

(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 12 月 9 日(09.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/140420 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/17 (2006.01) *G02F 1/19* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055046
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 24 日(24.03.2010)
- (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 2009-133848 2009 年 6 月 3 日(03.06.2009) 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). 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). 関根 昇(SEKINE Noboru) [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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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: Disclosed is a display element which has high rewrite speed at low voltage and is stably driven repeatedly, and in which corrosion of an electrodes is reduced. Specifically disclosed is a display element which has an electrolyte layer between a pair of electrodes facing each other, and displays an image through application of a voltage. The display element is characterized in that the electrolyte layer contains a compound having a thioether chain and at least one carbonyl group, the thioether chain accounts for 30-99% by mass of the entire compound, and the compound as a whole does not contain a dissociative proton.

(57) 要約: 本発明の目的は、低電圧での書き換え速度が速く繰り返し駆動が安定し、かつ電極の腐食が少ない表示素子を提供することであり、その目的は、一対の対向する電極間に電解質層を有し、かつ電圧を印加することにより画像を表示する表示素子において、該電解質層は、チオエーテル鎖および少なくとも一つのカルボニル基を有する化合物であって、該チオエーテル鎖が化合物全体の 30~99 質量%を占め、かつ化合物全体として解離性プロトンを持していない化合物を含有することを特徴とする表示素子、によって達成された。



WO 2010/140420 A1

明 細 書

発明の名称：表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、新規な電解質層組成物を用いた電気化学的な表示素子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。しかしながら、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、これらの行為は人間に優しい手段とは言い難い。

[0004] 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指摘されている。

[0005] 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。

[0006] 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有る。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、かつ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。

[0007] 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。

[0008] これら上述の各方式の欠点を解消する表示方式として、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。ED方式は、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1～3参照）。

[0009] また、ED方式、特に金属塩として銀塩化合物を用いたED方式では、メルカプトアゾール系の化合物を用いることが知られている（例えば、特許文献4参照）。また特許文献5では、チオエーテル化合物を用いることが知られている。

[0010] 特許文献4、5では、メルカプトアゾール系化合物やチオエーテル系化合物を含有することでメモリー性が向上することが示されているものの未だ十分とはいえず、さらにED方式の表示素子では、電極が電解液と直接接触するため、電極の腐食が起こり易い状況にあると考えられるが、電極腐食防止については全く言及されていない。

[0011] この様にED方式の耐久性を向上する上で、電極の腐食を防止することは重要な課題と考えられるが、書き換え速度や繰り返し駆動安定性などの他の諸性能を低下させずに電極腐食を防止する有効な技術は未だ見出されておらず、改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：米国特許第4, 240, 716号明細書

特許文献2：特許第3428603号公報

特許文献3：特開2003-241227号公報

特許文献4：特開2005-266652号公報

特許文献5：特開2009-98226号公報

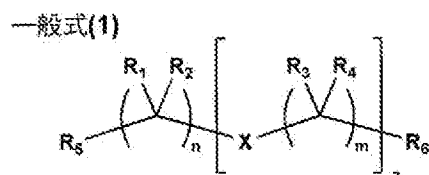
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 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、低電圧での書き換え速度が速く繰り返し駆動が安定し、かつ電極の腐食が少な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

- [0014] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。
- [0015] 1. 一对の対向する電極間に電解質層を有し、かつ電圧を印加することにより画像を表示する表示素子において、該電解質層は、チオエーテル鎖および少なくとも一つのカルボニル基を有する化合物であってかつ化合物全体として解離性プロトンをも有していない化合物を含有することを特徴とする表示素子。
- [0016] 2. 前記チオエーテル鎖が化合物全体の30～99質量%を占めることを特徴とする前記1に記載の表示素子。
- [0017] 3. 前記化合物が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記1または2に記載の表示素子。
- [0018] [化1]



- [0019] 式中、Xは硫黄原子もしくは酸素原子を表し、化合物中の少なくとも1つのXは硫黄原子である。n、mは1以上10以下、aは1以上50以下の整数を表す。
- [0020] R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は解離性プロトンをも有していない置換基を表し、そのうちひとつはカルボニル基を含む。またそれぞれ同じであっても異なっても良く、それぞれで連結して環状構造を形成していてもよい。
- [0021] []内は繰り返し単位を表し、繰り返されている場合、Xが表す原子はそ

れぞれ異なっても良い。その場合、同様に R_1 および R_2 もそれぞれ異なっても良く、 m の表す整数も異なっても良い。

[0022] 4. 上記化合物において R_5 、 R_6 がカルボニル基を有していることを特徴とする前記3に記載の表示素子。

[0023] 5. n 、 m が2もしくは3であることを特徴とする前記3または4に記載の表示素子。

[0024] 6. a が2もしくは3であることを特徴とする前記3～5いずれか一項に記載の表示素子。

[0025] 7. 前記電解質層が、酸化還元されうる補助化合物を含有することを特徴とする前記1～6いずれか一項に記載の表示素子。

発明の効果

[0026] 本発明の手段により、低電圧での書き換え速度が速く繰り返し駆動が安定し、電極の腐食が少な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

[0027] 本発明の表示素子は、一对の対向する電極間に電解質層を有し、かつ電圧を印加することにより画像を表示する表示素子である。そして、該電解質層は、チオエーテル鎖および少なくとも一つのカルボニル基を有する化合物であって、該チオエーテル鎖が化合物全体の30～99質量%を占め、かつ化合物全体として解離性プロトンをも有していない化合物（以下、本発明のチオエーテル化合物と略す）を含有することを特徴とする。

