過して未溶解分を除去し、濾液に微粒子を添加して再度ミキサー等で撹拌する。この混合液から濾過により処理された微粒子を取り出し、オーブン等で乾燥させて画像表示用粒子が得られる。

荷電制御剤と着色剤を併用しても良く、用いられる着色剤としては、以下に例示するような、有機または無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭等がある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローＳ、ハンザイエローＧ、ハンザイエロー１０Ｇ、ベンジジンイエローＧ、ベンジジンイエローＧＲ、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローＮＣＧ、タートラジンレーキ等がある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジＧＴＲ、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジＲＫ、ベンジジンオレンジＧ、インダスレンブリリアントオレンジＧＫ等がある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド４Ｒ、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドＤ、ブリリアントカーミン６Ｂ、エオシンレーキ、ローダミンレーキＢ、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン３Ｂ等がある。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットＢ、メチルバイオレットレーキ等がある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファストスカイブルー、インダスレンブルーＢＣ等がある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンＢ．マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンＧ等がある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等がある。

更に、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等がある。これらの着色剤は、単独或いは複数組み合わせて用いることができる。

このように表面処理された微粒子（子粒子）を核となる母粒子に固定化することにより、帯電性の付与と着色が行なわれる。

固定化方法は、バインダ樹脂と共に表面にコーティングする湿式処理でも良いが、湿式処理では荷電制御剤の再溶解を防ぐために、溶剤の選択が必要となる。従って、乾式処理で子粒子を母粒子に固定化することが簡単で、好ましい。

乾式処理の装置としては、ハイブリダイザー（奈良機械製作所（株）製）とメカノフュージョン（ホソカワミクロン（株）製）が有名であり、両方式は異なるものであるが、どちらでも良い。

母粒子の粒子径d_1と子粒子の粒子径d_2の比率（d_1/d_2）は１０以上であることが好ましく、d_1/d_2は、通常１００以下である。d_1/d_2が１０より小さい（すなわちd_2が大きい）と、固定化される子粒子の数が少なくなり、本発明の効果が得られなくなる。

母粒子は、球形であることが好ましく、モノマーから重合させて得ることができる。必要に応じて粒子径をそろえるために分級操作も行われる。又、それ以外でも、樹脂を粉砕分級することによっても得ることができる。

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられ、特に基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、アクリルフッ素樹脂、アクリルウレタンシリコーン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂が好適である。２種以上を混合することもできる。

本発明の画像表示装置における透明基板と対向基板の間隔は、粒子が飛翔移動でき、コントラストを維持できれば良いが、通常１０～５０００μm、好ましくは３０～５００μmに調整される。

粒子充填量は、基板間の空間体積に対して、体積占有率が１０～８０％、好ましくは１０～７０％になるように充填するのが良い。

本発明の画像表示装置は、ノートパソコン、ＰＤＡ、携帯電話等のモバイル機器の画像表示部、電子ブック、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板等の掲示板、電卓、家電製品、自動車用品等の画像表示部等に用いられる。

次に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、各実施例および比較例において、平均粒子径ｄ（０．５）および表面電荷密度の測定を次のように行なった。

（１）平均粒子径ｄ（０．５）（μm）

粒子径分布測定機（マスターサイザー２０００、Malvern instruments Ltd.製）に各粒子を投入し、粒子径分布を測定した。付属の解析ソフトにより、粒子の５０％がこれより大きく、５０％がこれより小さいという粒子径をμmで表した

数値を平均粒子径ｄ（０．５）（μｍ）とする。

（２）比表面積Ｓ（m^2／ｇ）

ＢＥＴ法を用いて測定した。

（３）表面電荷密度

＜ブローオフ測定原理及び方法＞

ブローオフ方法においては、両端に網を張った円筒容器中に粉体とキャリヤの混合体を入れ、一端から高圧ガスを吹き込んで粉体とキャリヤとを分離し、網の目開きから粉体のみをブローオフ(吹き飛ばし)する。この時、粉体が容器外に持ち去った帯電量と等量で逆の帯電量がキャリヤに残る。そして、この電荷による電束の全てはファラデーケージで集められ、この分だけコンデンサーは充電される。そこでコンデンサー両端の電位を測定することにより粉体の電荷量 Q は、Q=CV（C:コンデンサー容量、V:コンデンサー両端の電圧）として求められる。

ブローオフ粉体帯電量測定装置としては東芝ケミカル社製の TB-200 を用いた。本発明ではキャリヤとして正帯電性・負帯電性の２種類のものを用い、それぞれの場合の単位面積あたり電荷密度（単位：μC/m^2）を測定した。すなわち、正帯電性キャリヤ(相手を正に帯電させ自らは負になりやすいキャリヤ)としてはパウダーテック社製の F963-2535 を、負帯電性キャリヤ(相手を負に帯電させ自らは正に帯電しやすいキャリヤ)としてはパウダーテック社製の F921-2535 を用いた。測定された粒子の帯電性と、別途測定した粒子比重とから、粒子の表面電荷密度を算出した。

