

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年3月26日 (26.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/038033 A1

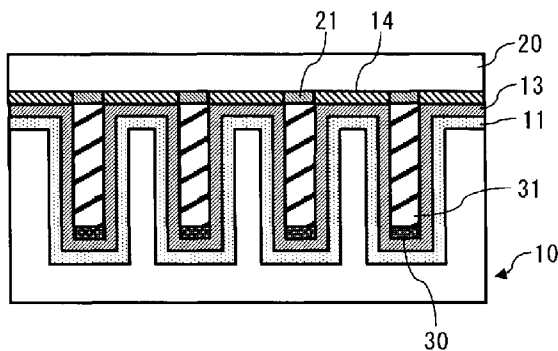
- (51) 国際特許分類: *G02F 1/153* (2006.01) *G02F 1/155* (2006.01)  
*G02F 1/15* (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 近藤 芳朗 (KONDOU, Yoshirou) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 田邊裕史 (TANABE, Hirofumi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066627
- (22) 国際出願日: 2008年9月16日 (16.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (74) 代理人: 家入 健 (IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 10 階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2007-242762 2007年9月19日 (19.09.2007) 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, 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,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCHROMIC DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: エレクトロクロミック表示素子及びその製造方法

[図7]



(57) Abstract: Disclosed is an electrochromic display device which is excellent in productivity. Also disclosed is a method for manufacturing such an electrochromic display device. Specifically disclosed is an electrochromic display device comprising a first substrate (10) having a partition wall (2) and a recessed portion (3) surrounded by the partition wall (2), a first conductive layer (11) formed on the bottom surface of the recessed portion (3), a second conductive layer (13) formed on the partition wall (2) for electrically connecting the first conductive layers (11) in adjacent recessed portions (3) in a certain direction, a third conductive layer (21) so arranged as to face the first conductive layers (11), a first color-developing layer (30) and an electrolyte layer (31) formed between the first conductive layer (11) and the third conductive layer (21), and an insulating layer (14) formed on the second conductive layer (13) on the partition wall (2).

(57) 要約: 本発明は、生産性の優れたエレクトロクロミック表示素子及びその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明にかかるエレクトロクロミック表示素子は、隔壁2と隔壁2に取り囲まれる凹部3を有する第1基板10と、凹

[続葉有]



WO 2009/038033 A1



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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

部 3 の底面に形成された第 1 導電層 1 1 と、隣接する凹部 3 内の第 1 導電層 1 1 同士を所定の方向に電氣的に接続  
するために隔壁 2 上に形成された第 2 導電層 1 3 と、第 1 導電層 1 1 と対向配置された第 3 導電層 2 1 と、第 1 導  
電層 1 1 と第 3 導電層 2 1 との間に形成された第 1 発色層 3 0 及び電解質層 3 1 と、隔壁 2 上において第 2 導電層  
1 3 上に形成された絶縁層 1 4 とを有するものである。

## 明 細 書

### エレクトロクロミック表示素子及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、エレクトロクロミック表示素子及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、明るく色純度に優れ、かつ低消費電力でフルカラー表示が容易な材料への要望が高まってきている。例えば、従来においては、CRT、LCD、PDP、ELD等の発光型素子は明るくて見やすいという特徴を有しており、多くの技術の提案がなされてきた。しかしながら、上記各種発光型素子は、発光を直視しなければならないため、長時間観察すると視覚的な疲労を引き起こすという問題があった。さらに、携帯電話等のモバイル機器は、屋外で使用される場合が多く、太陽光下では、発光が相殺されて視認性が悪化するという問題もあった。また、LCDは、発光型素子の中でも特に需要が拡大している技術であり、大型、小型の、様々なディスプレイ用途に用いられている。しかしながら、LCDは視野角が狭いという問題を有しており、見やすさの観点からは他の発光型素子に比較すると改善すべき課題を有している。