[0028] 本発明の実施態様としては、一对の対向する電極のうち、表示側に位置する電極（以下、表示側電極と称す）が透明導電性酸化物からなり、前記電解質層が、本発明のチオエーテル化合物以外に、さらに酸化還元されうる補助化合物を含有することが好ましい。

[0029] 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。

<本発明のチオエーテル化合物>

本発明のチオエーテル化合物は、ED方式の表示素子において金属塩（特

に銀塩)の溶解析出を促進するために用いられる「金属塩溶剤」と同一範疇の化合物である。特に銀塩溶剤としてメルカプトアゾール等、複素環チオール化合物は良く用いられており、これら公知の銀塩溶剤と比較して、構造的特徴は、アルキル鎖内に金属イオンと相互作用するとされている硫黄原子を組み込んだ点、同様に金属イオンと相互作用するとされているカルボニル基を少なくとも一つを有しかつ解離性プロトンを排除した点にある。

[0030] 本発明のチオエーテル化合物は、チオエーテル鎖および少なくとも一つのカルボニル基を有する化合物であって、該チオエーテル鎖が化合物全体の30～99質量%を占め、かつ化合物全体として解離性プロトンを有していない化合物である。

[0031] 本発明者らの検討の結果、このような特定構造とすることで、該化合物自身の腐食力を抑えることができ、また硫黄原子、カルボニル基を配置して金属イオンとの相互作用力を高めたことで、電極の腐食が大きく抑制され、繰り返し駆動時の安定性に優れ、さらには、低電圧駆動時の書き換え速度の向上が明らかになった。詳細なメカニズムは不明であるが、電極腐食の著しい改善は解離性プロトンを系中から排除したことに由来すると推測している。

[0032] 本発明のチオエーテル化合物は、一般式(1)で表されるチオエーテル鎖を有することが好ましい。

[0033] 一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 で表される置換基としては、解離性プロトンを有していなければ、例えば下記の置換基が挙げられる。

[0034] 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)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2-プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、2-エチルヘキシ

ルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等)、ジアルキルアミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等)、ジアリールアミノ基(例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジメシチルアミノ基等)、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)、ジアルキルカルバモイル基(例えば、ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル等)、ジアリールカルバモイル基(例えば、ジ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)、ジアルキルスルファモイル基(例えば、ジメ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等)、ジアリールスルファモイル基(例えば、ジ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)、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)、アリールオキシカルボニル基(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)、ジアルキルアミノカルボニル基(例えば、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基等)、ジアリールアミノカルボニル基(例えば、ジフェニルアミノカルボニル基、ジトリルアミノカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等)、カルボニル基、シアノ基、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)を挙げられるが、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、シアノ基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基である。これらの置換基はさらに置換基を有していても良く、お互いに連結して縮合環を形成していてもよい。

[0035] 一般式(1)において、Xは硫黄原子もしくは酸素原子を表し、化合物中の少なくとも一つのXは硫黄原子である。

[0036] 一般式(1)において、aは繰り返し単位の数であらわす。適度な溶解性を持つためには1~50、好ましくは1~10とすることが好ましい。さらに好ましくは1~6である。

[0037] []内は繰り返し単位を表し、aが2以上の数を表す場合、Xが複数個存在することになるが、その場合のXはそれぞれ同じであっても異なっても良く、硫黄原子含有量が多いほど好ましい。またmが表す整数も同じであっても異なっても良い。

[0038] 上記の場合、R₁、R₂も同様に複数個存在することになるが、その場合はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

[0039] 本発明のチオエーテル鎖の含有量は、化合物全体の30~99質量%である。好ましくは33~85質量%である。ここでチオエーテル鎖の含有量とは、一般式(1)で表される単位のXが硫黄原子である場合のその単位全体の、化合物全体の分子量に対する質量%をいう。

[0040] 例えば、下記例示化合物A-1では、チオエーテル鎖は分子量が120(SC_2H_4)₂であり、分子全体は266であることから $120/266 \times 100 = 45$ 質量%と計算する。

[0041] 本発明のチオエーテル化合物が有していない、解離性プロトンをもつ基とは、具体的には、例えばヒドロキシル基、スルホ基、カルボキシル基、スルファト基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、 $-\text{CONHCO}-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、

—SO₂NHSO₂—基（スルフォニルスルファモイル基）、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのpK_aと周りのpHによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。

[0042] 本発明のチオエーテル化合物においては、この解離性プロトンを有する基を、チオエーテル鎖、末端基、連結基等分子全体として有していない。

[0043] 本発明のチオエーテル化合物においては、少なくとも一つのカルボニル基を有する。このカルボニル基は、化合物の末端基としてまたはチオエーテル鎖の置換基、末端基とチオエーテル鎖との連結基として存在していることが好ましい。カルボニル基は、R₅、R₆が有していることが好ましい。

[0044] カルボニル基の数は1～10、好ましくは2～6が一分子中に存在することが好ましい。末端基は、アルキル基、アルケニル基、アリール基等の解離性プロトンを有していない基であることが好ましい。

[0045] 本発明のチオエーテル化合物において、カルボニル基とチオエーテル鎖は直接または、連結基で結合している。連結基は、2～4価であることが好ましい。連結基は解離性プロトンを有していない基である。

[0046] 本発明のチオエーテル化合物の使用により、金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進することが可能となり、すなわち、低電圧駆動時の書き換え速度の向上が達成される。さらには、ITO電極の電極腐食の抑制が可能となる。

[0047] 一般に、金属の溶解析出を生じさせるためには、電解質中で金属を可溶化することが必要であり、例えば、金属と配位結合を生じさせ、金属と弱い共有結合を生じさせるような、金属と相互作用を示す化学構造種を含む化合物が有用であると考えられる。

