

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年12月4日 (04.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/146573 A1

- (51) 国際特許分類: *G02F 1/15* (2006.01) *G02F 1/153* (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01) 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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/058357
- (22) 国際出願日: 2008年5月1日 (01.05.2008)
- (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2007-138897 2007年5月25日 (25.05.2007) 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): 荻口 典之 (KOKEGUCHI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都
- (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書



(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 表示素子の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an electrochromic-mode display element having improved durability. Specifically disclosed is a method for producing a display element comprising counter electrodes and a porous layer which is arranged between the counter electrodes and comprising a metal oxide and an electrochromic dye supported on the metal oxide. The method comprises the step of applying two or more inks to the porous layer by an ink-jet device, wherein the inks are capable of uniformizing the amount of the electrochromic dye supported on the porous layer containing the metal oxide per one picture cell of the display element.

(57) 要約: 本発明は、耐久性を向上させたエレクトロクロミック方式の表示素子の製造方法を提供する。この表示素子の製造方法は、対向電極間に、エレクトロクロミック色素と、該エレクトロクロミック色素を担持する金属酸化物を含む多孔質層とを有する表示素子の製造方法であって、該多孔質層に、インクジェット装置により、該表示素子の1画素内における該金属酸化物を含む多孔質層への該エレクトロクロミック色素の担持量を均一化させる機能を有する複数種のインクを付与する工程を有することを特徴とする。

WO 2008/146573 A1

明 細 書

表示素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、単層構成で多色表示を可能とした新規な電気化学的な表示素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピューターの動作速度の向上、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、有機エレクトロルミネッセンス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り、これらの行為は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こと、持ち運びが不便であること、読む姿勢が制限されること、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(メモリー性)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%と低く白表示に難があり、また構成部材の作製に用いる製造方法の多くは、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、電圧が高いことと、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課題を抱えている。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、電気泳動性粒子の凝集等による耐久性に懸念がある。これらの

方法で、カラー表示を行う方法として、カラーフィルターを用いる方法や、パターンカラーを用いる方法が知られている。原理的に、前者は、カラーフィルターの着色のため明るい白表示が得られない、後者は、パターンカラーのために濃い黒が得られない。

[0006] フルカラー表示が可能な方式として、エレクトロクロミック方式が知られており、3V以下の低電圧で駆動が可能で、前記方式では表示が難しい明るい白を表示することができる有力な方式である。エレクトロクロミック方式で高コントラストを得るために、さらに半導体多孔質電極にエレクトロクロミック色素をインクジェットにより吸着させる方法が知られている(例えば、特許文献1参照。)。この方法では、エレクトロクロミック色素を半導体多孔質電極に固定することは可能であるが、表示素子を繰り返し駆動させた場合にコントラスト変化が生じ、表示素子の耐久性が劣ることが判明した。

特許文献1:特表2004-537743号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、耐久性を向上させたエレクトロクロミック方式の表示素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0009] 1. 対向電極間に、エレクトロクロミック色素と、該エレクトロクロミック色素を担持する金属酸化物を含む多孔質層とを有する表示素子の製造方法であって、該多孔質層に、インクジェット装置により、該表示素子の1画素内における該金属酸化物を含む多孔質層への該エレクトロクロミック色素の担持量を均一化させる機能を有する複数種のインクを付与する工程を有することを特徴とする表示素子の製造方法。

[0010] 2. 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を含むことを特徴とする前記1に記載の表示素子の製造方法。

[0011] 3. 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を前記金属酸化物を含む多孔質層から脱着し、エレクトロクロミック色素を再溶解させて、画素内に該エレクトロクロミック色素を均一に拡散させる機能を有することを特徴とする前記1または2に記載

載の表示素子の製造方法。

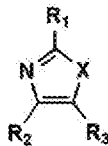
[0012] 4. 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を前記金属酸化物を含む多孔質層に再吸着させる機能を有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。

[0013] 5. 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素の前記金属酸化物を含む多孔質層への吸着を阻害する機能を有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。

[0014] 6. 前記エレクトロクロミック色素が、下記一般式(A)及び一般式(B)と、下記一般式(C)を配位子とする金属錯体とから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。

[0015] [化1]

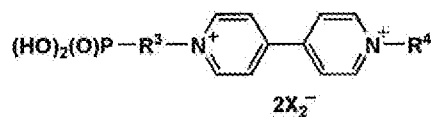
一般式(A)



[0016] [式中、 R_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。Xは $>N-R_4$ 、酸素原子または硫黄原子を表し、 R_4 は水素原子、または置換基を表す。]

[0017] [化2]

一般式(B)



[0018] [式中、 R^3 は、 $-(CH_2)_m-$ （ここにおいてmは0或いは1～10の整数を表す。）、各々炭素原子数14までのアリーレン基、ヘテロアリーレン基、或いは各々炭素原子数10

までの分岐アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基或いはシクロアルキレン基であり、各々のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、分岐アルキレン基、分岐アルケニレン基、或いはシクロアルキレン基は任意に $-P(O)(OH)_2$ 基を $-(CH_2)_n$ 基を介して有していてもよい。また、任意に置換されていてもよい。ここにおいてnは0或いは1~10の整数を表す。 R^4 は、 R^5 及び R^6 で表される基であり、ここにおいて R^5 は、 $-(CH_2)_p$ (ここにおいてpは0或いは1~10の整数を表す。)を表し、 R^6 は、 $-P(O)(OH)_2$ 基、或いは、各々炭素原子数14までのアリール基、ヘテロアリール基、各々炭素原子数10までの分岐アルキル基、或いはアルケニル基、或いはシクロアルキル基、又は水素原子を表す。 X_2^- は、荷電を中和するイオンを表す。]

[0019] [化3]

一般式(C)



[0020] [式中、 X_1 及び X_2 は各々 $-NR'_1-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を表す。 R'_1 は水素原子または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Y_1 及び Y_2 は各々 CR'_2 またはNを表す。 R'_2 は水素原子または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Z_1 は X_1 及び Y_1 と共に複素環を形成するための原子群を表し、 Z_2 は X_2 及び Y_2 と共に複素環を形成するための原子群を表す。 Z_1 、 X_1 及び Y_1 で形成される複素環並びに Z_2 、 X_2 及び Y_2 で形成される複素環は各々置換基を有していてもよく、また縮合環を形成していてもよい。]

7. 前記表示素子は、前記エレクトロクロミック色素をインクジェット法により塗り分けて、実質的に互いに異なる色相となる表示領域を平面配置して、カラー表示を行うことを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。

[0021] 8. 前記表示素子は、前記対向電極間に銀塩電解質及び白色散乱物を含有し、該対向電極の駆動操作により、実質的に黒表示、白表示、及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行うことを特徴とする前記7に記載の表示素子の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明により、耐久性を向上させたエレクトロクロミック方式の表示素子の製造方法を提供することができた。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

[0024] 本発明は、対向電極間に、エレクトロクロミック色素(以下、EC色素と略す)と、該エレクトロクロミック色素を担持する金属酸化物を含む多孔質層とを有する表示素子の製造方法であって、該表示素子の1画素内における金属酸化物を含む多孔質層へのEC色素の担持量の均一性を向上させる機能を有する複数種のインクを、インクジェット装置により吐出することを特徴とする表示素子の製造方法である。

[0025] 従来例では、EC色素を含むインクを、金属酸化物を含む多孔質層にインクジェット装置により吐出し、その後インクに含まれる溶媒が乾燥すると、EC色素が金属酸化物を含む多孔質層に担持されるが、この方法では、多孔質内でのインク溶媒の拡散とEC色素の担持とが取りあいとなり、画素面内の平面方向、断面方向にEC色素を均一に担持させるのが困難である。この結果、例えば、担持量が大きい部位は、EC色素の発色が集中して、素子繰り返し駆動時にその部位から耐久性劣化が始まり、表示素子を見たときに画像ムラが生じる事を招いていた。これに対し、本発明の担持量の均一性を向上させる複数種のインクを吐出する構成を用いることにより前記画像ムラは改良される。均一性を向上させる為にインクが持つ機能として、例えば、担持したEC色素を多孔質層から脱着させる、EC色素を再度溶解し画素内に均一に広げる、EC色素をその後再度担持させる、等が挙げられる。さらに具体的には、インクの付与順序を変更する、インクの溶媒組成を変化させる、インクの酸塩基度を変化させる、EC色素よりも多孔質に担持しやすい化合物を添加する、インクを付与する位置を変更する等が挙げられる。

[0026] 以下、本発明に係る表示素子の各構成要素について、その詳細を説明する。

[0027] [表示素子の基本構成]

本発明に係る表示素子において、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との間にエレクトロクロミック色素が保持されており、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、エレクトロクロミック色素の着色状態が変化し、画像を表示することができる。

[0028] [金属酸化物を含む多孔質電極]

本発明に係る表示素子においては、金属酸化物を含む多孔質電極を用いることを特徴とする。

[0029] 本発明に係る多孔質電極を構成する金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化スズ、Snドープ酸化インジウム(ITO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛等、またはこれらの混合物が挙げられる。

[0030] 多孔質電極は、上記金属酸化物の複数個の微粒子を結着または接触させることにより形成される。金属酸化物微粒子の平均粒子径は5nm～10 μ mが好ましく、より好ましくは20nm～1 μ mである。また、金属酸化物微粒子の比表面積は、簡易BET法で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、金属酸化物微粒子の形状は、不定形、針状、球形など任意の形状のものが用いられる。

[0031] 金属酸化物微粒子の形成または結着法としては、公知のゾルゲル法や焼結法を採用することができ、例えば、1)Journal of the Ceramic Society of Japan, 102, 2, p200(1994)、2)窯業協会誌90, 4, p157、3)J. of Non-Cryst. Solids, 82, 400(1986)等に記載の方法が挙げられる。また、気相法により作製した酸化チタンデンドリマー粒子を溶液上に分散して基体上に塗布し、120～150 $^{\circ}$ C程度の温度範囲で乾燥して溶媒を除去して多孔質電極を得る方法を用いることもできる。金属酸化物微粒子は結着させた状態が好ましく、連続加重式表面性測定機(例えば、スクラッチ試験器)で0.1g以上、好ましくは1g以上の耐性を有する状態が好ましい。

[0032] 本発明でいう多孔質とは、多孔質電極を配置し、対向電極間に電位差を与え、銀の溶解析出反応を生じさせることが可能で、イオン種が多孔質電極内を移動可能な貫通状態を言う。

[0033] [エレクトロクロミック色素]

本発明に適用するエレクトロクロミック色素としては、前記金属酸化物を含む多孔質へ担持可能であれば、いかなる色素であってもよい。

[0034] 好ましくは、前記一般式(A)及び一般式(B)と一般式(C)を配位子とする金属錯体とから選ばれる少なくとも1種の化合物を挙げることができる。

[0035] 以下、前記一般式(A)、(B)、(C)で表される化合物について、順次説明する。

[0036] はじめに、本発明に係る前記一般式(A)で表されるエレクトロクロミック化合物について説明する。

[0037] 式中、 R_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。Xは $>N-R_4$ 、酸素原子または硫黄原子を表し、 R_4 は水素原子、または置換基を表す。

[0038] 一般式(A)において、 R_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表すが、 R_1 、 R_2 、 R_3 で表される置換基の具体例としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニ

ル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基等)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルフォニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基、フェニルスルホンアミド基、ナフチルスルホンアミド基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホノ基(例えば、ホスホノエチル基、ホスホノプロピル基、ホスホノオキシエチル基)、オキザモイル基等を挙げることができる。また、これらの基はさらにこれらの基で置換されていてもよい。

[0039] R_1 は、置換もしくは無置換のアリール基であり、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、更に好ましくは置換もしくは無置換の2-ヒドロキシフェニル基または4-ヒドロキシフェニル基である。

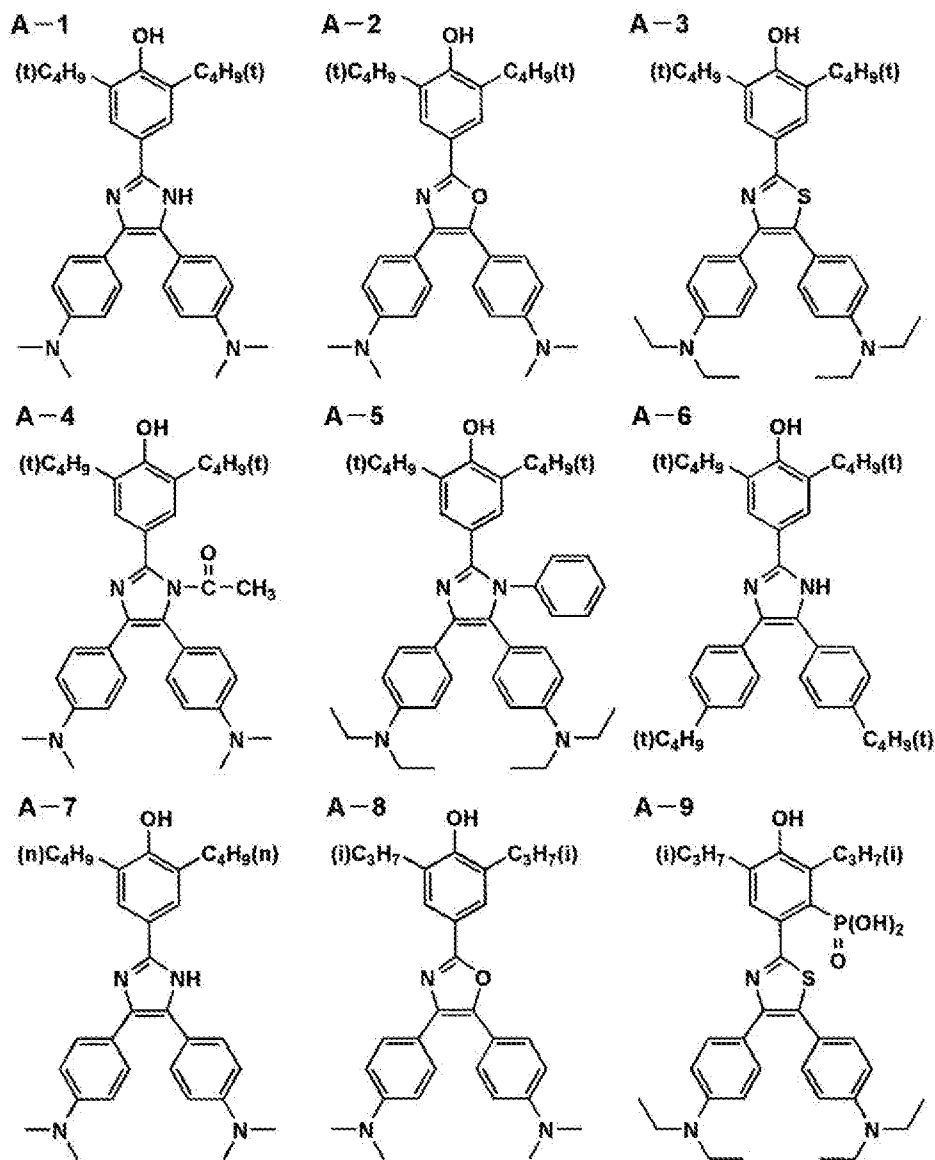
[0040] R_2 及び R_3 として好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環基であり、より好ましくは、 R_2 及び R_3 のいずれか一方がフェニル基、他方がアルキル基、更に好ましくは R_2 及び R_3 の両方がフェニル基である。