[0003] 一方、オフィスにおけるコンピュータの普及により、文書の保存や伝達用に使用される紙の役割は減少してきているが、デジタル情報を閲覧する際、紙に印刷して読む傾向は依然として根強い。したがって、一時的に使用するだけで破棄される紙の量は、逆に近年増加する傾向にある。また、書籍・雑誌・新聞などに日々消費される紙の量は、資源・環境の面から脅威であり、これらは媒体が変わらない限り減少する見込みはない。しかしながら、人間の情報認識方法や思考方法を考慮するとCRT(cathoderay tube:ブラウン管)や透過型液晶に代表されるような“ディスプレイ”に対する“紙”の優位性も無視することはできない。

[0004] そこで近年では紙に代わる電子媒体として、紙の長所とデジタル情報をそのまま扱えるディスプレイの長所を融合した電子ペーパーの実現が期待されている。電子ペーパーに期待される必要な特性としては、反射型の表示素子であること、高白反射率・高コントラスト比を有すること、高精細な表示が出来ること、表示にメモリ効果があ

ること、低電圧で駆動できること、薄くて軽いこと、安価であることなどが挙げられる。

[0005] 電子ペーパーの表示方式としては、反射型液晶方式、電気泳動方式、2色ボール方式、エレクトロクロミック方式などがある。反射型液晶方式には、二色性色素を用いたG-H型液晶方式や、コレステリック液晶方式等がある。これらの方式は、発光型液晶方式と比較して、バックライトを使用しないために低消費電力であるという利点を有している。しかし、これらの方式は、視野角依存性があり、また光反射効率も低いため、必然的に画面が暗くなってしまうという問題を有している。電気泳動方式は、白色顔料や黒色トナーなどが、電界の作用によって電極上に移動する電気泳動という現象を利用したものである。2色ボール表示方式は、半分が白色、半分が黒色などの2色に塗り分けられた球体からなり、電界の作用による回転を利用したものである。どちらの方式も低消費電力で、視野角依存性がないという利点を有している。しかし、これらの方式では、粒状体が入り込めるだけの隙間が必要であり、最密に充填できないことから高コントラストを得ることは難しい。また、フルカラー化を行う場合には、カラーフィルターを利用する並置混合法を適用するため、反射率が低下し、必然的に画面が暗くなるという問題を有している。

[0006] エレクトロクロミック方式は、電界印加によって可逆的な酸化還元反応が起こり、それに伴った発色／消色が起こることを利用したものである。また、従来においては、自動車の調光ミラーや、時計等にエレクトロクロミック(以下、ECと略称する。)素子が用いられている。このEC素子による表示は、偏光板等が不要であり、視野角依存性が無く、受光型で視認性に優れ、構造が簡易でかつ大型化も容易で、更には、材料の選択によって多様な色調の発光が可能であるという利点を有している。

[0007] EC素子でフルカラー表示を行うためには、減法混色に用いられるシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の発色が可能な色素を適用する。そして、C、M、Y発色層を積層し、積層混合法により、フルカラー発色が可能な表示装置が得られる。または、C、M、Y発色層を夫々塗り分け、並置混合法により、フルカラー発色が可能な表示装置が得られる。例えば、黒色は、C、M、Yを混色することにより表示できる。そして、白色は、各色素を消色状態として透明にし、背景色を白色にすることにより表示できる。このようにEC素子は電氣的に発色／消色を繰り返す反射型の表示素子である

ため、その他の表示方式に対して、目に与える負担の点やコントラストの点などで有利と言える。

[0008] また、近年、発色層の材料として $\pi$ 電子系共役高分子と呼ばれる材料の研究が進んでいる。本材料の中にはエレクトロクロミック特性を示すものが知られており、本材料を製膜し、発色層として機能させたEC素子が知られている。本材料を使用したEC素子でフルカラー表示を行うためには、上記のように、C、M、Y発色層を積層した構成とし、積層混合法により、フルカラー表示をする必要がある。または、C、M、Y発色層を夫々塗り分け、並置混合法により、フルカラー表示をする必要がある。