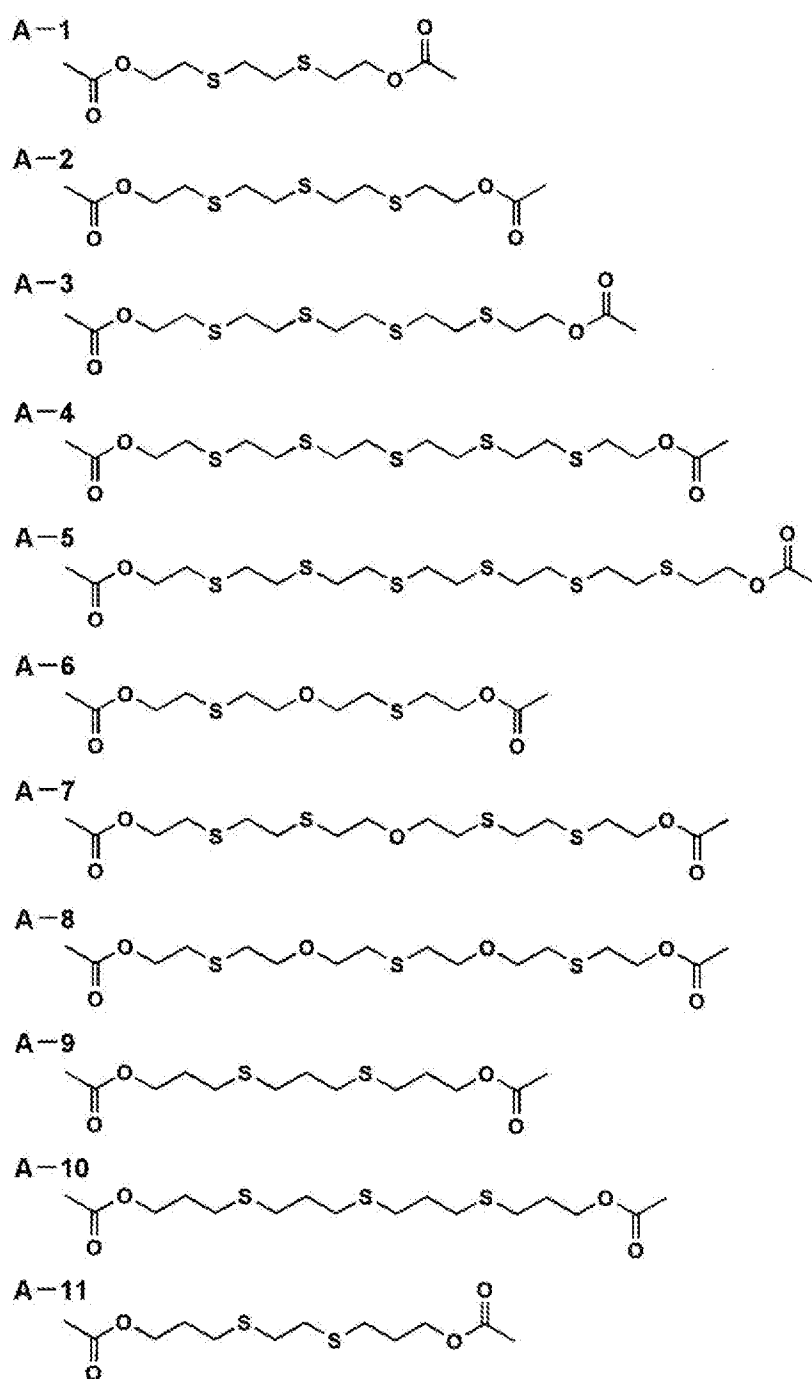
[0048] 金属種として特に銀に注目すると、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシル基、イミノ基等が銀と相互作用を示す化学構造種であると知られているが、本発明においては、アルキル鎖上に硫黄原子（チオエーテル鎖）、カルボニル基が置換した化合物が、銀溶剤として有用に作用し、共存化合物への影響が少なく溶媒への溶解度が高い特徴がある。

[0049] チオエーテル化合物の使用量は、一般的には電解質層を構成する溶媒中に上限としては30モル/L以下、好ましくは20モル/L以下、さらに好ましくは10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以上である。

[0050] 本発明のチオエーテル化合物の好ましい具体例を示す。

[0051]

[化2]



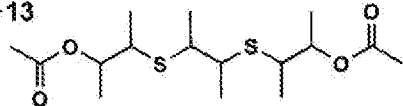
[0052]

[化3]