＜粒子比重測定方法＞

粒子比重は、株式会社島津製作所製比重計（マルチボリウム密度計、H1305）にて測定した。

（４）表示機能の評価

作製した表示装置に、５００Ｖを印加し、電位を反転させることにより、黒色／白色の表示を繰り返した。表示機能の評価は、黒色と白色の表示を反射画像濃

度計（ＲＤ９１８、Ｍａｃｂｅｔｈ社製）を用いて測定した。ここで、コントラスト比とは白色表示時の反射濃度に対する黒色表示時の反射濃度の比（＝黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度）である。

なお、全面表示時のムラを以下の基準で判定した。

○：全面がほぼ１００％黒色／白色に呈色する。

△：黒色表示にやや一部白色が混ざるか、その逆である。

×：かなり黒色／白色が混ざった表示となる。

また、白色視認性を以下の基準で判定した。

○：黒色／白色のコントラストが十分であり、繊細パターンも十分認識できる。

△：黒色／白色のコントラストがやや不十分であるが、繊細パターンも一応認識できる。

×：黒色／白色のコントラストが不十分でパターン認識が困難である。

＜実施例１＞

白色粒子は、多孔質ポリメチルメタクリレート粒子（ＭＢＰ８、積水化成品工業（株）製、平均粒子径ｄ（０．５）６．１μｍ）に、疎水性シリカ（Ｈ３００４、ヘキスト社製）を０．２重量％添加した粒子を用いた。

黒色粒子は、球状ポリメチルメタクリレート粒子（テクポリマーＭＢＸ－５Ｂ、積水化成品工業（株）製、平均粒子径ｄ（０．５）５．６μｍ）を用いた。

表示装置は以下のように作製した。すなわち、約５００Å厚みの酸化インジウム電極（厚さ５０ｎｍ）を設けた一対のガラス基板を、間隔１００μｍになるようにスペーサーで調製し、ガラス基板間に、前述の白色粒子と黒色粒子を封入し、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着して表示装置とした。なお、白色粒子と黒色粒子の混合率は同重量ずつとし、それら粒子のガラス基板間への充填率は５０容量％となるように調製した。粒子特性および表示機能の評価結果を第１表に示す。

＜比較例１＞

実施例１において、多孔質ポリメチルメタクリレート粒子（ＭＢＰ８、積水化成品工業（株）製、平均粒子径ｄ（０．５）６．１μｍ）に代えて球状ポリメチルメタクリレート粒子（ＭＢＸ８、積水化成品工業（株）製、平均粒子径ｄ（０．５）５．６μｍ）を白色粒子として用いた以外は、実施例１と同様にして画像表示装置を作製した。粒子特性および表示機能の評価結果を第１表に示す。

表１

	実施例1	比較例1
(白色粒子)		
材料	MBP8	MBX8
比表面積S(m^2・g)	85	0.8
平均粒子径 d(0.5)(μm)	6.1	5.6
S×d(0.5)	518.5	4.48
色	白	クリア
表面電荷密度(μC／m^2)	48	33
(黒色粒子)		
材料	MBX−5B	MBX−5B
平均粒子径 d(0.5)(μm)	5.6	5.6
(表示特性評価)		
画像濃度		
全面白表示時(A)	0.45	0.75
全面黒表示時(A)	1.4	1.4
コントラスト比(B／A)	3.1	1.9
全面表示時ムラ	○	○
白色視認性	○	×

産業上の利用可能性

本発明の画像表示装置は、透明基板および対向基板の間に１種類以上の粒子を封入し、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、表面に微小な凹凸を有する画像表示用粒子を用いるものであるが、このような画像表示用粒子を用いることによって、駆動電圧が低く、粒子への帯電性の付与が充分行なわれ、コントラストが十分で良好な画像を安定して得ることができる。

請 求 の 範 囲

１． 少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、該粒子が粒子表面に微小な凹凸を有するものであることを特徴とする画像表示用粒子。

２． 粒子の比表面積Ｓ（m^2／ｇ）と平均粒子径ｄ（０．５）（μｍ）の積（Ｓ×ｄ（０．５））が１０以上である請求項１に記載の画像表示用粒子。

３． 平均粒子径ｄ（０．５）が０．１～５０μｍの範囲である請求項１または請求項２に記載の画像表示用粒子。

４． 粒子が、重合時に揮発性成分を粒子内部に取り込み、重合後に加熱して揮発性成分を取り除くことによって製造されたものである請求項１～３のいずれかに記載の画像表示用粒子。

５． 粒子が、重合粒子の表面に対し剛性の高い物質を衝突させるか摺動させることによって、表面に微小凹凸が形成されたものである請求項１～３のいずれかに記載の画像表示用粒子。

６． 粒子が、懸濁重合によって得られた重合粒子に、グラフト重合法により、粒子表面に不定形状の重合部位を設けたものである請求項１～３のいずれかに記載の画像表示用粒子。