[0009] しかしながら、積層混合法によれば、EC素子全体としての構成が複雑になってしまう。また、積層体となるため、電極部、基板部などEC層以外の部分で吸収、散乱などよりの光のロスが大きくならざるを得ず、反射型の表示素子として光利用効率を高めるには限界があった。一方、並置混合法によれば、隔壁を設けC、M、Y発色層を夫々塗り分ける必要があるが、意図せぬ光のロスが生じることがない。このため、光利用効率を高めたフルカラー表示が可能な反射型の表示素子を提供することができる。

[0010] 従来、並置混合法を適用する場合、公知技術として例えば以下に示す製造方法が用いられている。まず、予め導電層が形成された基板を用意し、導電層をエッチングし、所望の形状にパターニングする。そして、その上にフォトリソグラフィーなどの手法により、隔壁を設け、その後C、M、Y発色層を夫々塗り分けることにより、EC素子を製造する。また、C、M、Y発色層として $\pi$ 電子系共役高分子を用いる場合、従来の $\pi$ 電子系共役高分子の製膜方法としては、 $\pi$ 電子系共役高分子を溶解もしくは高度に分散させた液を塗布し、乾燥させ製膜する方法、 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学重合して製膜する方法等が一般的には用いられている(特許文献1、2、3、4参照)。

特許文献1:特開2002-287173号公報

特許文献2:特開2006-208862号公報

特許文献3:特開2006-058617号公報

特許文献4:特表2004-527902号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0011] このように、並置混合法を適用したEC素子を作成するためには、導電層が形成された基板を用意し、導電層をエッチングした後に、その上にフォトリソグラフィなど  
の手法により隔壁を設ける、といった煩雑な工程を経る必要があった。また、塗布・乾燥法においては、発色層を形成する工程においても、 $\pi$ 電子系共役高分子の不溶性、強凝集性に起因して、可溶化、または分散化させる必要があった。そのため、置換基を導入したり界面活性剤を添加したりする必要があり、工程が増えるとともに $\pi$ 電子系共役高分子の純度を低下させる原因ともなっていた。また、溶媒に可溶化もしくは分散させたとしても、その液を均一に塗布し、その後乾燥して製膜するという工程を経ねばならず、工程が煩雑であった。さらには、煩雑な工程を経て得られた膜も、緻密性に欠けるものであり、発色ムラなどの課題を未だ解決できていなかった。一方、 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学重合して製膜する方法においては、緻密な膜が得られるものの、エレクトロクロミック表示素子として使用するには予め電気化学重合によって製膜された基板を別工程にて作成しておく必要があり、工程を煩雑にする原因となっていた。

[0012] そこで本発明は、前記の課題に鑑みてなされたもので、生産性の優れたエレクトロクロミック表示素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明にかかるエレクトロクロミック表示素子は、隔壁と前記隔壁に取り囲まれる凹部を有する基板と、前記凹部の底面に形成された第1電極と、隣接する前記凹部内の前記第1電極同士を所定の方向に電氣的に接続するために前記隔壁上に形成された電氣的配線と、前記第1電極と対向配置された第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に形成された第1発色層及び電解質層と、前記隔壁上において前記電氣的配線上に形成された絶縁層とを有するものである。これにより、生産性を向上させることができる。

[0014] また、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記第1電極と前記第2電極との間において、前記電解質層を介して前記第1発色層と対向配置された第2発色層