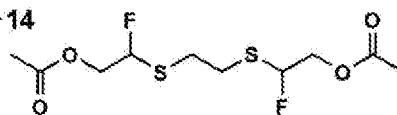
A-12



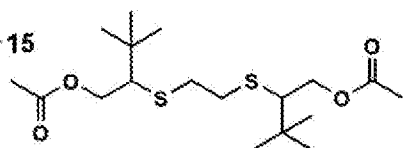
A-13



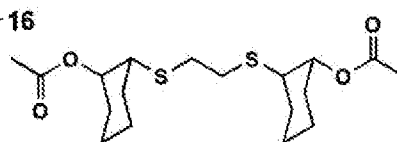
A-14



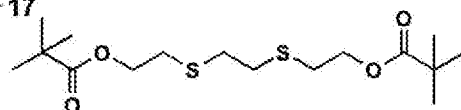
A-15



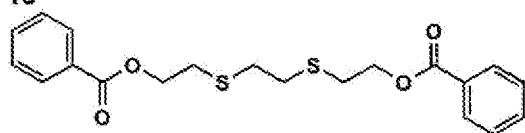
A-16



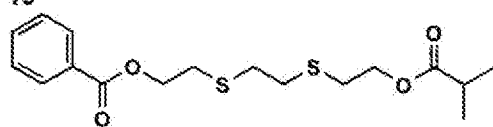
A-17



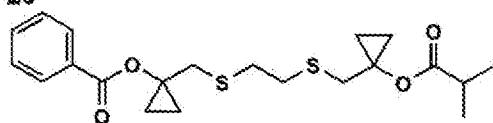
A-18



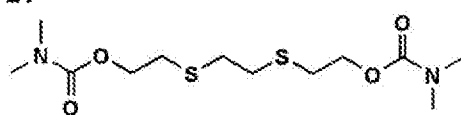
A-19



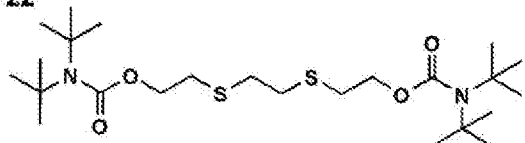
A-20



A-21



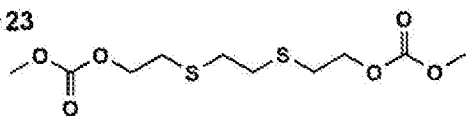
A-22



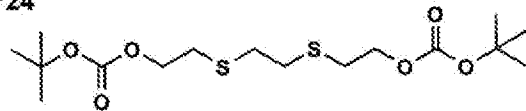
[0053]

[化4]

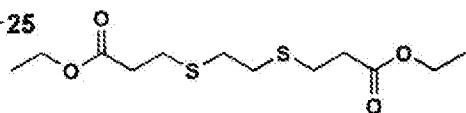
A-23



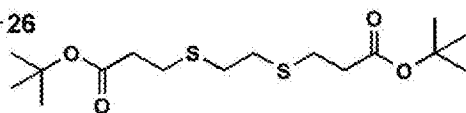
A-24



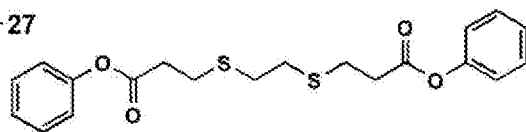
A-25



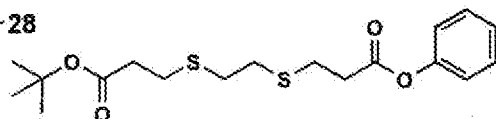
A-26



A-27



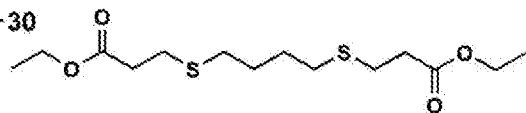
A-28



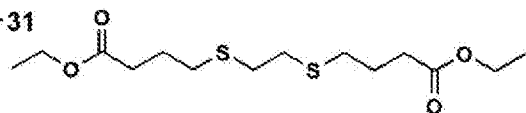
A-29



A-30



A-31



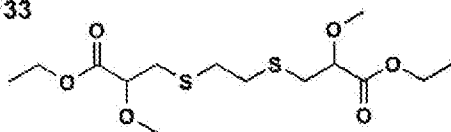
A-32



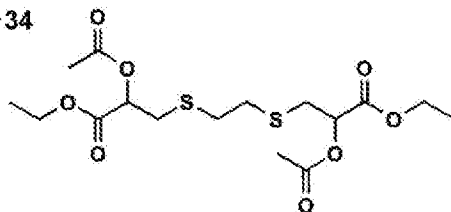
[0054]

[化5]

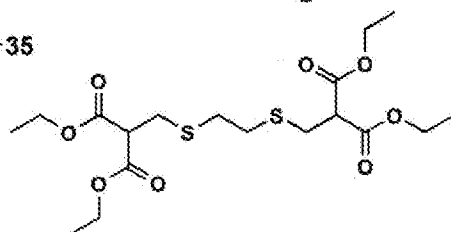
A-33



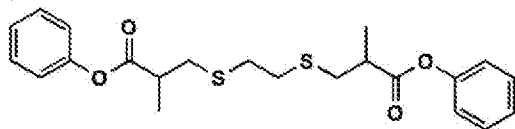
A-34



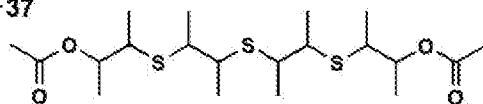
A-35



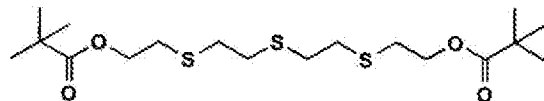
A-36



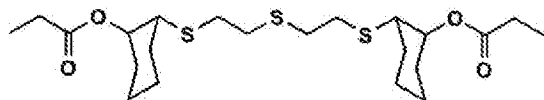
A-37



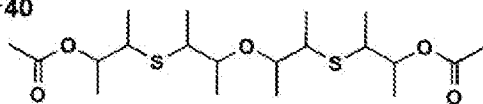
A-38



A-39



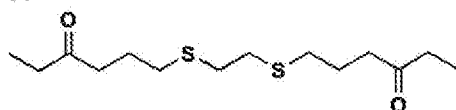
A-40



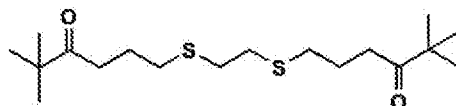
[0055]