[0041] Xとして好ましくは $>N-R_4$ である。 R_4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族基、複素環基、アシル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1~10のアル

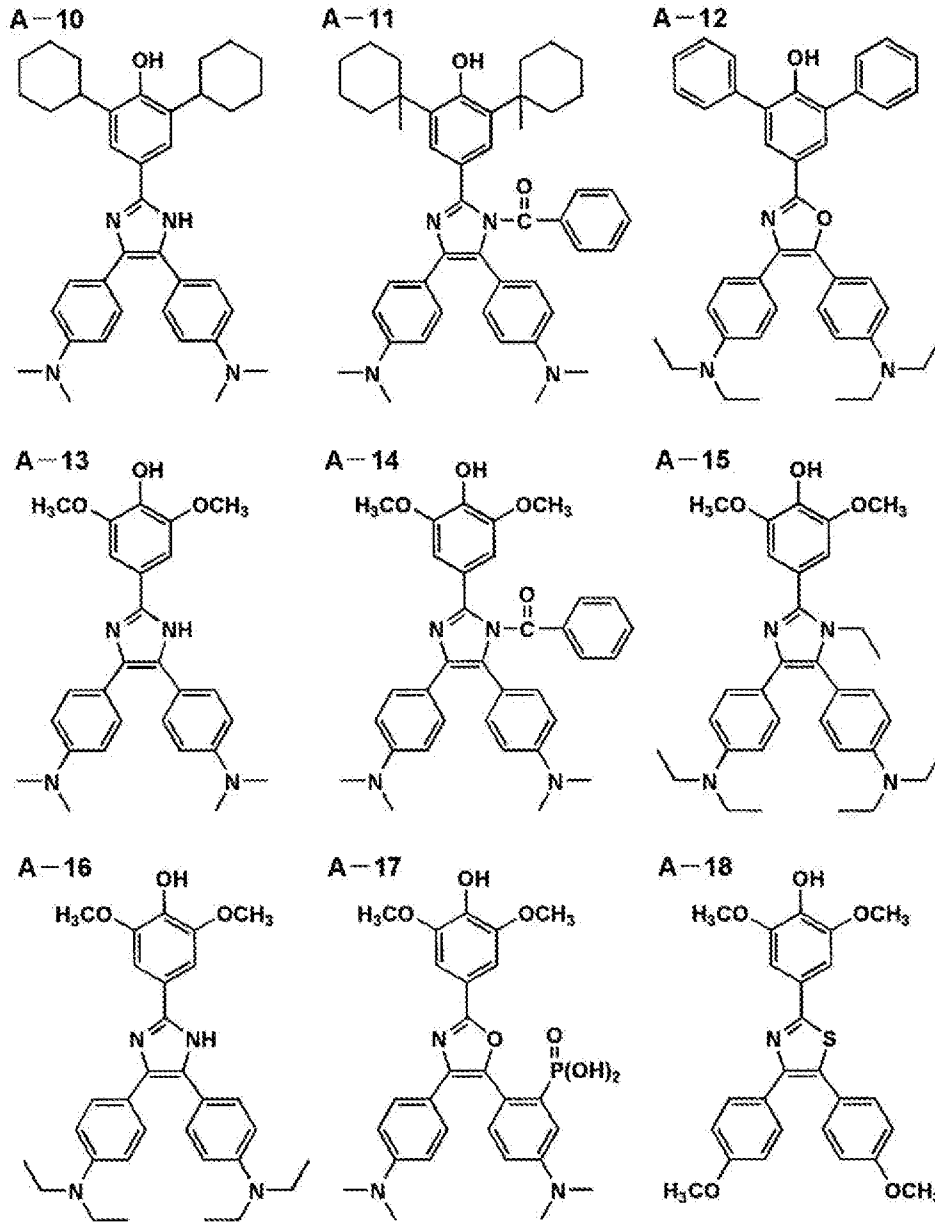
キル基、炭素数5～10のアリール基、アシル基である。

[0042] 以下に、一般式(A)で表される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。

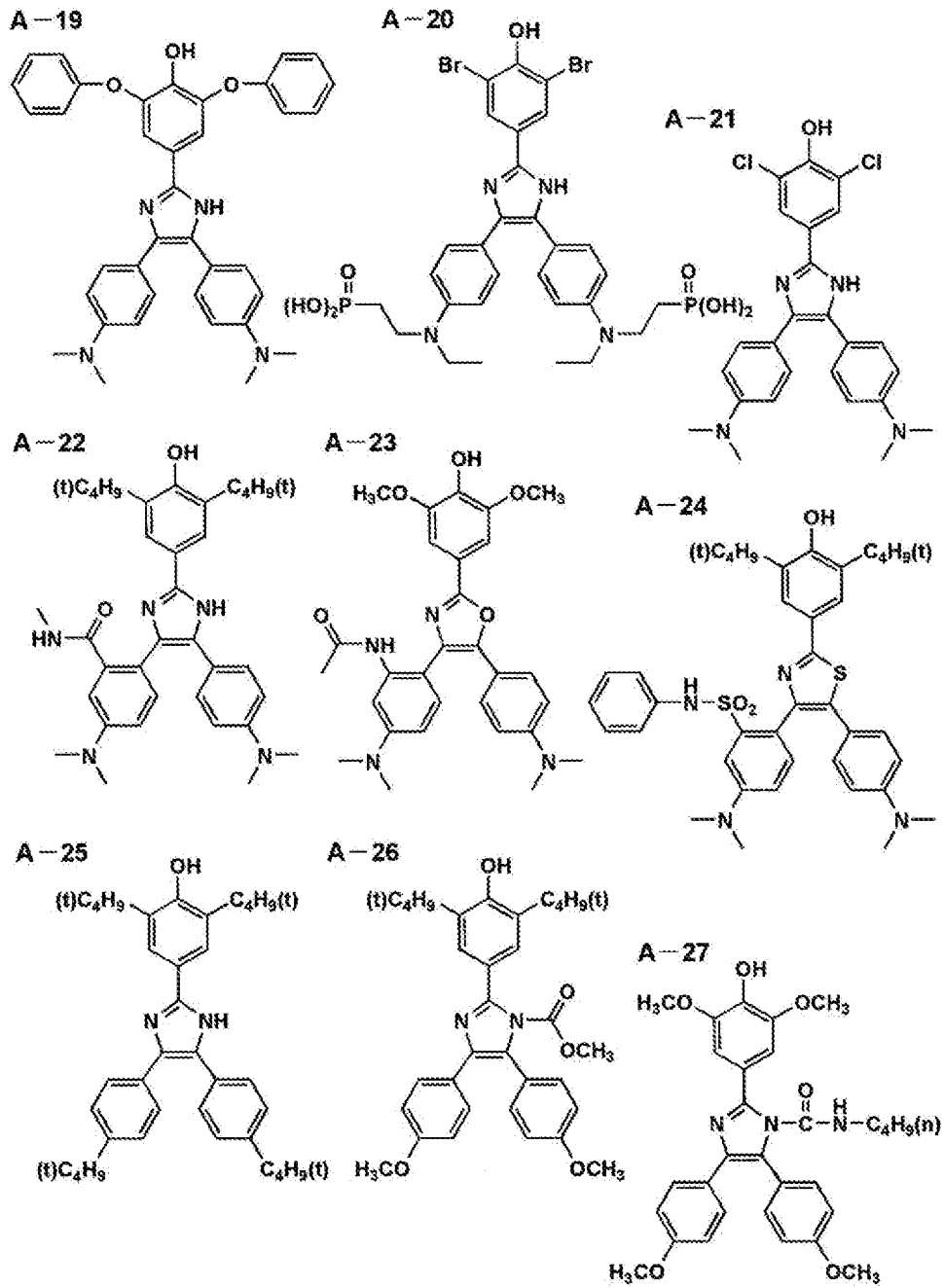
[0043] [化4]



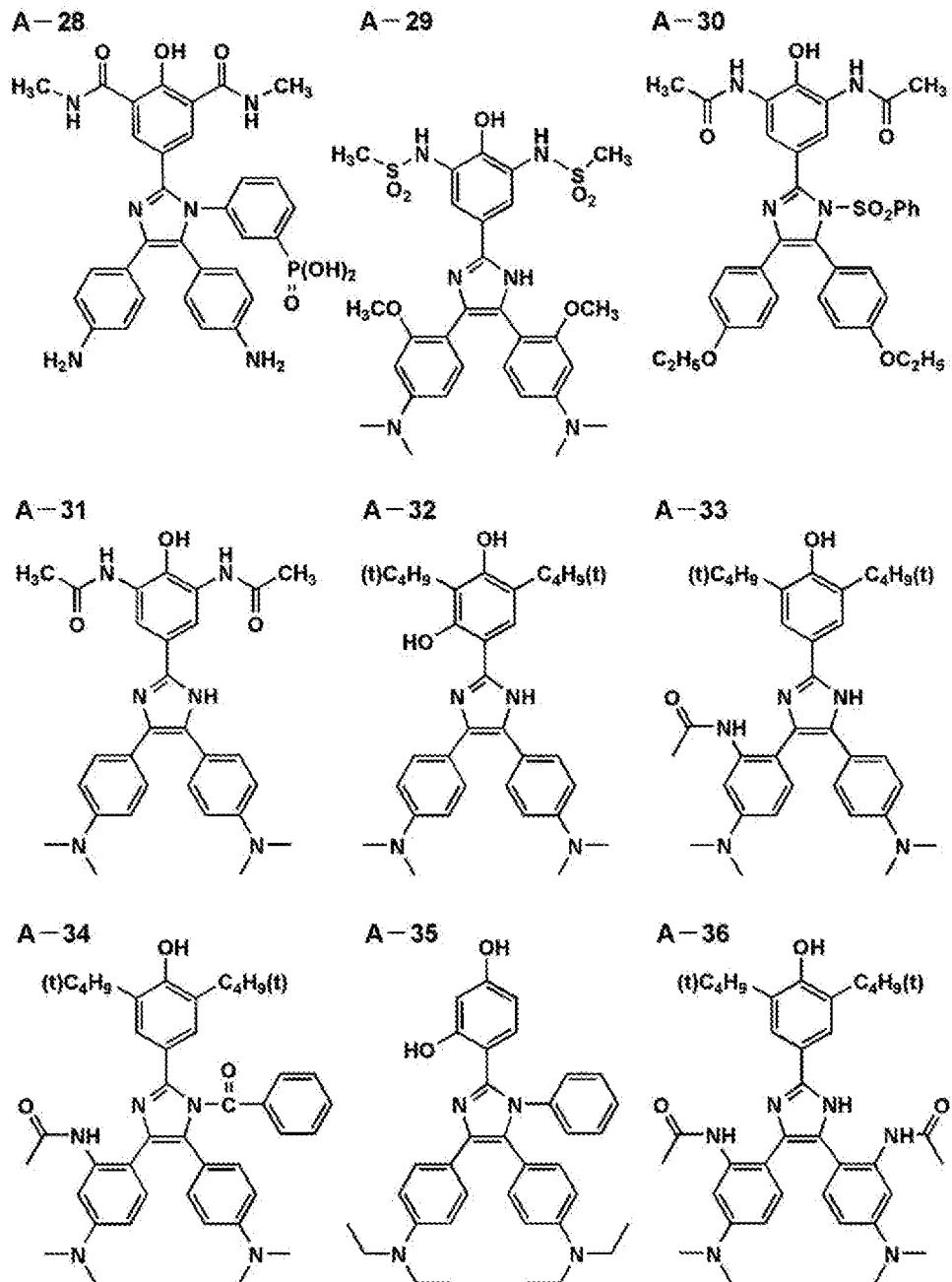
[0044] [化5]



[0045] [化6]

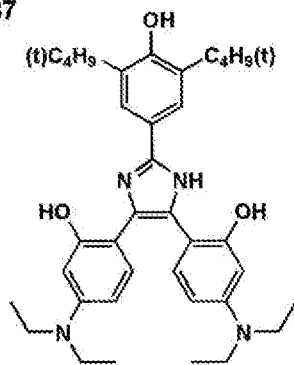


[0046] [化7]

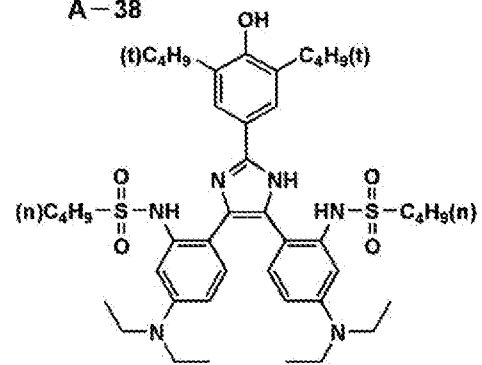


[0047] [化8]