をさらに有してもよい。これにより、エレクトロクロミック表示素子の寿命、応答速度などを高めることができる。

[0015] そして、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記第1発色層及び／または前記第2発色層は、 $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子膜を含み、前記 $\pi$ 電子系共役モノマーがアニリン；主鎖にホウ素を導入できる構造を有する $\pi$ 電子系共役モノマー；ピランに代表される芳香環の一部の炭素が酸素に置換された $\pi$ 電子系共役モノマー；2, 3-ジアルキルフェニル、2, 5-ジアルキルフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアルキルフェニル、2, 3-アルコキシフェニル、2, 5-アルコキシフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアルコキシフェニル、2-(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 5-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 3-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、p-フェニレンオキシド、p-フェニレンスルフィド、p-フェニレンアミノ、p-フェニレンビニレン、及びフルオレンからなる群から選ばれるベンゼン誘導体；ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ナフチレンビニレン、ペリナフタレン、アミノピレン、及びフェナントレンからなる群から選ばれるアセン誘導体；N-アルキルカルバゾールからなるカルバゾール誘導体；ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラジン、キノリン、及びプリンからなる群から選ばれるピリジン誘導体；3-アルキルフランからなるフラン誘導体；N-アルキルピロール、エチレン-3, 4-ジオキシピロール、及びプロピレン-3, 4-ジオキシピロールからなる群から選ばれるピロール誘導体；チオフエンビニレン、アルキルチオフエン、エチレン-3, 4-ジオキシチオフエン、プロピレン-3, 4-ジオキシチオフエン、チエノチオフエン、チエノフラン、チエノピラジン、及びイソチアナフテンからなる群から選ばれるチオフエン誘導体；及びアセチレン、オキサジアゾール、チアジール、セレンフェン、テルロフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラン、ベンゾチアジアゾール、及びベンゾオキサジアゾールからなる群から選ばれる $\pi$ 電子系共役化合物、からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含んでもよい。これにより、発色ムラがなく、優れたコントラスト、解像度、高発色効率を実現することができ、表示特性が良好なエレクトロクロミック表示素子を得ることができる。

- [0016] 上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記第1電極が全光線透過率70%以上であつてもよい。これにより、視認性を向上させることができる。
- [0017] そして、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記絶縁層が光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを含んでもよい。これにより、絶縁層を速やかに形成させることができる。
- [0018] 上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記絶縁層が黒色であつてもよい。これにより、絶縁層をブラックマトリクスとして機能させることができ、コントラストを向上させることができる。
- [0019] また、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記基板が、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、スチレン-アクリレート共重合体、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの可撓性材料であつてもよい。
- [0020] そして、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記電解質層が、イオン液体を含んでもよい。これにより、高速応答性、良好なメモリー性を実現することが出来る。
- [0021] 上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記第1基板裏面に、反射防止構造を有してもよい。これにより、入射光を最大限に利用することができ、視認性が向上する。
- [0022] また、上記のエレクトロクロミック表示素子において、前記凹部の底面の各面積が $10^2 \sim 5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ であり、且つ前記底面の距離は、各前記底面のエッジからエッジまで $15 \sim 450 \mu\text{m}$ であり、且つ前記隔壁高さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、且つ前記底面の前記隔壁に対する割合は、 $0.05 \sim 100$ であつてもよい。これにより、易製造性、画像視認性などが向上する。
- [0023] 他方、本発明にかかるエレクトロクロミック表示素子の製造方法は、隔壁と前記隔壁に取り囲まれる凹部を有する基板を形成する工程と、前記凹部の底面に第1電極を形成する工程と、第2電極を前記第1電極と対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に発色層及び電解質層を形成する工程とを有し、隣接する前記凹部内の前記第1電極は所定の方向に電氣的に接続された方法である。これにより、

生産性を向上させることができる。

[0024] また、上記のエレクトロクロミック表示素子の製造方法において、前記発色層及び前記電解質層を形成する工程前に、前記第1電極と前記第2電極との間に、 $\pi$ 電子系共役モノマーと電解質を含むモノマー含有電解質層を形成する工程を有し、前記第1電極と前記第2電極に電圧を印加し、前記 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学重合させ、前記第1電極及び／又は前記第2電極に選択的に $\pi$ 電子系共役高分子膜を含む前記発色層を形成してもよい。これにより、生産性をさらに向上させることができる。

#### 発明の効果

[0025] 本発明によれば、生産性の優れたエレクトロクロミック表示素子及びその製造方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0026] [図1A]実施の形態にかかる第1基板の構成を示す概略図である。