[化6]

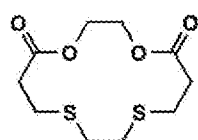
A-41



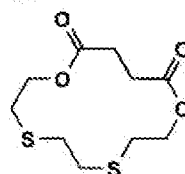
A-42



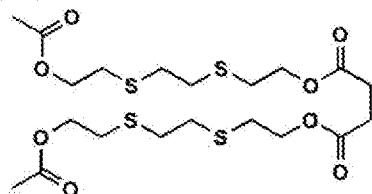
A-43



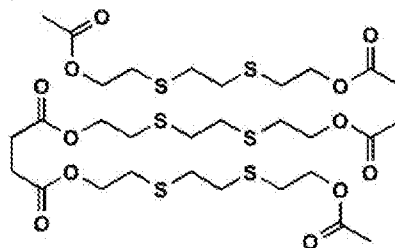
A-44



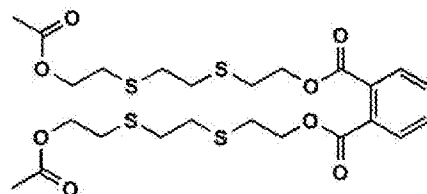
A-45



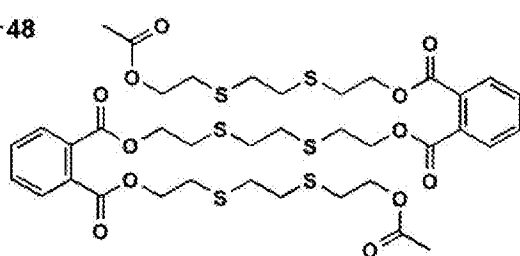
A-46



A-47

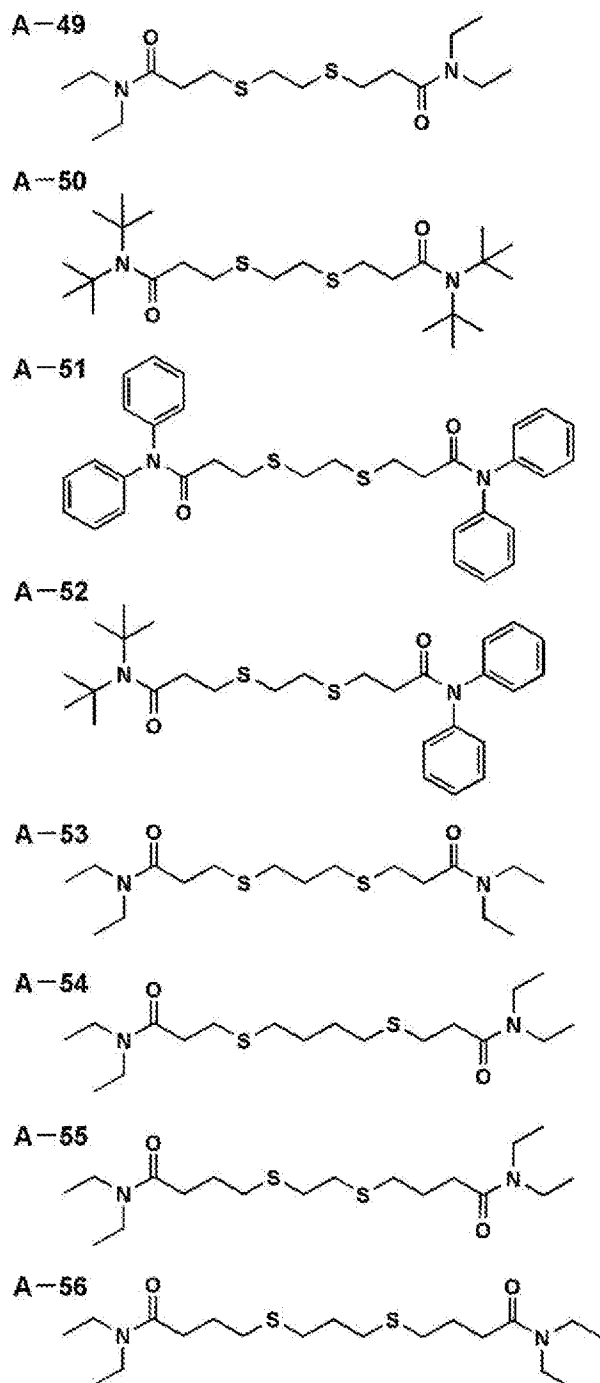


A-48



[0056]

[化7]



[0057] <表示素子の基本構成>

本発明の表示素子においては、一対の対向する電極のうち表示部に近い電極（表示側電極）である電極1にはITO電極等の透明電極が設けられ、他

方の表示部から遠い電極 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有した電解質層を有し、少なくとも一対の対向する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。

[0058] 〔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。

[0059] 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。

[0060] 〔電極〕

（表示側透明電極）

少なくとも一対の対向する電極のうち、表示側に位置する電極（表示側電極）としては、透明電極であることが好ましい。

[0061] 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。

- [0062] 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。
- [0063] 表示側には位置する電極（表示側電極）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。
- [0064] 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。
- [0065] （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。
- [0066] 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。
- [0067] 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、Zolgerl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。
- [0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] (対向電極)

少なくとも一対の対向する電極のうち、表示側と電解液を挟んで反対側に位置する電極（以下、対向電極と称す。）としては、透明電極であることが好ましい。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] (多孔質カーボン電極)

本発明においては、対向電極として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。

[0075] (補助電極＝グリッド電極)

本発明に係る少なくとも一対の対向する電極のうち、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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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 μ m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。