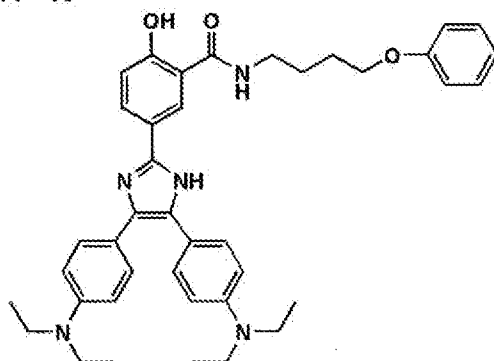
A-37



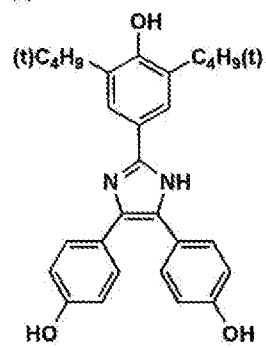
A-38



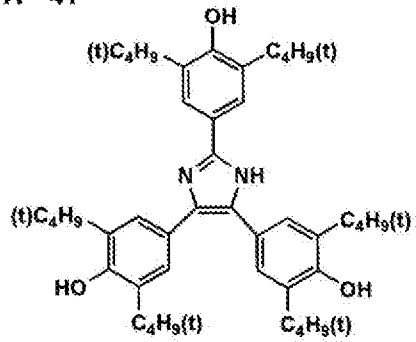
A-39



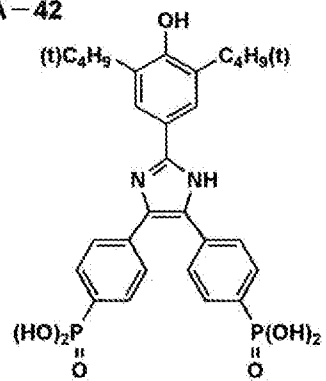
A-40



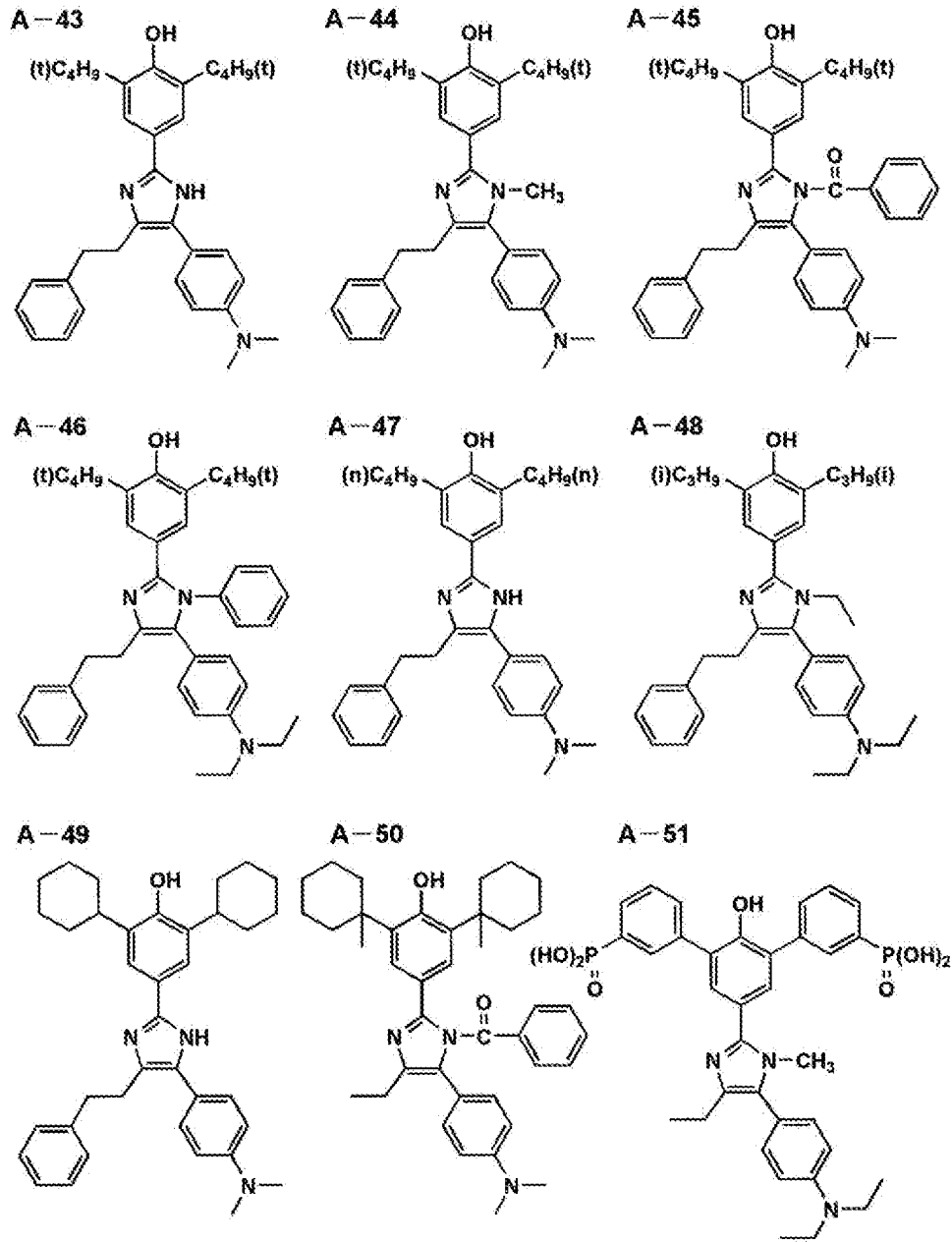
A-41



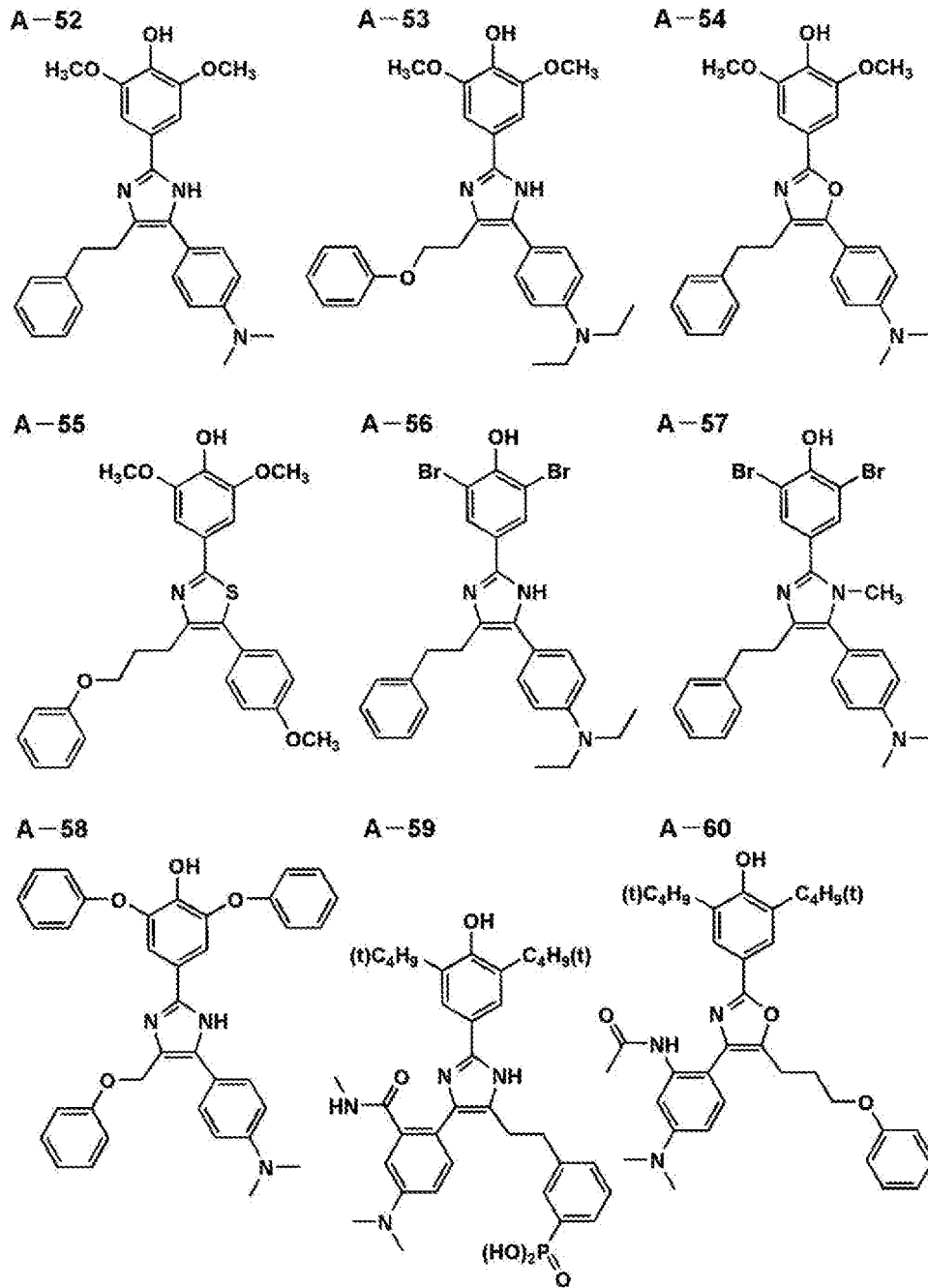
A-42



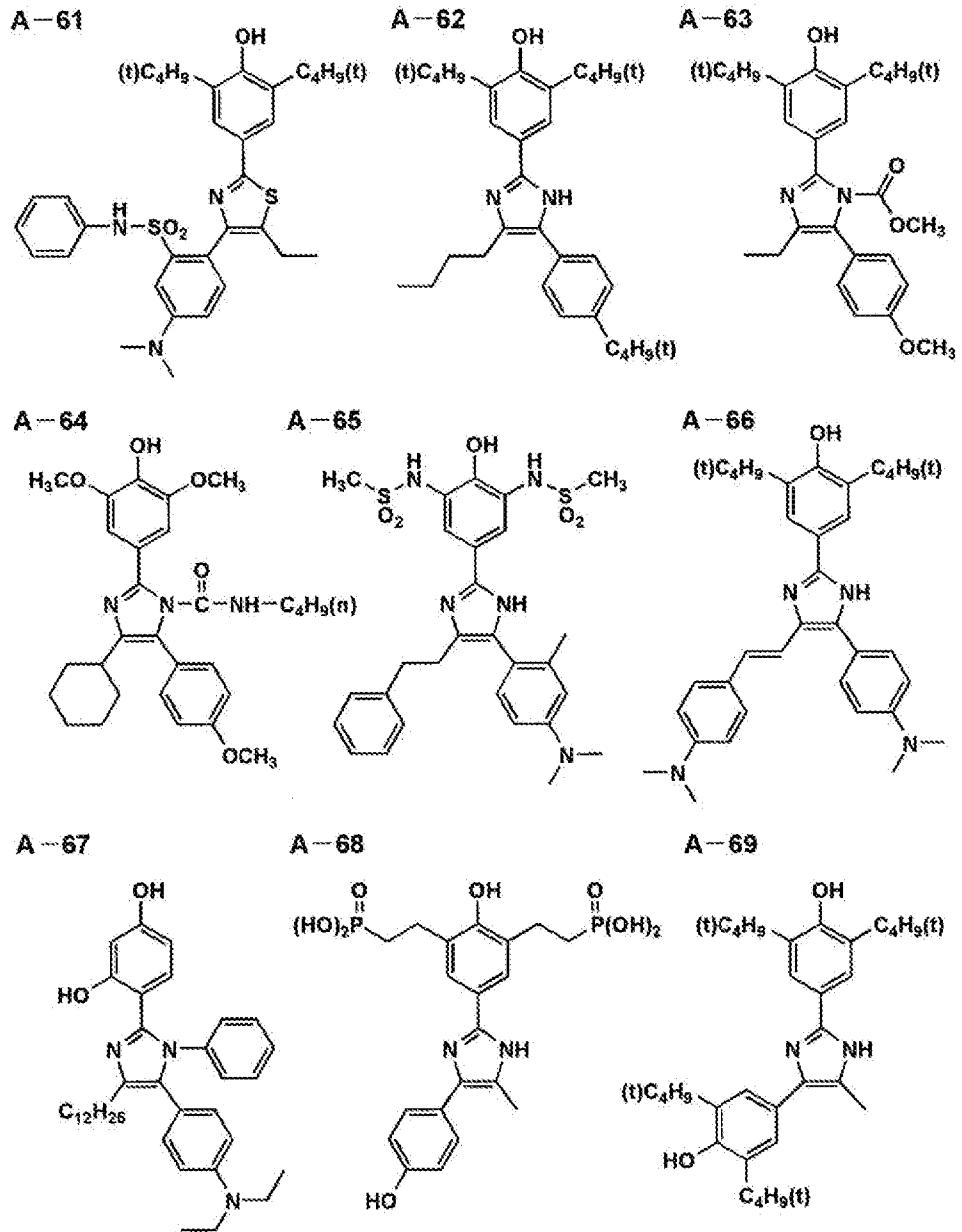
[0048] [化9]



[0049] [化10]

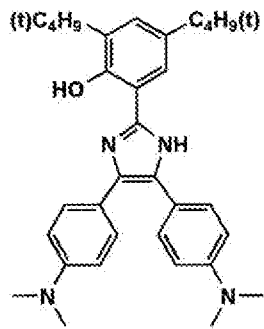


[0050] [化11]

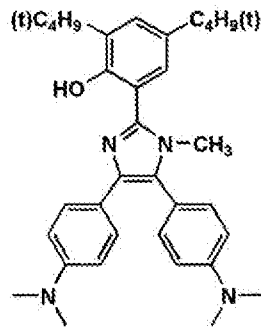


[0051] [化12]