[図1B]実施の形態にかかる第1基板の構成を示す概略図である。

[図2A]実施の形態にかかる他の第1基板の構成を示す概略図である。

[図2B]実施の形態にかかる他の第1基板の構成を示す概略図である。

[図3A]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の構成を示す概略図である。

[図3B]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の構成を示す概略図である。

[図3C]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の構成を示す概略図である。

[図3D]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の構成を示す概略図である。

[図4A]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の構成を示す概略図である。

[図4B]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の構成を示す概略図である。

[図4C]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の構成を示す概略図である。

[図4D]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の構成を示す概略図である。

[図5A]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図5B]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図5C]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図5D]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図5E]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図5F]実施の形態にかかる対向電極が形成された第2基板の構成を示す概略断面図である。

[図6]実施の形態にかかる第1基板と第2基板とが対向配置される状態を示す概略上面図である。

[図7]実施の形態にかかるEC表示素子の構成を示す概略横断面図である。

[図8]実施の形態にかかるEC表示素子の他の構成を示す概略横断面図である。

[図9A]実施の形態にかかる第1基板の製造方法を示した概略断面図である。

[図9B]実施の形態にかかる第1基板の製造方法を示した概略断面図である。

[図9C]実施の形態にかかる第1基板の製造方法を示した概略断面図である。

[図9D]実施の形態にかかる第1基板の製造方法を示した概略断面図である。

[図10A]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の製造方法を示した概略断面図である。

[図10B]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の製造方法を示した概略断面図である。

[図10C]実施の形態にかかる表示電極が形成された第1基板の他の製造方法を示した概略断面図である。

### 符号の説明

- [0027] 1 基材、2 隔壁、3 凹部、4 隔壁上面領域、5 隔壁側面領域、  
6 基材上面領域、7 基材裏面、  
10 第1基板、11 第1導電層、13 第2導電層、14 絶縁層、  
20 第2基板、21 第3導電層、22 白色層、23 第2発色層、  
30 第1発色層、31 電解質層

### 発明を実施するための最良の形態

[0028] エレクトロクロミック表示素子とは、第1電極又は第2電極に相当する、表示電極と対向電極との間に、エレクトロクロミック(以下、ECと略称する。)特性を示す発色層及び電解質層を形成したものである。そして、電極に順電圧・逆電圧をかけることによって、発色/消色を繰り返す反射型の表示素子である。まず、表示電極が形成される第1基板の構成について図1A及び図1Bを用いて説明する。図1Aは、表示電極が形成される第1基板の構成を示す概略上面図である。図1Bは、図1AのIB-IB概略断面図である。

[0029] 図1Bに示すように、第1基板10の基材1上には、基材1とは垂直方向に、隔壁2が形成されている。すなわち、第1基板10には、一辺が開口した矩形状の断面形状を有する複数の凹部(開口部)3が形成されている。なお、この凹部3は、EC表示素子の画素に対応して形成される。第1基板10は、隔壁上面領域4、隔壁側面領域5、基材上面領域6、基材裏面7という各部を有する。すなわち、凹部3の底面が基材上面領域6であり、凹部の側面が隔壁側面領域5である。また、図1Aに示すように、隔壁2は格子状に形成される。すなわち、隔壁2に取り囲まれた凹部3は、矩形状の上面形状を有し、マトリクス状に形成される。従って、第1基板10の凹部3に対応する画素は、マトリクス状に配置される。

[0030] ここで、基材1と隔壁2とが一体的に形成されてもよい。すなわち、隔壁上面領域4、隔壁側面領域5、基材上面領域6、及び基材裏面7の各部が同一材料であり、且つ接合部分のない一体型であってもよい。もちろん、基材1上に異種材料の隔壁2を設

けてあってもよい。基材1と隔壁2とを一体的に形成する手法としては、特に限定されないが、公知手法が適用され得る。例えば、熱可塑性樹脂を用いたホットエンボス、押出成形、射出成形、またはガラス成形などの手法が挙げられる。基材1上に異種材料の隔壁2を設ける手法としては、特に限定されないが、公知手法が適用され得る。例えば、ガラスまたは樹脂基板上に光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を用いてフォトリソグラフィ、加熱硬化、光ナノインプリントなどの手法で隔壁2を形成することができる。または、マイクロコンタクトプリントと呼ばれる手法で隔壁2を形成することもできる。さらには、隔壁2と基材1の間に接着層を設けてこれらを接着させてもよい。