[0082] (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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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、さらに好ましくは100 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上である。

[0087] 〈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および金属補助電極の少なくとも1方が、帯電した液体を吐出する内部直径が30 μm 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 〔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。

[0092] 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。

[0093] 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また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、溶剤で有機物また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。

<電解質層組成物>

本発明に係る電解質層は、金属塩化合物、および本発明のチオエーテル化合物を含有することを特徴とするが、本発明のチオエーテル化合物以外の電解質層組成物について、以下において、詳細に説明する。

[0094] [有機溶媒]

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。

[0095] [金属塩化合物]

本発明の表示素子に適用しうる金属塩化合物とは、対向電極上の少なくとも

も1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ることが好ましい。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、好ましくは銀及びビスマスであり、特に好ましいのは銀である。

[0096] 本発明の電解質層に含まれる金属イオン濃度は、 $0.2 \text{ mol/kg} \leq [\text{Metal}] \leq 2.0 \text{ mol/kg}$ が好ましい。金属イオン濃度が 0.2 mol/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 mol/kg 以下であれば析出を防止し、低温保存時での電解質層の安定性が向上する。

[0097] [銀塩化合物]

本発明に用いることの出来る銀塩化合物としては、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。

[0098] 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-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好ましい。これらの中でも、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より好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸銀が特に好ましい。

[0099] [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、電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン分子のハロゲン原子のモル濃度を $[X]$ (モル/kg) とし、電解質層に含まれる金属イオンのモル濃度を $[\text{Metal}]$ (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。

[0100] 式(1)

$$0 \leq [X] / [\text{Metal}] \leq 0.01$$

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。 $[X] / [\text{Metal}]$ が 0.01 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。

[0101] 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。

[0102] 本発明に係る電解質層組成物には、さらに下記のような成分を併用してもよい。

[0103] 〔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。

[0104] 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。

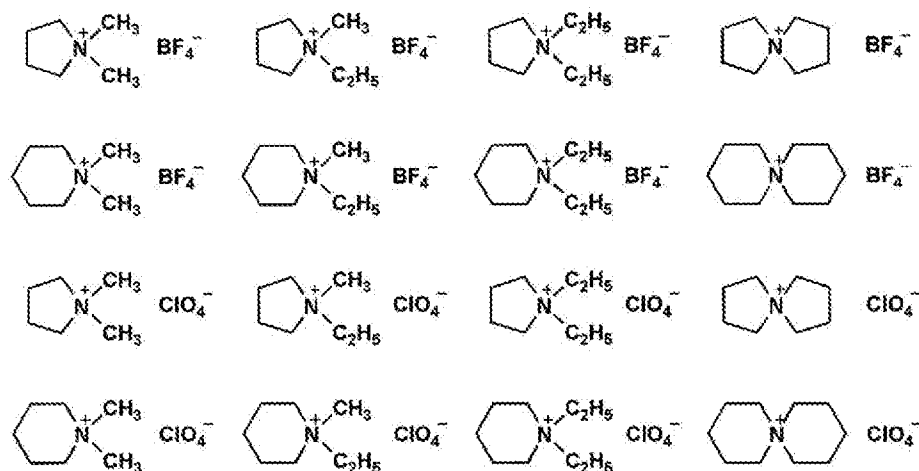
[0105] 塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する Li 塩、Na 塩、あるいは K 塩が挙げられる。

[0106] 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、下記の塩類等が挙げられる。

[0107] [化8]



[0108] 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。

[0109] 本発明に係る支持電解質としては、リチウム塩が好ましく、特にリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドが好ましい。

[0110] 支持電解質の使用量は任意であるが、一般的には、支持電解質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。

[0111] [酸化還元されうる補助化合物（プロモーター）]

本発明の表示素子においては、金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進する目的で、酸化還元されうる補助化合物（以下、プロモーターとも記す。）を添加しても良い。プロモーターは酸化還元反応の結果として、可視領域（400～700nm）の光学濃度が変化しないものでも良いし、変化するもの、即ちエレクトロクロミック化合物で有っても良く、電極上に固定化されていても良く、電解質層中に添加されていても良い。

[0112] 本発明に用いることが出来る好ましいプロモーターとしては、例えば以下のような化合物が挙げられる。

- 1) TEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）等に代表されるN-オキシル誘導体、N-ヒドロキシフタルイミド誘導体、ヒドロキサム酸誘導体等、N-O結合を有する化合物
- 2) ガルビノキシル等、O-位に嵩高い置換基を導入したアリロキシ遊離基を有する化合物
- 3) フェロセン等、メタロセン誘導体
- 4) ベンジル（ジフェニルエタンジオン）誘導体
- 5) テトラゾリウム塩／ホルマザン誘導体
- 6) フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アクリジン等のアジン系化合物
- 7) ビオロゲン等ピリジニウム化合物。

[0113] その他、ベンゾキノン誘導体、ベルダジル等ヒドラジル遊離基化合物、チアジル遊離基化合物、ヒドラゾン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアリルアミン誘導体、テトラチアフルバレン誘導体、テトラシアノキノジメタン誘導体、チアントレン誘導体等もプロモーターとして用いることが出来る。

[0114] 本発明の表示素子では、上記1) および3) の範疇のプロモーターが好ましく、特にフェロセン誘導体が好ましい。

[0115] 補助化合物の使用量は、一般的には電解質層を構成する溶媒中に上限とし

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0.001モル/L以上、好ましくは0.005モル/L以上、さらに好ましくは0.01モル/L以上である。