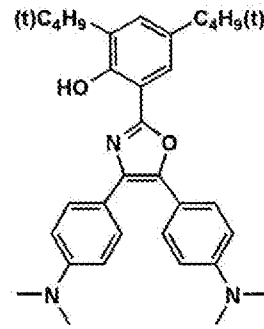
A-70



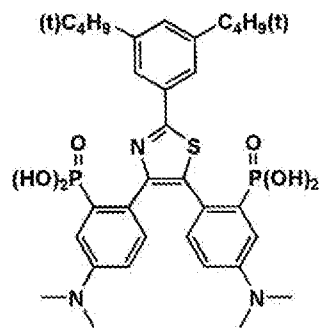
A-71



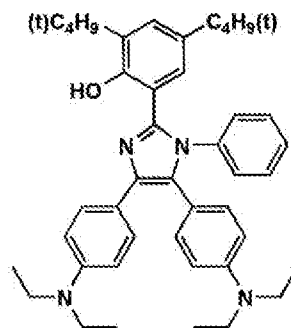
A-72



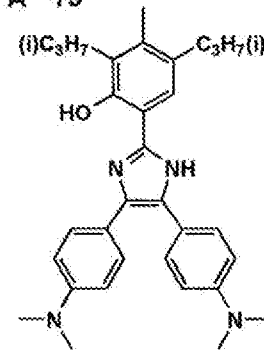
A-73



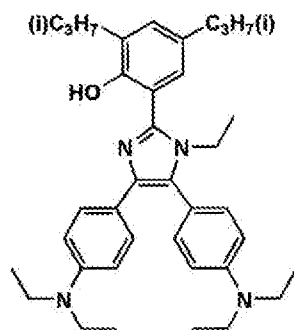
A-74



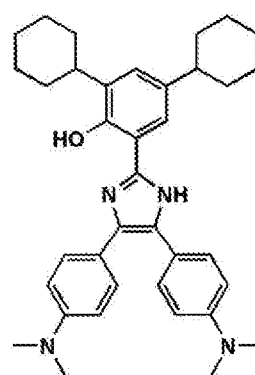
A-75



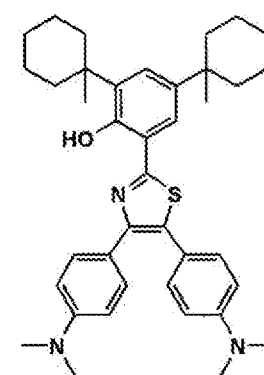
A-76



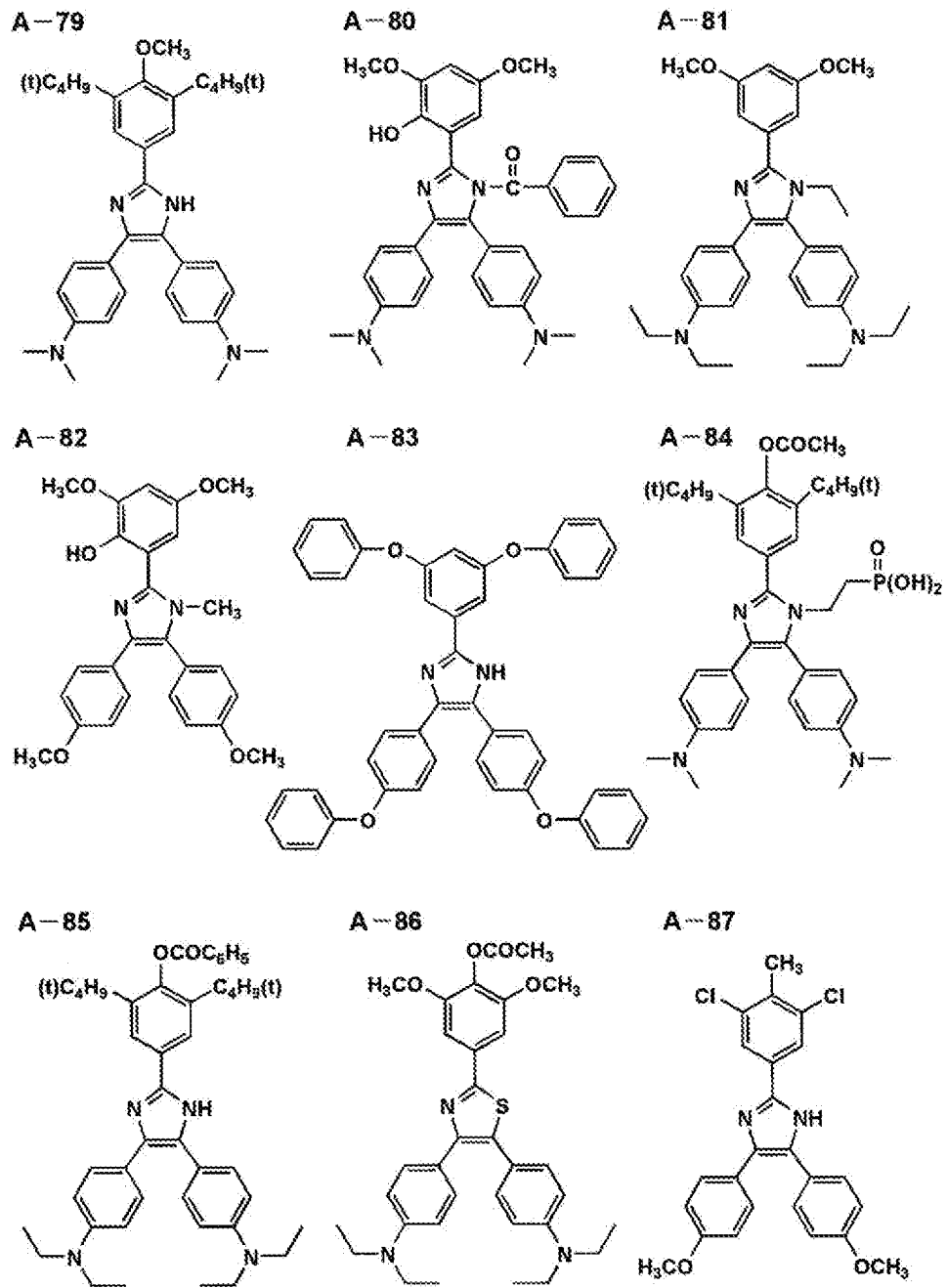
A-77



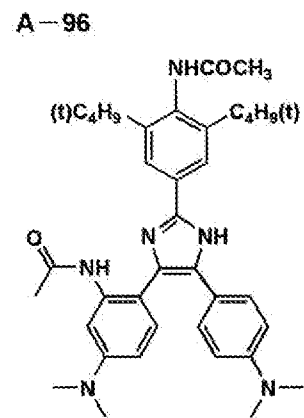
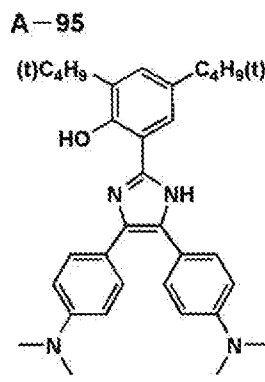
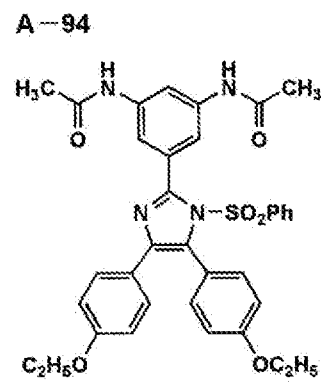
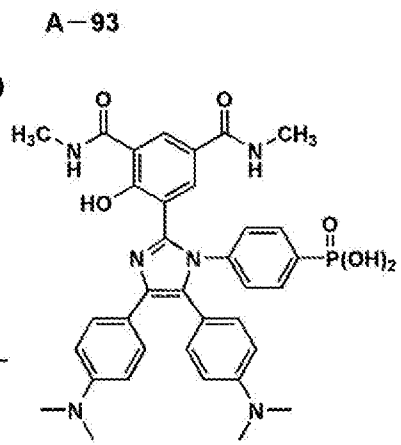
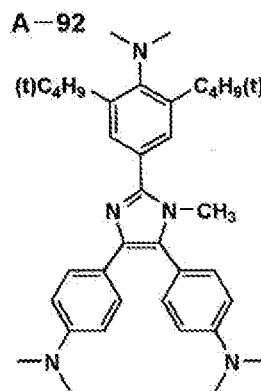
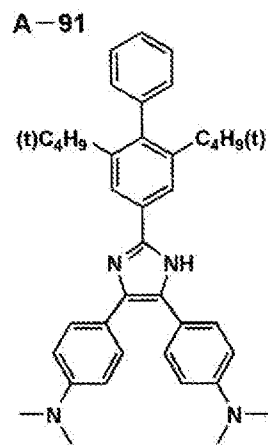
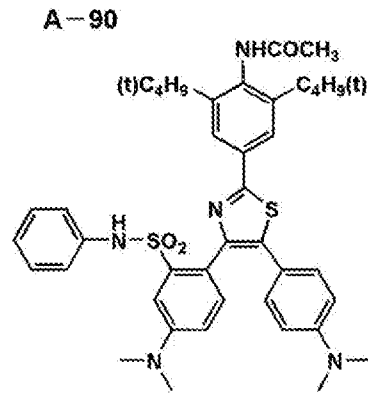
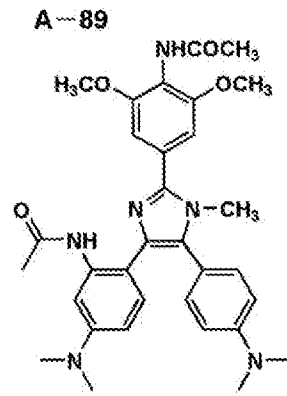
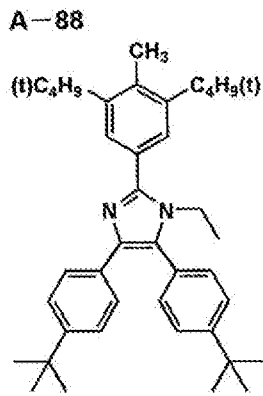
A-78



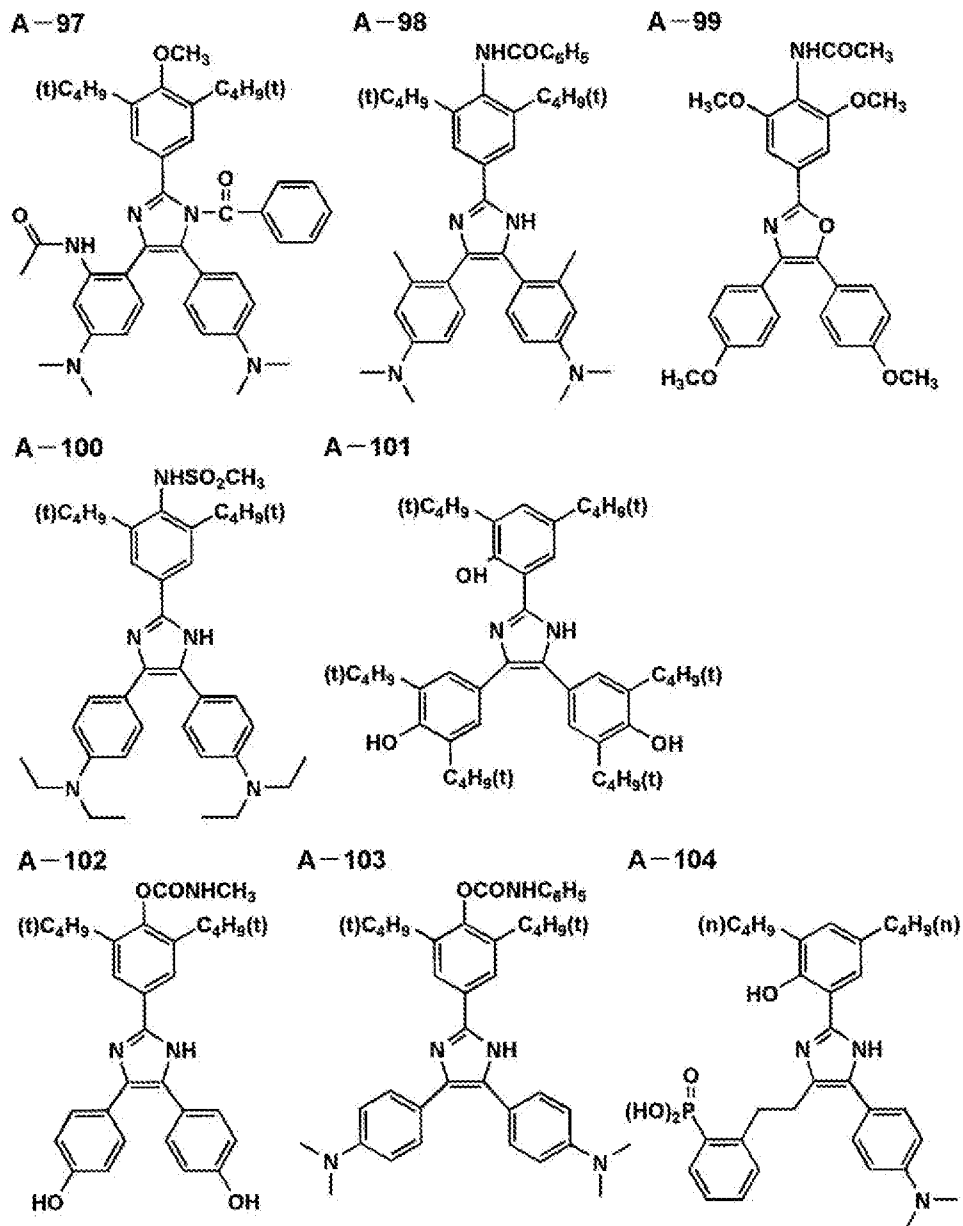
[0052] [化13]



[0053] [化14]

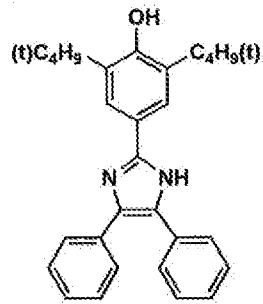


[0054] [化15]

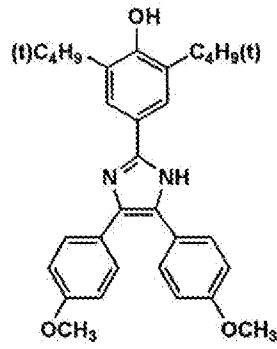


[0055] [化16]

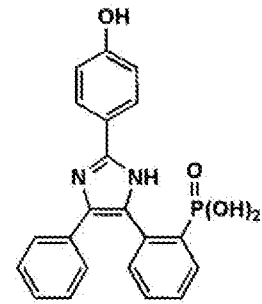
A-105



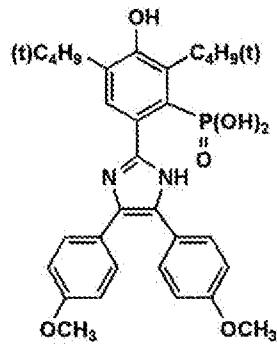
A-106



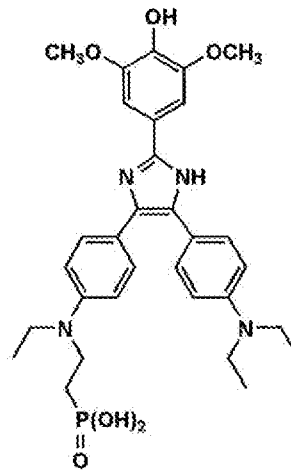
A-107



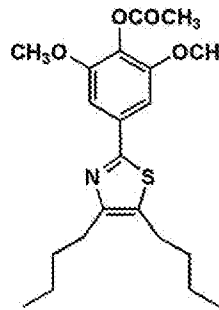
A-108



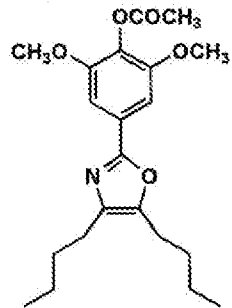
A-109



A-110

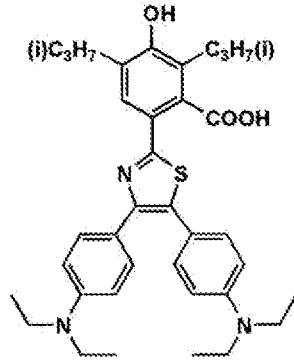


A-111

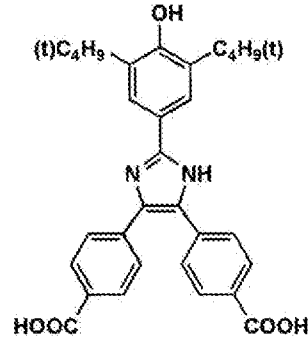


[0056] [化17]

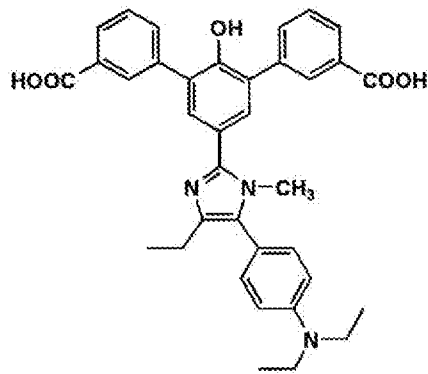
A-112



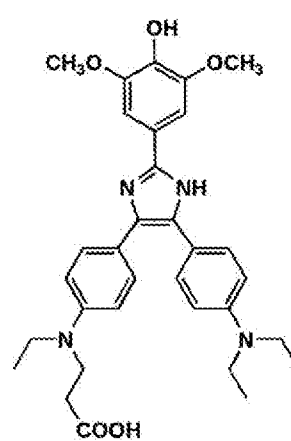
A-113



A-114



A-115



[0057] 次いで、本発明に係る前記一般式(B)で表されるピオロゲン系のエレクトロクロミック化合物について説明する。

[0058] 一般式(B)で表されるピオロゲン系化合物は分子構造中にホスホノ基を有し、後述する透明導電性無機微粒子の表面に担持固定することが可能であり、非観察側電極にメモリー性を有しない電子注入可能な構成層を設けることができる。

[0059] 一般式(B)中、 R^3 は、 $-(CH_2)_m-$ (ここにおいてmは0或いは1~10の整数を表す。)、各々炭素原子数14までのアリーレン基、ヘテロアリーレン基、或いは各々炭素原子数10までの分岐アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基、或いはシクロアルキレン基であり、各々のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、分岐アルキレン基、分岐アルケニレン基、アラルキレン基、或いはシクロアルキレン基は任意に $-P(O)(OH)_2$ 基を $-(CH_2)_n-$ 基を介して有していてもよい。また、任意に置換されていてもよい。ここにおいてnは0或いは1~10の整数を表す。