[0031] 図1A及び図1Bでは、凹部3の断面形状を一辺が開口した矩形状とし、凹部3の上面形状を矩形状としたがこれに限られない。ここで、図2A及び図2Bに、第1基板10の他の構成を示す。図2Aは第1基板10の他の構成を示す概略上面図、図2Bは第1基板10の他の構成を示す概略断面図である。

[0032] 図2Aに示すように、隔壁2に取り囲まれた基材上面領域6の上面形状、すなわち凹部3の上面形状としては、三角形、四角形、六角形、などの多角形、円、楕円などの曲線形状などが挙げられる。第1基板10上において、凹部3内の基材上面領域6には、後述する第1発色層が形成され、EC表示素子の発色部分、すなわち画素として機能する。このため、EC表示素子としての易製造性、画像視認性などのバランスを考慮すると、基材上面領域6の各面積が $10^2 \sim 5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ であり、且つ基材上面領域6の距離は、各基材上面領域6のエッジからエッジまで $15 \sim 450 \mu\text{m}$ であることが望ましい。また、基材上面領域6の隔壁2に対する割合は、 $0.05 \sim 100$ であることが望ましい。

[0033] 図2Bに示すように、隔壁2によって形成される凹部3の断面形状としては、一辺が開口した矩形、台形や、半円形、半楕円形などの形状が挙げられる。この隔壁2によって形成される空間内、すなわち凹部3内に、後述する $\pi$ 電子系共役モノマーと電解質を含む物質が充填される。このため、液充填性、EC表示素子全体としての薄膜性、強度などのバランスを考慮すると、隔壁2の高さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0034] 第1基板10の基材1の構成材料としては、ガラス、石英などであってもよいし、ポリス

チレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのポリアクリレート、スチレンーメチルメタクリレート共重合体(MS)などのスチレンーアクリレート共重合体、ポリカーボネート(PC)、ポリノルボルネンなどのシクロオレフィンポリマー(COP)、シクロオレフィンコポリマー(COC)、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)など、可撓性を有する透明樹脂であるのが好ましい。

[0035] また、反射型表示素子として入射光を最大限に利用するためには、第1基板裏面7には反射防止構造(モス・アイ構造)と呼ばれる光の反射を抑制する構造体の層が設けられていることが望ましい。反射防止構造の形状としては、反射率を抑制する効果が期待される公知の形状であれば特に制限されないが、たとえば、円錐、多角錐などが挙げられる。

[0036] これら円錐、多角錐などの底面のエッジからエッジまでの最長部の距離は100~300nmのサイズが望ましく、高さはその0.5倍~7倍であることが望ましい。ここで、反射防止構造の構造体と第1基板10とが一体的に形成されてもよい。すなわち、反射防止構造の構造体は第1基板10と同一材料であり、且つ接合部分のない一体型であってもよい。もちろん、予め別の基板上に反射防止構造を作製し、第1基板10裏面上に接着剤などで貼り合わせてもよい。反射防止構造の構造体と第1基板10とが一体的に作製する手法としては、特に限定されないが、公知手法が適用され得る。例えば、熱可塑性樹脂を用いたホットエンボス、押出成形、射出成形、またはガラス成形などの手法が挙げられる。予め別の基板上に反射防止構造を作製する手法としては、特に限定されないが、公知手法が適用され得る。たとえば、ガラスまたは樹脂基板上に光硬化性樹脂、または熱硬化性樹脂を用いてフォトリソグラフィ、加熱硬化、光ナノインプリントなどの手法、マイクロコンタクトプリントと呼ばれる手法などが挙げられる。そして、作製された反射防止構造を第1基板10裏面上に接着材などで貼り合わせる。ここで、上記の手法においては、反射率を抑制するために、第1基板10の構成材料が有する屈折率、反射防止構造が作製される別の基板の屈折率、反射防止構造の構成材料が有する屈折率、接着層の屈折率はできるだけ近いことが望ましい。好ましくは、4者の屈折率差が0.01~0.3程度の範囲内に収まることが望まれる。