[0116] 〔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。

[0117] 本発明に適用可能な多孔質白色散乱層は、電解質層の溶媒（以後、電解質溶媒ともいう）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。

[0118] 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。

[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。

[0121] 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。

[0122] さらに、リサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭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－ＳＯ₃Ｍ（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。これらのバインダは２種以上組み合わせて用いることもできる。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 〔固体電解質、ゲル電解質〕

本発明表示素子に用いることのできる電解質は、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）を挙げることができる。

[0133] 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。

[0134] 〔電解質層添加の増粘剤〕

本発明の表示素子においては、電解質層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）およびポリ（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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 〔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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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、スペーサーおよ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。

[0144] 〔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。

[0145] 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。

[0146] 〔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

[0147] 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。

[0148] 《表示素子の作製》

〔表示側電極の作製〕

〔電極 1 の作製〕

厚さ 1.5 mm で 2 cm × 4 cm のガラス基板上に、膜厚 300 nm ITO (Indium Tin Oxide、インジウム錫酸化物) 膜をスパッタリング法に従って形成し、透明電極 (電極 1) を得た。

[0149] 〔対向電極の作製〕

(電極 2 の作製)

上記電極 1 と同様に作製した電極上に、下記二酸化チタン分散物を乾燥後の平均膜厚が 20 μm になるようにスクリーン印刷し、その後 50 °C で 30 分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、85 °C の雰囲気中で 1 時間乾燥させて多孔質白色散乱層を形成した電極 2 を作製した。

[0150] 〈二酸化チタン分散物の調製〉

水／エタノール混合溶液に、クラレポバール PVA 235 (クラレ (株) 製、ポリビニルアルコール樹脂) を固形分濃度で 2 質量% になるように添加し、加熱溶解させた後、石原産業 (株) 製の二酸化チタン CR-90 を 20 質量% となるように超音波分散機で分散させて、二酸化チタン分散物を得た。

[0151] 〔電解質層組成物の調製〕

(電解質層組成物 1 の調製)

γ-ブチロラクトン 2.5 g に、支持電解質として下記リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド 0.025 g、金属塩化合物としてトリフルオロメタンスルホン酸銀 0.1 g、本発明のチオエーテル例示化合物 A-1 を 0.53 g 溶解して電解質層組成物 1 とした。

[0152] (電解質層組成物 2 の調製)

酸化還元補助化合物としてフェロセンを 0.004 g 加える以外は、電解質層組成物 1 と同様にして、電解質組成物 2 を調整した。

[0153] (電解質層組成物 3 ~ 15 の調製)

電解質層組成物 2 における、本発明のチオエーテル例示化合物 A-1 を、それぞれ下記表 1 に示す化合物の種類と量に変更する以外は、電解質層組成物 2 と同様にして、電解質層組成物 3 ~ 15 を調製した。

[0154] [表1]

電解質組成物 No.	チオエーテル化合物			酸化還元 補助化合物	備 考
	種	鎖含有量 %	添加量 g		
1	A-1	45	0.53	なし	本発明
2	A-1	45	0.53	フェロセン	本発明
3	A-2	55	0.65	フェロセン	本発明
4	A-6	39	0.62	フェロセン	本発明
5	A-10	58	0.76	フェロセン	本発明
6	A-13	50	0.70	フェロセン	本発明
7	A-14	36	0.77	フェロセン	本発明
8	A-21	41	0.59	フェロセン	本発明
9	A-26	34	0.70	フェロセン	本発明
10	A-41	41	0.58	フェロセン	本発明
11	H-1	—	0.36	フェロセン	比 較
12	H-2	—	0.36	フェロセン	比 較
13	H-3	—	0.48	フェロセン	比 較
14	H-4	—	0.40	フェロセン	比 較
15	H-5	—	0.41	フェロセン	比 較

[0155] 以下、比較例に用いた化合物の構造を記す。

[0156] [化9]

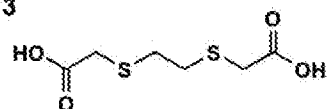
H-1



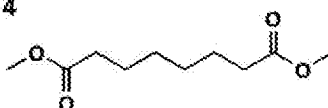
H-2



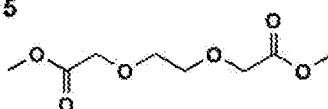
H-3



H-4



H-5



[0157] [表示素子の作製]

(表示素子 1 の作製)

電極 2 の周辺部を、平均粒径 $40\ \mu\text{m}$ 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た後に、電極 2 と電極 1 とを、それぞれストライプ状の電極が直交するように貼り合わせ、さらに加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解質層組成物 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。

[0158] (表示素子 2 ~ 15 の作製)

上記表示素子 1 の作製において、電解質組成物 1 を、電解質組成物 2 ~ 13 に変更した以外は同様にして、表示素子 2 ~ 13 を作製した。

<表示素子の評価>

以下のようにして表示素子の評価を行った。なお、評価は 23°C 55%RH の雰囲気下で行った。

[0159] [繰り返し駆動させたときの反射率安定性の評価]

駆動安定性は、反射率安定性で代表評価し、反射率安定性はコントラスト保持率により以下の通り評価した。

[0160] 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、+1.5V の電圧を 1 秒間印加した後に、-1.5V の電圧を 0.5 秒間印加する操作を 1 サイクルとし、+1.5V 印加後の波長 550nm での反射率と -1.5V 印加後の波長 550nm での反射率をコニカミノルタセンシング製の分光測色計 CM-3700d で測定し、下記式よりコントラストを求め CR_1 とした。