- [0060] R^4 は、 R^5R^6 で表される基であり、ここにおいて R^5 は、 $-(CH_2)_p-$ （ここにおいて p は0或いは1~10の整数を表す。）を表し、 R^6 は、 $-P(O)(OH)_2$ 基、或いは、各々炭素原子数14までのアリアル基、ヘテロアリアル基、各々炭素原子数10までの分岐アルキル基、アルケニル基、或いはシクロアルキル基、又は水素原子を表す。
- [0061] X_2^- は、荷電を中和するイオンを表す。
- [0062] また、 R^1 で表される、前記、炭素数14までのアリーレン基、ヘテロアリーレン基、各々炭素数10までの分岐のアルキレン基、分岐のアルケニレン基、アラルキレン基、或いはシクロアルキレン基は、任意に、置換基を有してもよく、これらの基は一つ或いは2以上置換されていてもよく、また複数置換されている場合、それぞれ異なってもまた同じ置換基でもよい。
- [0063] これらの置換基としては、以下の基が挙げられる。
- [0064] 低級アルキル基、低級アルケニル基、フェニル置換—低級アルキル基、ジフェニル置換—低級アルキル基、フェニル基、フェノキシ基、低級アルカノイルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、低級アルキルアミノ基、ジ(低級アルキル)アミノ基、フェニルアミノ基、低級アルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、低級アルキルスルフォニルアミノ基、フェニルスルフォニルアミノ基、低級アルカノイル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N—低級アルキルカルバモイル基、N, N—ジ—(低級アルキル)カルバモイル基、ウレイド基、N—低級アルキルウレイド基、低級アルキルスルフォニル基、フェニルスルフォニル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アミノ基、低級アルキルアミノ基、ジ(低級アルキル)アミノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、或いは低級アルコキシカルボニル基で置換された低級アルコキシ基、炭素原子数3~7のアルコキシ基、そして2価のメチレンジオキシ基等があげられる。
- [0065] また、上記において挙げられたフェニル基、またベンゾイル基、フェニルアミノ基等に含まれるフェニル基は、全て、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはニトロ基等により置換されていてもよい。
- [0066] また、 R^4 で表されるアリアル基、ヘテロアリアル基、分岐のアルキル基、或いはアルケニル基、或いはシクロアルキル基等も無置換でもよいが、前記 R^1 の置換基として定

義された基により一つ或いは複数置換されていてもよい。

[0067] 前記一般式(B)において、好ましい化合物としては、 R^3 が、 $-(CH_2)_m-$ （ここにおいてmは、1、2、3を表す）、フェニル基($-(CH_2)_n-$ 基を介してp位が $-P(O)(OH)$ 基で置換されており、nは1或いは2を表す)であり、 R^4 (R^5R^6 で表される)において、 R^5 は $-(CH_2)_p-$ （ここにおいてpは0、1、2、3を表す)を表し、 R^6 は、未置換のフェニル或いはナフチル、或いは、炭素原子数1~4のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、フェノキシ基、或いはベンゾイル基によってモノー、ジー或いはトリー置換されたフェニル或いはナフチル基である。

[0068] また、 X_2^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $C_2F_6NO_4S_2^-$ 、或いは $CF_3SO_3^-$ であり、特に好ましくは、 Cl^- 、 PF_6^- である。

[0069] また、前記一般式(2)において、好ましい化合物として、 R^3 が、 $-(CH_2)_m-$ （ここにおいてmは、1、2、3を表す）、フェニル基($-(CH_2)_n-$ 基を介してp位が $-P(O)(OH)$ 基で置換されており、nは1或いは2を表す)であり、 R^4 (R^5 及び R^6 で表される)において、 R^5 は $-(CH_2)_p-$ （ここにおいてpは0、1、2、3を表す)を表し、 R^6 が、 $-P(O)(OH)_2$ 基であり、 X^- は、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $C_2F_6NO_4S_2^-$ 、或いは $CF_3SO_3^-$ であり、特に好ましくは、 Cl^- 、 PF_6^- である。

[0070] 以下に、一般式(B)で表される化合物の例を挙げる。

[0071] (B-1) 1-ホスホノプロピル-1' -メチル-4, 4' -ビピリジニウム ジブロマイド

(B-2) 1-ホスホノエチル-1' - (3-プロピルフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム ビス-ヘキサフルオロフォスフェート

(B-3) 1-ホスホノエチル-1' - (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム ジクロライド

(B-4) 1-ホスホノエチル-1' - (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム ビス-ヘキサフルオロフォスフェート

(B-5) 1-ホスホノエチル-1' - (ナフチル) -4, 4' -ビピリジニウム ジクロライド

(B-6) 1-ホスホノエチル-1' - (4-シアノナフチル) -4, 4' -ビピリジニウム

ム ジクロライド

(B-7) 1-ホスホノエチル-1' - (4-メチルフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム
ジクロライド

(B-8) 1-ホスホノエチル-1' - (4-シアノフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム
ジクロライド

(B-9) 1-ホスホノエチル-1' - (4-フルオロフェニル) -4, 4' -ビピリジニウム
ジクロライド

(B-10) 1-ホスホノエチル-1' - (4-フェノキシフェニル) -4, 4' -ビピリジ
ニウム ジクロライド

(B-11) 1-ホスホノエチル-1' - (4-t-ブチルフェニル) -4, 4' -ビピリジ
ニウム ジクロライド

(B-12) 1-ホスホノエチル-1' - (2, 6-ジメチルフェニル) -4, 4' -ビピリ
ジニウム ジクロライド

(B-13) 1-ホスホノエチル-1' - (3, 5-ジメチルフェニル) -4, 4' -ビピリ
ジニウム ジクロライド

(B-14) 1-ホスホノエチル-1' - (4-ベンゾフェノン) -4, 4' -ビピリジニウ
ム ジクロライド

(B-15) 1-ホスホノベンジル-1' - (3-プロピルフェニル) -4, 4' -ビピリジ
ニウム ジクロライド

(B-16) 1-ホスホノベンジル-1' - (3-プロピルフェニル) -4, 4' -ビピリジ
ニウム ビス-ヘキサフルオロフォスフェート

(B-17) 1-ホスホノベンジル-1' - (ホスホノエチル) -4, 4' -ビピリジニウム
ジクロライド

(B-18) 1-ホスホノベンジル-1' - (2, 4-ジニトロフェニル) -4, 4' -ビピリ
ジニウム ジクロライド

(B-19) 1-ホスホノベンジル-1' - (2, 4-ジニトロフェニル) -4, 4' -ビピリ
ジニウム ビス-ヘキサフルオロフォスフェート

(B-20) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-フェノキシフェニル) -4, 4' -ビピリ

ジニウム ジクロライド

(B-21) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-フェノキシフェニル) - 4, 4' - ビピリ

ジニウム ビス-ヘキサフルオロフォスフェート

(B-22) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-フルオロフェニル) - 4, 4' - ビピリジ

ニウム ジクロライド

(B-23) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-メチルフェニル) - 4, 4' - ビピリジニ

ウム ジクロライド

(B-24) 1-ホスホノベンジル-1' - (2, 4, 6-トリメチルフェニル) - 4, 4' -

ビピリジニウム ジクロライド

(B-25) 1-ホスホノベンジル-1' - (ベンジル) - 4, 4' - ビピリジニウム

ジクロライド

(B-26) 1-ホスホノベンジル-1' - (ナフチル) - 4, 4' - ビピリジニウム

ジクロライド

(B-27) 1-ホスホノベンジル-1' - (フェニル) - 4, 4' - ビピリジニウム

ジクロライド

(B-28) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-シアノフェニル) - 4, 4' - ビピリジニ

ウム ジクロライド

(B-29) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-ベンゾフェノン) - 4, 4' - ビピリジニ

ウム ジクロライド

(B-30) 1-ホスホノベンジル-1' - (4-シアノフェニル) - 4, 4' - ビピリジニ

ウム ジクロライド

(B-31) 1-ホスホノベンジル-1' - (2, 6-ジメチルフェニル) - 4, 4' - ビピ

リジニウム ジクロライド

(B-32) 1-ホスホノベンジル-1' - (3, 5-ジメチルフェニル) - 4, 4' - ビピ

リジニウム ジクロライド

(B-33) 1-ホスホノベンジル-1' - (2, 4, 6-トリメチルフェニル) - 4, 4' -

ビピリジニウム トリフルオロメタンスルホンイミド

これらの化合物の製造法は前記国際公開第2004/067673号パンフレットに記

載されている。

[0072] 次いで、本発明に係る前記一般式(C)で表される化合物について説明する。

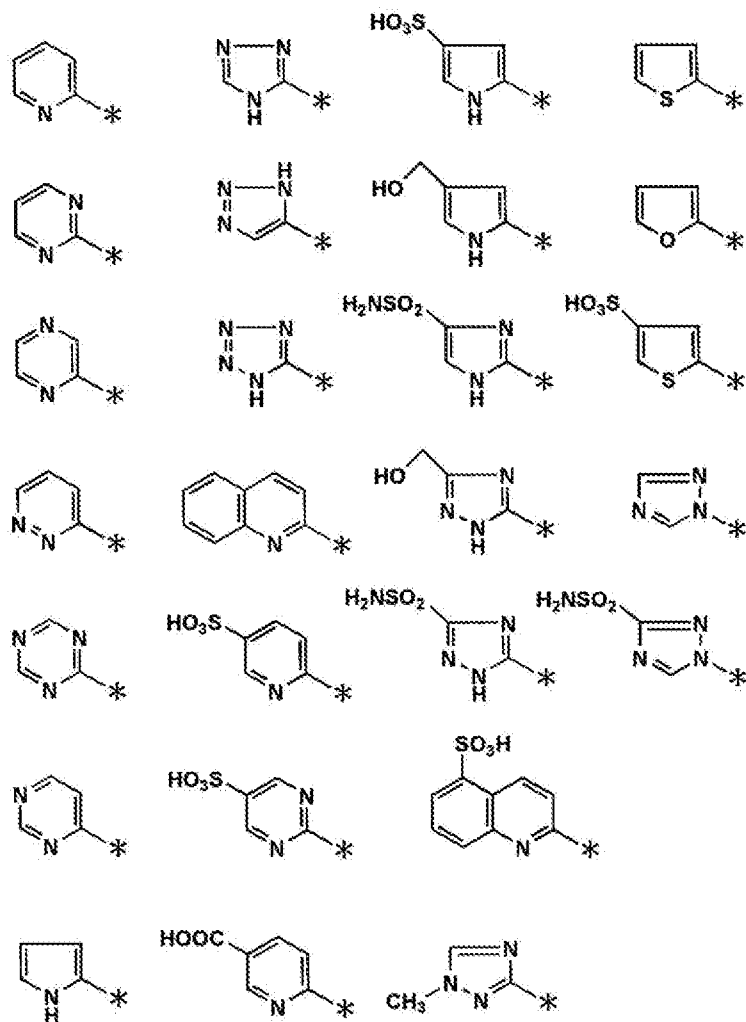
[0073] 前記一般式(C)において、 X_1 及び X_2 は各々 $-NR'_1-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を表す。 R'_1 は水素原子または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Y_1 及び Y_2 は各々 CR'_2 またはNを表す。 R'_2 は水素原子または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Z_1 及び Z_2 は各々 X_1 、 Y_1 及び X_2 、 Y_2 と共に複素環を形成するための原子群を表す。 X_1 、 Y_1 、 Z_1 及び X_2 、 Y_2 、 Z_2 で形成される複素環は各々置換基を有していてもよく、また縮合環を形成していてもよい。また、これらの複素環は他の炭化水素環或いは複素環を介して全体として一つの縮合環を形成していてもよい。複素環を構成する原子群の個数に特に制限はないが、5員環または6員環であることが好ましい。

[0074] 前記含窒素複素環の中で好ましいものとして、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、プリン環等が挙げられる。また、これらの含窒素複素環が有する置換基としては特に制限はないが、中でもヒドロキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、カルボキシル基、スルファモイル基、ヒドロキシアルキル基等の親水性の高い置換基が好ましい。

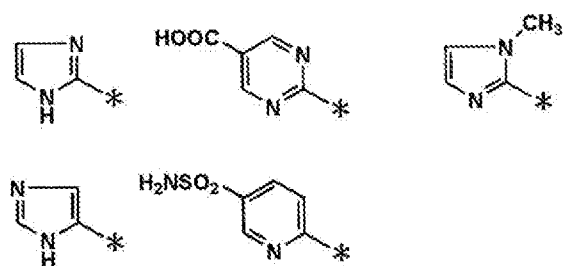
[0075] 以下、本発明に係る一般式(C)で表される化合物を構成する複素環基の代表的具体例を挙げる。

[0076] [化18]

*はもう一方の複素環基との結合手を表す。

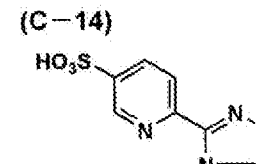
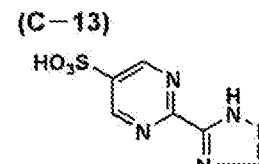
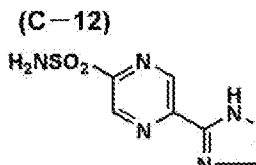
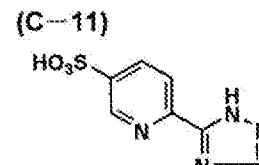
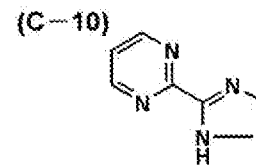
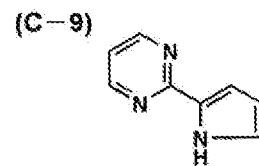
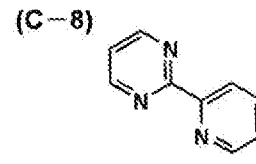
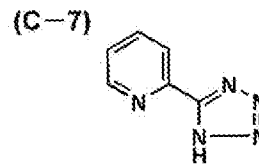
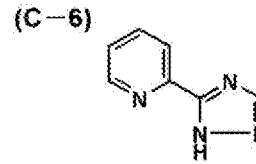
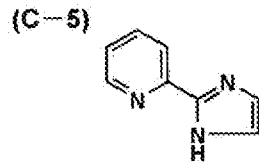
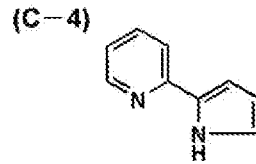
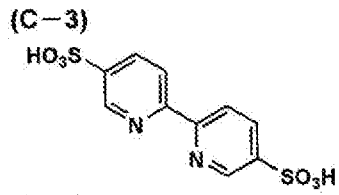
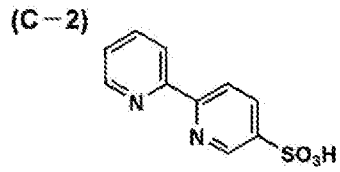
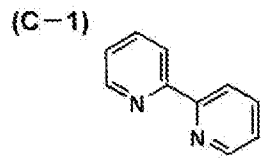


[0077] [化19]



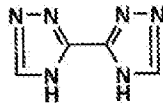
[0078] 次に、一般式(C)で表される化合物の代表的具体例を以下に挙げる。

[0079] [化20]