[0037] 上記の第1基板10上には、表示電極が形成される。次に、表示電極の構成について図3A～図3Dを用いて説明する。図3Aは、表示電極が形成された第1基板10の構成を示す概略上面図である。図3Bは、図3AのIIIB-IIIB概略横断面図である。図3Cは、図3AのIIIC-IIIC概略縦断面図である。図3Dは、表示電極が形成された第1基板10の構成を示す概略斜視図である。なお、本発明にかかるEC表示素子の構成を、能動型駆動(アクティブマトリクス)のEC表示素子に適用してもよいが、以下に示す説明及び参照する図面では、受動型駆動(パッシブマトリクス)のEC表示素子として説明する。

[0038] 第1基板10上に、第1導電層11が形成される。また、第1導電層11は、表示電極として機能するため、少なくとも基材上面領域6を覆うように形成される。また、ここでは、基材上面領域6のみならず、隔壁側面領域5も覆うように、すなわち凹部3全体を覆うように形成される。また、図3Aに示すように、第1導電層11は、複数の基材上面領域6に亘って、直線状に複数形成される。また、複数の第1導電層11は、それぞれが平行になるように形成される。このように、第1導電層11は、表示電極が形成された凹部3と、表示電極が形成され、当該凹部3と隣接する凹部3のうち、多くとも2つの凹部3とを接続するように形成される。

[0039] 換言すると、1つの凹部3に着目した場合、隣接する凹部3のうち、多くとも2つの凹部3を接続するように、第1導電層11が形成される。図3Bに示されるように、例えば左から2番目の凹部3に着目した場合、左右に隣接する2つの凹部3を接続するように第1導電層11が形成される。すなわち、横断面においては、第1基板10を覆うように、すなわち隔壁上面領域4、隔壁側面領域5、基材上面領域6上に第1導電層11が形成される。一方、図3Cに示されるように、上下に隣接する2つの凹部3は、第1導電層11によって接続されない。具体的には、縦断面においては、第1導電層11は、隔壁上面領域4には形成されず、分離して形成される。このように、第1導電層11は、多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように形成される。また、第1導電層11は、反射型表示素子における入射光が透過する部分であるため、全光線透過率が70%以上であることが望ましい。

[0040] そして、第1導電層11上に、第1導電層11と同様、直線状に第2導電層13が複数

形成される。すなわち、第1導電層11と同様、第2導電層13は、多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように形成される。また、第2導電層13は、第1導電層11より、幅が狭く形成される。すなわち、第1導電層11と異なり、基材上面領域6の一部に、第2導電層13は形成される。第2導電層13は、表示電極ではなく、例えば走査電圧を供給する電氣的配線として機能するため、少なくとも、表示電極が形成された基材上面領域6を連結するように形成されていればよい。すなわち、第2導電層13は、隣接する基材上面領域6上の表示電極同士を所定の方向に電氣的に接続するために隔壁2上に形成されている。なお、所定の方向とは、直線状、曲線状、ジグザグ状など、様々な方向とすることができる。好ましくは、図3Aに示されるように、直線状の方向に表示電極が接続されているのがよい。上記のような構成により、第2導電層13に供給された走査電圧が表示電極(第1導電層11)に供給される。そして、EC表示素子を受動型駆動させて、後述する各画素を独立的に機能させることができる。

[0041] このように、電氣的配線としての第2導電層13は、表示電極としての第1導電層11と接触している。このため、第1導電層11としては、導電性がそれほど高くない材料を用いることも可能である。すなわち、光透過性を重視した導電性材料を用いることができる。一方、第2導電層13は、第1導電層11と異なり、少なくとも基材上面領域6を連結するように形成されていればよい。このため、第2導電層13としては、光透過性がそれほど高くない材料を用いることも可能である。すなわち、導電性を重視した導電性材料を用いることができる。このように、表示電極と電氣的配線とを別途形成することにより、高い光透過性と高い導電性とを兼ね備える材料でなくても用いることができる。