コントラスト： $CR_1 = (+1.5\text{V 印加後の反射率}) / (-1.5\text{V 印加後の反射率})$

同様の駆動条件で合計 1000 回駆動させ後に同様な方法で CR_{1000} を求め、 CR_1 と CR_{1000} を下記式に従って比較し、コントラスト保持率を 5 段階評価した。

[0161] $\text{コントラスト保持率}(\%) = CR_{1000} / CR_1 \times 1000$

◎◎：コントラスト保持率が 80% 以上

◎ : コントラスト保持率が65%以上、80%未満

○ : コントラスト保持率が65%未満

△ : コントラスト変化は確認できるが、コントラスト保持率が65%未満

× : コントラストの変化が目視で観測できない。

[0162] [電極腐食の評価]

上記繰り返し駆動させたときの反射率の安定性の評価に用いた表示素子を分解して、表示電極を取り出し、分光光度計を用いてITOの380nmでの透過率(T_{100})を測定し、駆動前のITOの透過率(T_1)を用いて下記式に従って電極腐食率を算出した。結果を表2に示す。

[0163] 繰り返し駆動によりITO電極が腐食し、透過率が変動すると推測されており、透過率から算出される電極腐食率が小さいほど、電極の腐食が少なく安定性に優れることを示す。

[0164] 電極腐食率(%) = $(1 - T_1 / T_{100}) \times 100$

[書き換え速度の評価]

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10mAに制御して、表示側の電極に-1.5V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550nmにおける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_{BK1} とした。ここでは、 R_{BK1} の値が小さいほど書き換え速度が速いことになる。

[0165] 以上により得られた各表示素子の構成および評価結果を表2に示す。

[0166]

[表2]

表示素子 No.	電解質組成物 No.	コントラスト 保持率	電極 腐食率	R _{sk} (Ω)	備 考
1	1	◎	9	16	本発明
2	2	◎◎	2	4	本発明
3	3	◎◎	1	3	本発明
4	4	◎	3	8	本発明
5	5	◎◎	4	7	本発明
6	6	◎	3	8	本発明
7	7	◎	4	4	本発明
8	8	◎◎	5	5	本発明
9	9	◎◎	2	5	本発明
10	10	◎	1	2	本発明
11	11	◎	19	32	比 較
12	12	△	17	40	比 較
13	13	◎	16	48	比 較
14	14	×	1	50	比 較
15	15	△	2	44	比 較

[0167] 表2に記載の結果から明らかなように、本発明の表示素子1～10は、本発明に係る化合物を含有した電解質組成物を用いることで、繰り返し駆動した際のコントラスト保持率に優れ、また、電極腐食に優れた表示素子を提供することができた。

[0168] さらに、 ± 1.5 Vという低電圧での駆動が可能であるにも拘わらず、書き換え速度が速いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 一対の対向する電極間に電解質層を有し、かつ電圧を印加することにより画像を表示する表示素子において、該電解質層は、チオエーテル鎖および少なくとも一つのカルボニル基を有する化合物であってかつ化合物全体として解離性プロトンを有していない化合物を含有することを特徴とする表示素子。

[請求項2] 前記チオエーテル鎖が化合物全体の30～99質量%を占めることを特徴とする請求項1に記載の表示素子。

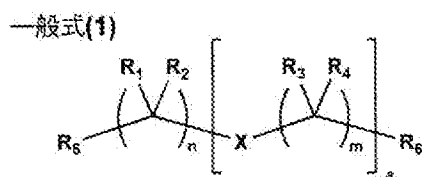
[請求項3] 前記化合物が、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の表示素子。

式中、Xは硫黄原子もしくは酸素原子を表し、化合物中の少なくとも一つのXは硫黄原子である。n、mは1以上10以下、aは1以上50以下の整数を表す。

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は解離性プロトンを有していない置換基を表し、そのうちひとつはカルボニル基を含む。またそれぞれ同じであっても異なっても良く、それぞれで連結して環状構造を形成していてもよい。

[] 内は繰り返し単位を表し、繰り返されている場合、Xが表す原子はそれぞれ異なっても良い。その場合、同様にR₁およびR₂もそれぞれ異なっても良く、mの表す整数も異なっても良い。

[化1]



[請求項4] 上記化合物においてR₅、R₆がカルボニル基を有していることを

特徴とする請求項 3 に記載の表示素子。

[請求項5] n、mが2もしくは3であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の表示素子。

[請求項6] aが2もしくは3であることを特徴とする請求項 3 ～ 5 いずれか一項に記載の表示素子。

[請求項7] 前記電解質層が、酸化還元されうる補助化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか一項に記載の表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/17(2006.01) i, G02F1/19(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, G02F1/19

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 A	WO 2009/013976 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0057] to [0064], [0073], [0140] to [0179]; claims 2 to 4 (Family: none)	1, 2, 7 3-6
A	JP 2007-207790 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 8-20768 A (Tokuyama Corp.), 23 January 1996 (23.01.1996), entire text (Family: none)	1-7



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

07 April, 2010 (07.04.10)

Date of mailing of the international search report

20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055046

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 53-88722 A (Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.), 04 August 1978 (04.08.1978), entire text (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, G02F1/19(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, G02F1/19

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/013976 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.01.29, [0057] - [0064], [0073], [0140] - [0179], 請求の範囲2-4 (ファミリーなし)	1, 2, 7 3-6
A	JP 2007-207790 A (三洋化成工業株式会社) 2007.08.16, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

07.04.2010

国際調査報告の発送日

20.04.2010

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)

高松 大

2 L

3310

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-20768 A (株式会社トクヤマ) 1996. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 53-88722 A (小西六写真工業株式会社) 1978. 08. 04, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7