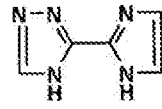


[0080] [化21]

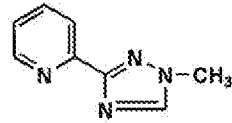
(C-15)



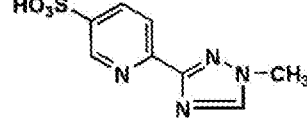
(C-16)



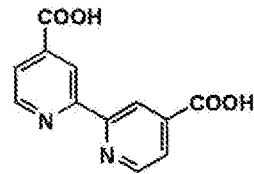
(C-17)



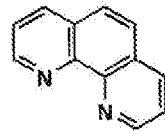
(C-18)



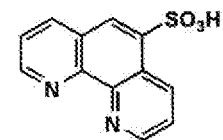
(C-19)



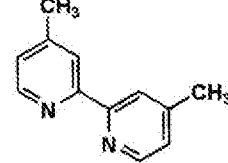
(C-20)



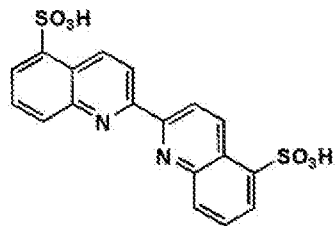
(C-21)



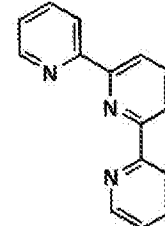
(C-22)



(C-23)

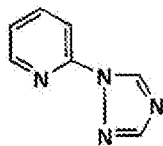


(C-24)

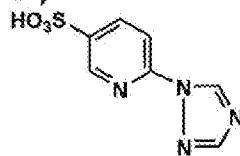


[0081] [化22]

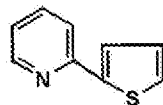
(C-25)



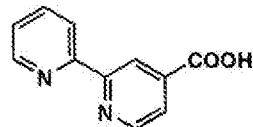
(C-26)



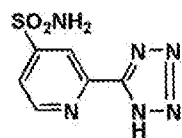
(C-27)



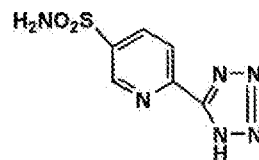
(C-28)



(C-29)

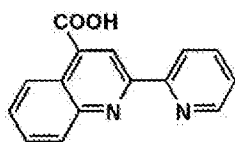


(C-30)

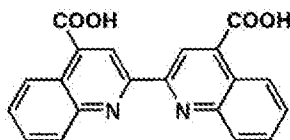


[0082] [化23]

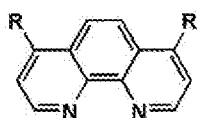
(C-31)



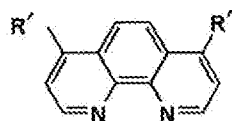
(C-32)



(C-33)

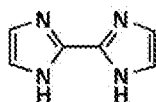
R: $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$

(C-34)

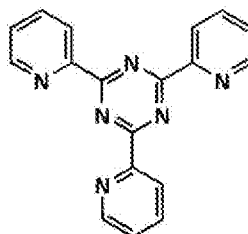


R' :

(C-35)



(C-36)



[0083] これらの化合物は、市販品として購入することもでき、またバイルシュタイン・ハンドブーフ・デア・オーガニッシェン・ヘミー (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie)、アンナーレン・デア・ヘミー (Ann. Chem.)、ケミカル・アブストラクツ (Chem. Abstracts)、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.)、モナツシェフテ・ヒュール・ヘミー (Monatsch. Chem.)、ジュルナル・デア・ルツシシユン・フィジカリツシユヘミツシエン・ゲゼルシャフト (Journal

der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft)等の抄録誌、報
文献に数多く報告されておりこれらに記載された方法を用いて合成することができる
。

[0084] 一般式(C)で表される化合物のうち特に好ましい化合物は、(C-1)、(C-6)、(C-7)、(C-31)、(C-36)である。

[0085] また、一般式(C)で表される化合物を配位子とする金属錯体に用いられる金属としては、一般式(C)と配位可能な金属であれば如何なる金属であってもよいが、Fe、Co、Ru、Rh、Pd、Ni、Cu、Zn等を好ましく用いることができる。

[0086] [エレクトロクロミック色素の金属酸化物を含む多孔質層への担持]

本発明の表示素子の製造方法においては、表示素子の1画素内のエレクトロクロミック色素の、金属酸化物を含む多孔質層への担持量の均一性を向上させる機能を有する複数種のインクを、金属酸化物を含む多孔質層にインクジェット装置により吐出することを特徴とする。

[0087] 本発明に適用可能なインクジェット装置としては、従来公知のインクジェット吐出装置(インクジェットプリンタ)を制限なく適用することができ、インクジェット記録ヘッドとしては、オンデマンド方式でもコンティニユアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等)等など何れの吐出方式を用いても構わない。

[0088] 更に、本発明に適用可能なインクジェット装置としては、圧力印加手段と電界印加手段とを用いた射出方法を適用することができる。この射出方法は、0.1~100 μ mの内径の吐出口を有するノズルを用い、インクに任意波形の電圧を印加して、このインクを帯電させることにより、そのインク液滴を吐出口から、基材に吐出する方法である。即ち、この射出方法はノズルの吐出口の内径が0.1~100 μ mであり、電界強度分布が狭くなっているため、ノズル内に供給された導電性インクに任意波形の電圧を印加することにより電界を集中させることができる。その結果、形成されるインク液滴を微小で、且つ形状の安定化したものとすることができる。従って、従来よりも微細な、

例えば、1pl(ピコリットル)未満の複数のインク液滴からなるインク液滴パターンを基材に形成することができる。また、電界強度分布が狭くなっているため、ノズル内の導電性インクに印加する総印加電圧を低減することができる。また、インク液滴はノズルから吐出された直後、電界と電荷の間に働く静電力により加速されるが、ノズルから離れると電界は急激に低下するので、その後は空気抵抗により減速する。しかしながら、微小液滴で且つ電界が集中したインク液滴は、樹脂層に近づくにつれ鏡像力により加速される。この空気抵抗による減速と鏡像力による加速とのバランスをとることで、微小液滴を安定に飛翔させ、着弾精度を向上させることが可能となる。

- [0089] 本発明の表示素子の製造方法においては、インクの少なくとも1種が、上記説明したエレクトロクロミック色素を含むことが好ましい。
- [0090] また、本発明の表示素子の製造方法においては、本発明に係るインクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を金属酸化物を含む多孔質層から脱着し、エレクトロクロミック色素を再溶解させて、画素内にエレクトロクロミック色素を均一に拡散させる機能を有することが好ましい。
- [0091] 本発明において、インクにエレクトロクロミック色素を金属酸化物を含む多孔質層から脱着する機能を付与する方法としては、特に制限はなく、EC色素の極性、多孔質層の極性、インク溶媒の極性をコントロールし、EC色素の多孔質層への親和性を制御すればよい。具体的には、EC色素に含まれるカルボン酸基を介してEC色素の多孔質層への脱着を操作する場合には、EC色素のインクへの溶解性を向上させるため、インクを塩基性にして色素のカルボン酸基と対塩を作りやすい、例えば、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、アンモニア、ピリジン誘導体等の化合物をインクに含有させて、金属酸化物を含む多孔質層からEC色素を脱着することができる。これらインクに用いられる化合物はEC色素以外は揮発性であることが好ましい。
- [0092] また、本発明の表示素子の製造方法においては、本発明に係るインクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を金属酸化物を含む多孔質層に再吸着させる機能を有することが好ましい。
- [0093] 本発明において、インクにエレクトロクロミック色素を金属酸化物を含む多孔質層に再吸着する機能を付与する方法としては、特に制限はなく、EC色素の極性、多孔質

層の極性、インク溶媒の極性をコントロールし、EC色素の多孔質層への親和性を制御すればよい。具体的には、EC色素に含まれるカルボン酸基を介してEC色素の多孔質層への吸着を操作する場合には、インクにp-トルエンスルホン酸や酢酸やトリフルオロメタンスルホン酸等のカルボン酸基が解離しない酸性度の高い溶液、または、EC色素の溶解性が劣る溶液を用いることで、EC色素を、金属酸化物を含む多孔質層に再吸着させることができる。これらインクに用いられる化合物は、EC色素以外は揮発性であることが好ましい。

- [0094] エレクトロクロミック色素が、一般式(C)を配位子とする金属錯体の場合、金属錯体の錯体安定度定数のインク溶媒に対する差を利用して吸脱着を行うことも可能である。例えば、配位子の分子量が200以下程度であれば、メタノール、エタノール、アセトニトリル等の高極性溶媒に対して、錯体安定度定数が小さいため金属部分が錯体から外れやすく、金属錯体としても脱着されやすい。一方、トルエン、キシレン、ヘキサン等の非極性溶媒に対しては、錯体安定度定数が大きく吸着も強い傾向にある。
- [0095] また、エレクトロクロミック色素が金属錯体の場合、配位子化合物のみの吸脱着の操作を前述と同様に行い、その後、配位可能な金属インクを後から供給して、金属錯体を基板上で作製しても良い。
- [0096] また、本発明の表示素子の製造方法においては、本発明に係るインクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素の前記金属酸化物を含む多孔質層への吸着を阻害する機能を有することが好ましい。EC色素の多孔質層への吸着を阻害する方法として、特に制限はないが、エポキシ系やアクリル系化合物を含むポリマー溶液で多孔質膜の孔を塞ぐ方法、カルボン酸基や水酸基やリン酸基を有しているが電気化学的な酸化還元にイナートな化合物を含むインクをEC色素を含むインクを吐出する前に吐出する方法、等が挙げられる。具体的な化合物としては、安息香酸、1-ホスホノエチル-2-ピリジニウム-ボロマイド、1-ホスホノエチル-2-ヘキサン、1-ホスホノエチル-2-ドデカン等が挙げられる。
- [0097] また、吸着担体の表面の溶媒に対する濡れ性を変化させるインクであっても良い。例えば吸着担体の表面を疎水化するには、界面活性剤やアセチルアセトン等の化合物、表面を親水化するには、親水性基を有するアミド系の界面活性剤等をインク化

して用いることができる。

[0098] 吸着阻害をする空間領域は、表示素子を上から見た平面パターンであってもよく、また、表示素子を断面から見た深さ方向のパターンであってもよい。深さ方向のパターンを制御するには、吸着担体表面の撥水疎水を利用することができる。例えば、吸着担体表面が親水性になるインクを、インクの吸着担体への染み込み量を計算して、吸着担体に塗布して、その後、親水性インクを残りの染み込み量を計算して付与すれば、吸着担体の表面から、疎水性～親水性のパターンを深さ方向に形成することが可能である。また、吸着担体の表面付近を親水性ポリマーコートして、コートされていない部分の吸着担体へエレクトロクロミック色素を飽和吸着させ、その後親水性ポリマーを水洗で除去して、第2のエレクトロクロミック色素を付与すれば、飽和吸着していないポリマーに覆われていた部分にのみ色素を吸着できる。これらを用いれば、深さ方向に、異なるエレクトロクロミック色素を配置することができ、フルカラー化や多色表示に有利な表示素子構成を実現できる。

[0099] 本発明に係るインクには、上記説明した他に、必要に応じて各種添加剤を適用することができる。

[0100] 本発明に係るインクにおいては、水溶性有機溶媒を用いることができる。本発明で用いることのできる水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキッド類(例えば、ジメチルスルホキッド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

[0101] 本発明に係るインクには、その他には、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

- [0102] 本発明に係るインクの調製については、特に制限は無いが、各種添加剤を含むインクの調製を行う場合、調製過程での凝集、沈降が生じないようにインクを調製することが好ましい。必要に応じて、添加物の添加順序、添加速度を調節する等の調合方法を取ることができる。
- [0103] 本発明に係るインクの粘度は、特に制限はないが、25°Cにおける粘度が2mPa・s以上、10mPa・s以下であることが好ましい。また、本発明のインクジェットインクの粘度は、シアレート依存性がない方が好ましい。
- [0104] また、本発明に係るインクにおいては、表面張力が40mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは25~35mN/mである。
- [0105] 本発明でいうインクの表面張力(mN/m)は、25°Cで測定した表面張力で値であり、その測定法は一般的な界面化学、コロイド化学の参考書等において述べられているが、例えば、新実験化学講座第18巻(界面とコロイド)、日本化学会編、丸善株式会社発行:P. 68~117を参照することができる。
- [0106] 本発明に係るインクにおいては、インク保存安定性の観点から、電気伝導度が1mS/m以上、500mS/m以下であることが好ましく、より好ましくは1mS/m以上、200mS/m以下であり、更に好ましくは、10mS/m以上、100mS/m以下である。また、本発明に係るインクの調製においては、イオン濃度を適宜調整することが好ましい。
- [0107] [表示素子の構成]
本発明に係る表示素子の対向電極間の構成層について、更に説明する。
- [0108] 本発明に係る請求の範囲7に記載の発明では、EC色素をインクジェット法により塗り分けることにより、実質的に互いに異なる色相となる表示領域を平面配置することで、カラー表示を行える様な構成とすることが好ましい。
- [0109] また、本発明に係る請求の範囲8に記載の発明では、対向電極間に銀塩電解質、白色散乱物を含有し、該対向電極の駆動操作により、実質的に黒表示、白表示、及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行える様な構成とすることが好ましい。
- [0110] また、本発明においては、黒以外の着色表示が、実質的に互いに異なる色相とな

る表示領域を平面配置することで、カラー表示を行うことが好ましい。EC色素によるカラー表示に加えて、銀塩化合物による黒表示を組み合わせ、一対電極間で、カラー表示と白黒表示を同時に行うことがさらに好ましい。異なる色相となる表示領域を平面配置する方法は、異なる種類の一般式(A)及び一般式(B)と一般式(C)を配位子とする金属錯体とから選ばれる少なくとも1種のエレクトロクロミック化合物を、インクジェット装置により塗り分けて金属酸化物多孔質層に担持させることが好ましい。

[0111] また、本発明に係る表示素子においてフルカラー表示を行う場合には、一対の対向電極間を隔壁で区切り、金属酸化物を含む多孔質層を形成させてから、各EC色素を含むインクを所定の区画に付与する方法や、予め金属酸化物を含む多孔質層を形成させて、EC色素の担持を阻害するインクを付与して区画を形成した後、各EC色素を含むインクを、所定の位置に付与する方法等を挙げることができる。

[0112] 〔電解質〕

本発明でいう「電解質」とは、一般に、水などの溶媒に溶けて溶液がイオン伝導性を示す物質(以下、「狭義の電解質」という。)をいうが、本発明の説明においては、狭義の電解質に電解質、非電解質を問わず他の金属、化合物等を含有させた混合物を電解質(「広義の電解質」という)。

[0113] 〔銀化合物〕

本発明に係る銀化合物とは、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。

[0114] 〔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を特徴とするが、多孔質白色散乱層を形成させて存在させてもよい。

[0115] 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。

[0116] 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(アナターゼ型ある

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。

- [0117] 本発明では、上記白色粒子の中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛が好ましく用いられる。また、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を用いることができる。
- [0118] 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。
- [0119] 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。
- [0120] 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 $-\text{COOM}$ または $-\text{SO}_3\text{M}$ (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。