７． 粒子が、母粒子表面に子粒子を付着させたものである請求項１～３のいずれかに記載の画像表示用粒子。

８． 少なくとも一方が透明な対向する基板の間に１種類以上の粒子を封入し、電位の異なる２種類の電極から該粒子に電界を与えて、粒子を飛翔移動させ画像を表示する画像表示装置において、該粒子として、粒子表面に微小な凹凸を有す粒子を用いることを特徴とする画像表示装置。

FIG. 1

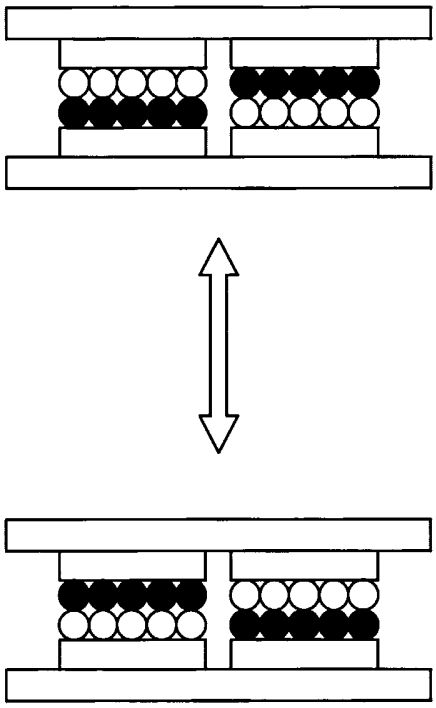


FIG. 2

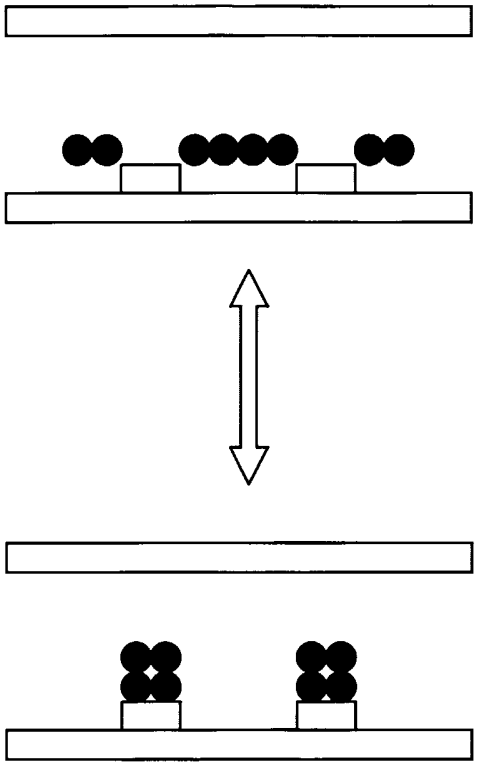
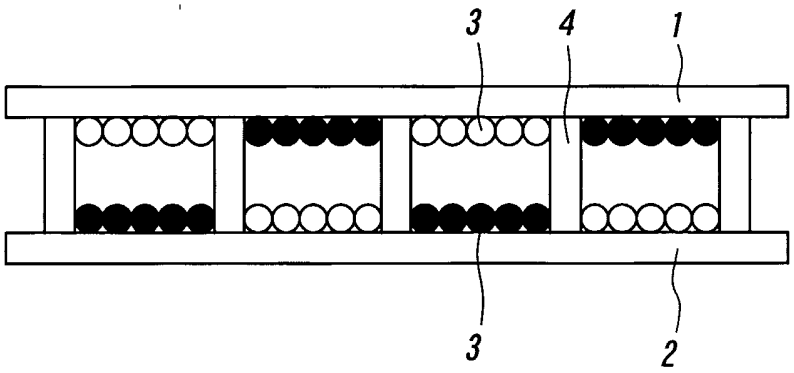


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G02F1/17, G02F1/167

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)
Int.Cl[7] G02F1/17, G02F1/167

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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 A	JP 2001-312225 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text (Family: none)	1-3,7-8 6 4-5
Y	JP 8-114947 A (Toshiba Corp.), 07 May, 1996 (07.05.96), Full text (Family: none)	6

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
13 May, 2003 (13.05.03)	03 June, 2003 (03.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP03／04923

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ G02F1／17, G02F1／167

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. Cl⁷ G02F1／17, G02F1／167

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

日本国実用新案公案	1922－1996年
日本国公開実用新案公報	1971－2003年
日本国登録実用新案公報	1994－2003年
日本国実用新案登録公報	1996－2003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	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 2001-312225 A（富士ゼロックス株式会社）2001.11.09　全文（ファミリーなし）	1-3, 7-8 6 4-5
Y	JP 8-114947 A（株式会社東芝）1996.05.07 全文（ファミリーなし）	6

☐ 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 13. 05. 03	国際調査報告の発送日 03.06.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 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） 植田　高盛　2X　2912 電話番号　03－3581－1101　内線　3293

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）