[0121] 本発明においては、ゼラチン及びゼラチン誘導体、または、ポリビニルアルコールもしくはその誘導体を好ましく用いることができる。

[0122] 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、イソプレン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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 本発明において、水系化合物と白色顔料との水混和物を塗布する媒体は、表示素子の対向電極間の構成要素上であればいずれの位置でもよいが、対向電極の少なくとも一方の電極面上に付与することが好ましい。媒体への付与の方法としては、例えば、塗布方式、液噴霧方式、気相を介する噴霧方式として、圧電素子の振動を利用して液滴を飛翔させる方式、例えば、ピエゾ方式のインクジェットヘッドや、突沸を利用したサーマルヘッドを用いて液滴を飛翔させるバブルジェット(登録商標)方式のインクジェットヘッド、また空気圧や液圧により液を噴霧するスプレー方式等が挙げられる。

[0126] 塗布方式としては、公知の塗布方式より適宜選択することができ、例えば、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター

、含浸コーター、リバースローラーコーター、トランスファーローラーコーター、カーテンコーター、ダブルローラーコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ビードコーター、キャストコーター、スプレイコーター、カレンダーコーター、押し出しコーター等が挙げられる。

[0127] 媒体上に付与した水系化合物と白色顔料との水混和物の乾燥は、水を蒸発できる方法であればいかなる方法であってもよい。例えば、熱源からの加熱、赤外光を用いた加熱法、電磁誘導による加熱法等が挙げられる。また、水蒸発は減圧下で行ってもよい。

[0128] 本発明でいう多孔質とは、前記水系化合物と白色顔料との水混和物を電極上に塗布乾燥して多孔質の白色散乱物を形成した後、該散乱物上に、銀または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質液を与えた後に対向電極で挟み込み、対向電極間に電位差を与え、銀の溶解析出反応を生じさせることが可能で、イオン種が電極間で移動可能な貫通状態のことを言う。

[0129] 本発明に係る表示素子では、上記説明した水混和物を塗布乾燥中または乾燥後に、硬化剤により水系化合物の硬化反応を行うことが望ましい。

[0130] 本発明で用いられる硬膜剤の例としては、例えば、米国特許第4,678,739号の第41欄、同第4,791,042号、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、同61-249054号、同61-245153号、特開平4-218044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒド等)、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤(N,N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタン等)、N-メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素等)、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234157号等に記載の化合物)が挙げられる。水系化合物としてゼラチンを用いる場合は、硬膜剤の中で、ビニルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独または併用して使用することが好ましい。また、ポリビニルアルコールを用いる場合はほう酸やメタほう酸等の含ホウ素化合物の使用が好ましい。

[0131] これらの硬膜剤は、水系化合物1g当たり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。また、膜強度を上げるため熱処理や、硬化反応時の湿度調整を行うこ

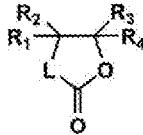
とも可能である。

[0132] [一般式(1)、(2)で表される化合物]

本発明に係る表示素子においては、電解質が、下記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有してもよい。

[0133] [化24]

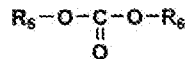
一般式(1)



[0134] 上記一般式(1)において、Lは酸素原子またはCH₂を表し、R₁～R₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0135] [化25]

一般式(2)



[0136] 上記一般式(2)において、R₅、R₆は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0137] はじめに、一般式(1)で表される化合物について説明する。

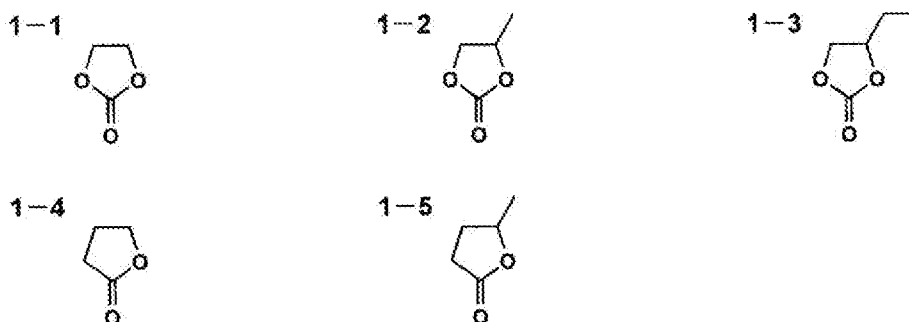
[0138] 前記一般式(1)において、Lは酸素原子またはCH₂を表し、R₁～R₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0139] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチ

ル基等、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等、アルコキシアルキル基として、例えば、 β -メトキシエチル基、 γ -メトキシプロピル基等、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等を挙げることができる。

[0140] 以下、一般式(1)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。

[0141] [化26]



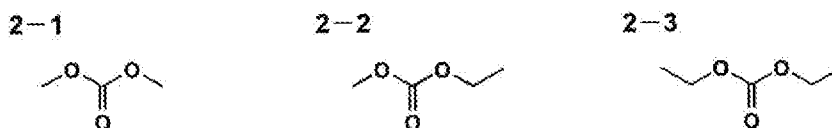
[0142] 次いで、一般式(2)で表される化合物について説明する。

[0143] 前記一般式(2)において、 R_5 、 R_6 は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0144] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等、アルコキシアルキル基として、例えば、 β -メトキシエチル基、 γ -メトキシプロピル基等、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等を挙げることができる。

[0145] 以下、一般式(2)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。

[0146] [化27]



[0147] 上記例示した一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物の中でも、特に、例示化合物(1-1)、(1-2)、(2-3)が好ましい。

[0148] 一般式(1)、(2)で表される化合物は電解質溶媒の1種であるが、本発明に係る表示素子においては、本発明の目的効果を損なわない範囲でさらに別の溶媒を併せて用いることができる。具体的には、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, Nジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、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、エタノール、メタノール、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、水等が挙げられる。これらの溶媒の内、凝固点が -20°C 以下、かつ沸点が 120°C 以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。

[0149] さらに本発明で用いることのできる溶媒としては、J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", 4th ed., John Wiley & Sons(1986)、Y. Marcus, "Ion Solvation", John Wiley & Sons(1985)、C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Chemistry", 2nd ed., VCH(1988)、G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, "Nonaqueous Electrolytes Handbook", Vol. 1, Academic Press(1972)に記載の化合物を挙げることができる。

[0150] 本発明において、電解質溶媒は単一種であっても、溶媒の混合物であってもよいが、エチレンカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。エチレンカーボネートの添加

量は、全電解質溶媒質量の10質量%以上、90質量%以下が好ましい。特に好ましい電解質溶媒は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの質量比が7/3～3/7の混合溶媒である。プロピレンカーボネート比が7/3より大きいとイオン伝導性が劣り応答速度が低下し、3/7より小さいと低温時に電解質が析出しやすくなる。

[0151] [ハロゲンイオン、銀イオン濃度比]

本発明に係る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[Ag] (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。

[0152] 式(1): $0 \leq [X] / [Ag] \leq 0.01$

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]/[Ag]が0.01よりも大きい場合は、銀の酸化還元反応時に、 $X \rightarrow X_2$ が生じ、 X_2 は黒化銀と容易にクロス酸化して黒化銀を溶解させ、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、 $0 \leq [X] / [Ag] \leq 0.001$ 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。

[0153] 本発明に係る表示素子においては、銀化合物を溶解させるためのハロゲン以外の銀溶剤を用いることができる。好ましい銀塩溶剤としては、特開2005-266652号公報に記載の一般式(1)～(7)で表される化合物を挙げることができる。これらの中で、特に好ましい化合物は、一般式(2)、(6)で表される化合物である。

[0154] [電解質—銀塩]

本発明に係る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-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-トルエン

スルホン酸銀が好ましい。

[0155] 本発明に係る電解質に含まれる銀イオン濃度は、 $0.2 \text{モル/kg} \leq [\text{Ag}] \leq 2.0 \text{モル/kg}$ が好ましい。銀イオン濃度が 0.2モル/kg より少ないと希薄な銀溶液となり駆動速度が遅延し、 2モル/kg よりも大きいと溶解性が劣化し、低温保存時に析出が起きやすくなる傾向にあり不利である。

[0156] 本発明に係る表示素子においては、上記説明した構成要素の他、必要に応じて種々の構成層を設けることができる。

[0157] [電子絶縁層]

本発明に係る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、バインダー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(溶剤に可溶性有機物又は無機物類と溶剤に溶解しないバインダー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] [電解質材料]

本発明に係る表示素子において、電解質が液体である場合には、以下の化合物を電解質中に含むことができる。カリウム化合物としてKCl、KI、KBr等、リチウム化合

物として LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 等、テトラアルキルアンモニウム化合物として過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライド等が挙げられる。また、特開2003-187881号公報の段落番号〔0062〕～〔0081〕に記載の熔融塩電解質組成物も好ましく用いることができる。さらに、 I^-/I_3^- 、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 、キノン/ヒドロキノン等の酸化還元対になる化合物を用いることができる。

[0161] また、支持電解質が固体である場合には、電子伝導性やイオン伝導性を示す以下の化合物を電解質中に含むことができる。

[0162] パーフルオロスルホン酸を含むフッ化ビニル系高分子、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、トリフェニルアミン類、ポリビニルカルバゾール類、ポリメチルフェニルシラン類、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 Cu_2Se 、 AgCrSe_2 等のカルコゲニド、 CaF_2 、 PbF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 、 TlSn_2F_5 、 CeF_3 等の含F化合物、 Li_2SO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 等のLi塩、 ZrO_2 、 CaO 、 Cd_2O_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 AgBr 、 AgI 、 CuCl 、 CuBr 、 CuBr 、 CuI 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、 AgSBr 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHAgI}$ 、 $\text{Rb}_4\text{Cu}_7\text{I}_{16}\text{Cl}_{13}$ 、 $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ 、 LiN 、 Li_5NI_2 、 Li_6NBr_3 等の化合物が挙げられる。

[0163] また、支持電解質としてゲル状電解質を用いることもできる。電解質が非水系の場合、特開平11-185836号公報の段落番号〔0057〕～〔0059〕に記載のオイルゲル化剤を用いることができる。

[0164] 〔電解質添加の増粘剤〕

本発明に係る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-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-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(塩化ビニル)

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ーとして、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。

[0165] 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。

[0166] [その他の添加剤]

本発明に係る表示素子の構成層には、保護層、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバー光カット層、バックング層等の補助層を挙げることができ、これらの補助層中には、各種の化学増感剤、貴金属増感剤、感光色素、強色増感剤、カップラー、高沸点溶剤、カブリ防止剤、安定剤、現像抑制剤、漂白促進剤、定着促進剤、混色防止剤、ホルマリンスカベンジャー、色調剤、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、可塑剤、スベリ剤、紫外線吸収剤、イラジエーション防止染料、フィルター光吸収染料、防ばい剤、ポリマーラテックス、重金属、帯電防止剤、マット剤等を、必要に応じて含有させることができる。

[0167] 上述したこれらの添加剤は、より詳しくは、リサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)第176巻Item/17643(1978年12月)、同184巻Item/18431(1979年8月)、同187巻Item/18716(1979年11月)及び同308巻Item/308119(1989年12月)に記載されている。

[0168] これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を以下に掲載した。

[0169]	添加剤	RD17643	RD18716	RD308119
		頁 分類	頁 分類	頁 分類
	化学増感剤	23 III	648右上	96 III
	増感色素	23 IV	648~649	996~8 IV

減感色素	23	IV		998	IV
染料	25~26	VIII	649~650	1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648右上		
カブリ抑制剤・安定剤					
	24	IV	649右上	1006~7	VI
増白剤	24	V		998	V
硬膜剤	26	X	651左	1004~5	X
界面活性剤	26~7	XI	650右	1005~6	XI
帯電防止剤	27	XII	650右	1006~7	XIII
可塑剤	27	XII	650右	1006	XII
スベリ剤	27	XII			
マット剤	28	XVI	650右	1008~9	XVI
バインダー	26	XXII		1003~4	IX
支持体	28	XVII		1009	XVII

[メタロセン化合物]

本発明に係る電解質には、メタロセン誘導体を用いることができる。メタロセン誘導体としてはフェロセン誘導体を用いることが好ましい。フェロセン誘導体の例としては、フェロセン、メチルフェロセン、ジメチルフェロセン、エチルフェロセン、プロピルフェロセン、*n*-ブチルフェロセン、*t*-ブチルフェロセン、1, 1-ジカルボキシフェロセン等が挙げられる。メタロセン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

[0170] [基板]

本発明で用いることのできる基板としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアセタール類、ポリスチレン等の合成プラスチックフィルムも好ましく使用できる。また、シンジオタクチック構造ポリスチレン類も好ましい。これらは、例えば、特開昭62-117708号、特開平1-46912号、同1-178505

号の各公報に記載されている方法により得ることができる。更に、ステンレス等の金属製基盤や、バライタ紙、及びレジコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253195号(29~31頁)に支持体として記載されたものが挙げられる。RDN No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄及び同No. 307105の879頁に記載されたものも好ましく使用できる。これらの支持体には、米国特許第4,141,735号のようにTg以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつきにくくしたものをを用いることができる。また、これらの支持体表面を支持体と他の構成層との接着の向上を目的に表面処理を行っても良い。本発明では、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。更に公知技術第5号(1991年3月22日アズテック有限会社発行)の44~149頁に記載の支持体を用いることもできる。更にRDN No. 308119の1009頁やプロダクト・ライセンシング・インデックス、第92巻P108の「Supports」の項に記載されているものが挙げられる。その他に、ガラス基板や、ガラスを練りこんだエポキシ樹脂を用いることができる。

[0171] [電極]

本発明に係る表示素子においては、対向電極の少なくとも1種が金属電極であることが好ましい。金属電極としては、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、及びそれらの合金等の公知の金属種を用いることができる。金属電極は、電解質中の銀の酸化還元電位に近い仕事関数を有する金属が好ましく、中でも銀または銀含有率80%以上の銀電極が、銀の還元状態維持の為に有利であり、また電極汚れ防止にも優れる。電極の作製方法は、蒸着法、印刷法、インクジェット法、スピンコート法、CVD法等の既存の方法を用いることができる。

[0172] また、本発明に係る表示素子は、対向電極の少なくとも1種が透明電極であることが好ましい。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)、フッ素ドープ酸化スズ(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。電極をこのように形成

するには、例えば、基板上にITO膜をスパッタリング法等でマスク蒸着するか、ITO膜を全面形成した後、フォトリソグラフィ法でパターンニングすればよい。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。透明電極の厚み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。

[0173] [表示素子のその他の構成要素]

本発明に係る表示素子には、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。

[0174] 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。

[0175] 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 $1\sim 40\%$ であれば、表示素子として実用上十分な強度が得られる。

[0176] 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みに相当する。

[0177] [スクリーン印刷]

本発明においては、シール剤、柱状構造物、電極パターン等をスクリーン印刷法で形成することもできる。スクリーン印刷法は、所定のパターンが形成されたスクリーンを基板の電極面上に被せ、スクリーン上に印刷材料(柱状構造物形成のための組成物、例えば、光硬化性樹脂など)を載せる。そして、スキージを所定の圧力、角度、速度で移動させる。これによって、印刷材料がスクリーンのパターンを介して該基板上に転写される。次に、転写された材料を加熱硬化、乾燥させる。スクリーン印刷法で柱状構造物を形成する場合、樹脂材料は光硬化性樹脂に限られず、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂も使用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素化ポリエーテル樹脂等が挙げられる。樹脂材料は樹脂を適当な溶剤に溶解するなどしてペースト状にして用いることが望ましい。

[0178] 以上のようにして柱状構造物等を基板上に形成した後は、所望によりスペーサーを少なくとも一方の基板上に付与し、一对の基板を電極形成面を対向させて重ね合わせ、空セルを形成する。重ね合わせた一对の基板を両側から加圧しながら加熱することにより、貼り合わせて、表示セルが得られる。表示素子とするには、基板間に電解質組成物を真空注入法等によって注入すればよい。あるいは、基板を貼り合わせる際に、一方の基板に電解質組成物を滴下しておき、基板の貼り合わせと同時に液晶組成物を封入するようにしてもよい。

[0179] 〔表示素子駆動方法〕

本発明に係る表示素子においては、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させる駆動操作を行うことが好ましい。この駆動操作を行うことにより、書き込みエネルギーの低下や、駆動回路負荷の低減や、画面としての書き込み速度を向上させることができる。一般に電気化学分野の電極反応において過電圧が存在することは公知である。例えば、過電圧

については「電子移動の化学－電気化学入門」(1996年 朝倉書店刊)の121ページに詳しい解説がある。本発明に係る表示素子も電極と電解質中の銀との電極反応と見なすことができるので、銀溶解析出においても過電圧が存在することは容易に理解できる。過電圧の大きさは交換電流密度が支配するので、本発明のように黒化銀が生成した後に析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続できるということは、黒化銀表面の方が余分な電気エネルギーが少なく容易に電子注入が行えると推定される。

[0180] 本発明に係る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。

[0181] 〔商品適用〕

本発明に係る表示素子は、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

[0182] 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。

[0183] 実施例1

《表示素子の作製》

[表示素子1の作製:比較例]

(電解液1の作製)

ジメチルスルホキシド2.5g中に、ポリエチレングリコール(平均分子量50万)0.05gを溶解させて、電解液1を得た。

[0184] (電極1の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板の上に、ピッチ145 μ m、電極幅130 μ m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、さらにITO膜上に、厚み5 μ mの酸化チタン(平均粒子径17nmの粒子が4~10個程度ネッキング済み)膜を形成し、電極1を得た。次に、例示化合物(A-115)を、水/ジエチレングリコール/エタノールに溶解させたインク1を調製し、ピエゾヘッドを有するインクジェット装置にて、120dpiで、電極1上にインク1を付与し、電極1bを作製した。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cmあたりのドット数を表す。

[0185] (電極2の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板の上に、公知の方法を用いて、電極厚み0.8 μ m、ピッチ145 μ m、電極間隔130 μ mの銀-パラジウム電極を形成し、これを電極2とした。

[0186] (電極3の作製)

周辺部を、平均粒子径が40 μ mのガラス製球形ビーズを体積分率として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、酸化チタン20質量%を超音波分散機で分散させた混和液を厚さ100 μ mで塗布し、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時間乾燥させて、電極3を作製した。

[0187] (表示素子の作製)

電極3と電極1bを、それぞれストライプ状の電極が直交するようにして貼り合わせた後、加熱押圧して空セルを作製した。この空セル中に電解液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を作製した。

[0188] [表示素子2の作製:本発明]

(インク2の調製)

水/エタノール/エチレングリコールに0.1モル/Lの酢酸アンモニウムを溶解させ、アンモニアをpH9になるまで添加して、インク2を調製した。

[0189] (インク3の調製)

水/エタノール/エチレングリコールに0.1モル/Lの酢酸アンモニウムを溶解させ、酢酸をpH4になるまで添加して、インク3を調製した。

[0190] (電極4の作製)

前記電極1b上に、インクジェット装置を用いてインク2を付与し、インク溶媒を乾燥させた後、インク3を付与した後、インクに含まれる揮発成分を乾燥させ、電極4を作製した。

[0191] (表示素子の作製)

上記表示素子1の作製において、電極1bを電極4に変更した以外は同様にして、表示素子2を作製した。

[0192] [表示素子3の作製:本発明]

上記表示素子2の作製において、例示化合物(A-115)に代えて、例示化合物(B-4)を用いた以外は同様にして、表示素子3を作製した。

[0193] [表示素子4の作製:本発明]

上記表示素子2の作製において、例示化合物(A-115)に代えて、例示化合物(C-31)の鉄錯体を用いた以外は同様にして、表示素子4を作製した。

[0194] 《表示素子の評価》

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、コニカミノルタセンシング社製の分光測色計CM-3700dのD65光源における反射率をモニターしながら、EC色素の着色状態と消色状態との550nmにおける反射率比が2(コントラストが2)となる駆動条件を求めた。次いで、上記駆動条件にて1万回繰り返し駆動を行いコントラストの変化を観察し、コントラスト変化比(1万回駆動後のコントラスト/1万回駆動前のコントラスト)を求め、得られた結果を表1に示す。

[0195] [表1]

表示素子番号	コントラスト変化比	備 考
1	0.54	比較例
2	0.79	本発明
3	0.81	本発明
4	0.83	本発明

[0196] 表1に記載の結果より明らかな様に、本発明の構成を満たす表示素子は、比較例に対し、コントラスト変化比が改善されているのが分かる。

[0197] 実施例2

《表示素子5～8の作製》

実施例1に記載の表示素子1～4において、それぞれ電解液1に代えて、電解液1にヨウ化銀0.1g、ヨウ化ナトリウム0.15gを添加した電解液2を用いた以外は同様にして、表示素子5～8を作製した。

[0198] 《表示素子の評価》

実施例1に記載の方法と同様にして、定電圧電源を用いて、各表示素子の表示色を観察したところ、いずれの表示素子も、白、黒、カラーの多色表示できることが分かった。さらに、カラー表示色について、実施例1と同様の方法で、コントラスト変化比(1万回駆動後のコントラスト/1万回駆動前のコントラスト)を求め、得られた結果を表2に示す。

[0199] [表2]

表示素子番号	コントラスト変化比	備 考
5	0.52	比較例
6	0.81	本発明
7	0.83	本発明
8	0.84	本発明

[0200] 表1に記載の結果より明らかな様に、本発明の構成を満たす表示素子は、多色表示においても比較例に対し、コントラスト変化比が改善されているのが分かる。

[0201] 実施例3

《表示素子の作製》

〔表示素子9の作製〕

実施例2に記載の表示素子5の作製において用いた電解液2に、酸化チタン0.3gを添加した以外は同様にして、電解液3を調製した。

[0202] 実施例1に記載の電極2の周辺部を、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ のガラス製球形ビーズを体積分率として10%含むオレフィン系封止剤で縁取りし、さらに電極1と交差する画素部分に $100\mu\text{m}$ 角の窓を開けた隔壁をフォトリソグラフ法で形成して、さらにITO膜上に、厚み $5\mu\text{m}$ の酸化チタン(平均粒子径17nmの粒子が4~10個程度ネッキング済み)膜を形成し、電極5を作製した。各窓に実施例1に記載の表示素子2~4の作製で用いたエレクトロクロミック色素を含むインクをベイヤー配列となるようにインクジェット装置よりと吐出し、電極6を作製した。

[0203] 前記表示素子5の作製において、電極1bを電極6に変更、電解液2を電解液3に変更した以外は同様にして、表示素子9を作製した。

[0204] 〔表示素子10の作製〕

上記表示素子9の作製に用いた電極6を作製した後、電極6上にインクジェット装置を用いてインク2を付与し、インク溶媒を乾燥させた後、インク3を付与し、インク3に含まれる揮発成分を乾燥させ、電極7を作製した。

[0205] 上記表示素子9の作製において、電極6を電極7に変更した以外は同様にして、表示素子11を作製した。

[0206] 《表示素子の評価》

上記作製した表示素子9、10について、実施例1と同様の方法で定電圧電源を用いてコントラスト変化比(1万回駆動後のコントラスト/1万回駆動前のコントラスト)の評価を行った結果、実施例1と同様の効果を確認できた。

[0207] 実施例4

実施例3に記載の表示素子9、10の作製において、例示化合物(A-115)を例示化合物(A-113)に、例示化合物(B-4)を例示化合物(B-14)に、また、例示化合物(C-31)を例示化合物(C-19)に変更した以外は同様にして表示素子11、12を作製し、同様にしてコントラスト変化比(1万回駆動後のコントラスト/1万回駆動前のコントラスト)の評価を行った結果、実施例3と同様の効果を確認できた。

[0208] 実施例5

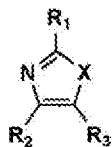
ポリエチレングリコール(平均重合度400)2wt%を水に溶解させたインク4を、電極5上でのウェット膜厚が $2\mu\text{m}$ になる量だけ、電極5上にインクジェット装置にて塗布し、 85°C 60分間、水を乾燥させて、酸化チタン層の表面をブロックした。次に、インク1をウェット膜厚 $5\mu\text{m}$ になる量だけ、インクジェット装置にて塗布し、溶媒を乾燥させ、エレクトロクロミック色素をブロックされていない酸化チタン層に吸着させた。その後、該基板を水で洗浄し、ブロック物であるポリエチレングリコールを除去した。最後に、インク1のA-115をA-113に変更したインク5をウェット膜厚が $3\mu\text{m}$ になる量だけ塗布し乾燥させ、ポリエチレングリコールでブロックされていた部位にエレクトロクロミック色素を吸着させた。その他は表示素子6と同様にして表示素子13を作製した。この表示素子13の駆動条件を検討した結果、表示側電極が還元側で黒、酸化側でカラー2色、中間で白の4色表示が確認された。さらに、この表示素子13のコントラスト変化比を評価したところ、コントラスト比変化は0.88であり、良好な特性を示した。また、前記と同様のブロック手段を2回繰り返すと、酸化チタン層の断面方向に3種のエレクトロクロミック色素の塗り分けが可能であることが分かった。

請求の範囲

- [1] 対向電極間に、エレクトロクロミック色素と、該エレクトロクロミック色素を担持する金属酸化物を含む多孔質層とを有する表示素子の製造方法であつて、該多孔質層に、インクジェット装置により、該表示素子の1画素内における該金属酸化物を含む多孔質層への該エレクトロクロミック色素の担持量を均一化させる機能を有する複数種のインクを付与する工程を有することを特徴とする表示素子の製造方法。
- [2] 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表示素子の製造方法。
- [3] 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を、前記金属酸化物を含む多孔質層から脱着し、エレクトロクロミック色素を再溶解させて、画素内に該エレクトロクロミック色素を均一に拡散させる機能を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の表示素子の製造方法。
- [4] 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素を、前記金属酸化物を含む多孔質層に再吸着させる機能を有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。
- [5] 前記インクの少なくとも1種が、エレクトロクロミック色素の前記金属酸化物を含む多孔質層への吸着を阻害する機能を有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。
- [6] 前記エレクトロクロミック色素が、下記一般式(A)及び一般式(B)と、下記一般式(C)を配位子とする金属錯体とから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。

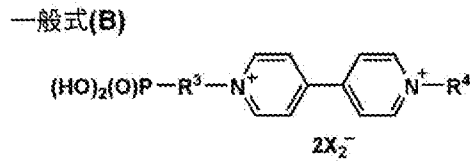
[化1]

一般式(A)



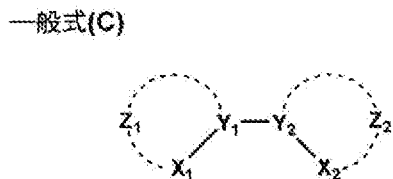
[式中、 R_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 X は $>N-R_4$ 、酸素原子または硫黄原子を表し、 R_4 は水素原子、または置換基を表す。]

[化2]



[式中、 R^3 は、 $-(CH_2)_m-$ (ここにおいて m は0或いは1~10の整数を表す。)、各々炭素原子数14までのアリーレン基、ヘテロアリーレン基、或いは各々炭素原子数10までの分岐アルキレン基、アルケニレン基、アラルキレン基或いはシクロアルキレン基であり、各々のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、分岐アルキレン基、分岐アルケニレン基、或いはシクロアルキレン基は任意に $-P(O)(OH)_2$ 基を $-(CH_2)_n-$ 基を介して有していてもよい。また、任意に置換されていてもよい。ここにおいて n は0或いは1~10の整数を表す。 R^4 は、 R^5 及び R^6 で表される基であり、ここにおいて R^5 は、 $-(CH_2)_p-$ (ここにおいて p は0或いは1~10の整数を表す。)を表し、 R^6 は、 $-P(O)(OH)_2$ 基、或いは、各々炭素原子数14までのアリール基、ヘテロアリール基、各々炭素原子数10までの分岐アルキル基、或いはアルケニル基、或いはシクロアルキル基、又は水素原子を表す。 X_2^- は、荷電を中和するイオンを表す。]

[化3]



[式中、 X_1 及び X_2 は各々 $-NR'_1-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を表す。 R'_1 は水素原子

または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Y_1 及び Y_2 は各々 CR_2 ' または N を表す。 R_2' は水素原子または隣接原子と二重結合を形成するための結合手を表す。 Z_1 は X_1 及び Y_1 と共に複素環を形成するための原子群を表し、 Z_2 は X_2 及び Y_2 と共に複素環を形成するための原子群を表す。 Z_1 、 X_1 及び Y_1 で形成される複素環並びに Z_2 、 X_2 及び Y_2 で形成される複素環は各々置換基を有していてもよく、また縮合環を形成していてもよい。]

- [7] 前記表示素子は、前記エレクトロクロミック色素をインクジェット法により塗り分けて、実質的に互いに異なる色相となる表示領域を平面配置して、カラー表示を行うことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の表示素子の製造方法。
- [8] 前記表示素子は、対向電極間に銀塩電解質及び白色散乱物を含有し、該対向電極の駆動操作により、実質的に黒表示、白表示、及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行うことを特徴とする請求の範囲第7項に記載の表示素子の製造方法。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/058357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/15(2006.01) i, C09D11/00(2006.01) i, G02F1/153(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)
G02F1/15, C09D11/00, G02F1/153, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
A	WO 2006/129424 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 07 December, 2006 (07.12.06), Full text; all drawings & EP 1887416 A1	1-8
A	JP 2007-25219 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 February, 2007 (01.02.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2003-280042 A (Sharp Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text; all drawings & US 2003/0184692 A1 & CN 1448759 A	1-8

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 24 June, 2008 (24.06.08)	Date of mailing of the international search report 08 July, 2008 (08.07.08)
---	--

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G02F1/15(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, G02F1/153(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 (IPC))
 Int.Cl. G02F1/15, C09D11/00, G02F1/153, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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
A	WO 2006/129424 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.12.07, 全文、全図 & EP 1887416 A1	1-8
A	JP 2007-25219 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.02.01, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-280042 A (シャープ株式会社) 2003.10.02, 全文、全図 & US 2003/0184692 A1 & CN 1448759 A	1-8

☐ 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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 24.06.2008	国際調査報告の発送日 08.07.2008
--------------------------	--------------------------

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) 福島 浩司	2L	9018
	電話番号 03-3581-1101 内線 3255		