[0042] そして、隔壁上面領域4において、第2導電層13又は隔壁2上に、絶縁層14が形成される。これは、第1基板10上の第2導電層13と、後述する第2基板上の導電性材料、具体的には第3導電層や白色層とが接触することを抑制するためである。つまり、EC素子回路として電極同士が接触し、ショートすることを防ぐ目的で設けるものである。表示電極、電氣的配線等は、以上のように構成される。

[0043] また、表示電極の構成は、上記の構成に限られない。ここで、表示電極の他の構成

について図4A～図4Dを用いて説明する。図4Aは、表示電極が形成された第1基板10の他の構成を示す概略上面図である。図4Bは、図4AのIVB-IVB概略横断面図である。図4Cは、図4AのIVC-IVC概略縦断面図である。図4Dは、表示電極が形成された第1基板10の他の構成を示す概略斜視図である。

[0044] 図4B及び図4Cに示されるように、第1基板10上に、第2導電層13は形成されず、第1導電層11及び絶縁層14のみが形成された構成とする。すなわち、第1基板10上には、図3A～図3Dに示された場合と同様、第1導電層11が形成される。なお、ここでは、各凹部3における4つの隔壁側面領域5のうち、対向する2つの隔壁側面領域5には、第1導電層11が形成されない。図4A～図4Dにおいては、第1導電層が表示電極及び電氣的配線として機能する。すなわち、表示電極及び電氣的配線が一体的に形成される。そして、隔壁上面領域4において、第1導電層11又は隔壁2上に、絶縁層14が形成される。これは、上記と同様、EC素子回路として電極同士が接触し、ショートすることを防ぐ目的で設けるものである。このように、隔壁2を有する第1基板10上に、表示電極及び電氣的配線が形成され、EC表示素子として機能すればどのような構成としてもよい。

[0045] 第1導電層11を構成する材料としては、全光線透過率を70%以下に低下させなければ表示素子としての視認性を損なうことがないため、特に限定されないが、金属及び金属酸化物、導電性炭化物、導電性高分子(導電性ポリマー)、並びにこれらの組み合わせ及び合金などからなる材料が挙げられる。例えば、金属及び金属酸化物の例として、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、銀、金、銅、ニッケル、パラジウム、白金、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、コバルト、及びこれらの酸化物、並びにこれらの組み合わせまたは合金が挙げられる。特に好適には、インジウム-錫酸化物(ITO)、アンチモンドープ錫酸化物(ATO)、アンチモンドープ亜鉛酸化物(AZO)、酸化亜鉛(ZnO)、銀などが挙げられる。また、第2導電層13を構成する材料として、第1導電層11と同様の材料を用いることができる。

[0046] 例えば、導電性炭化物の例として、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)、ダブルウォールカーボンナノチューブ(DWCNT)、あるいはマルチウォールカ

ーボンナノチューブ(MWCNT)、カーボンナノシート(グラフェンシート)などが挙げられる。

例えば、導電性高分子の例として、ポリ(エチレン-3,4-ジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体などが挙げられる。

[0047] 絶縁層14を構成する材料としては、電極間のバリアとして機能し得る任意の適切な材料からなる。絶縁層14は、電気バリアを提供し、そして上記の導電層間を電氣的にショートすることを防ぎ得る。従って、絶縁層14は、実質的にピンホールを含まず、そして約 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上、好ましくは約 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上の電気抵抗を有する高抵抗率材料から作製されることが望ましい。適切な高抵抗率材料としては、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、およびパリレン(parylen)が含まれるが、これらに限定されない。

[0048] ここで、絶縁層14が黒色であることが好ましい。これにより、マトリクス状に配列された凹部3、すなわち画素以外の部分の光を遮るための膜(ブラックマトリクス)として機能させることができる。そして、コントラストを向上させることができる。黒色化させるには、カラーレジストと呼ばれる感光性樹脂を用いてもよいし、カーボンブラックなどの炭化物を、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマーなどに導電化しない程度に混入してもよい。

[0049] 上記の第1基板10には対向電極が形成された第2基板20が対向配置される。ここで、対向電極が形成された第2基板20の構成について図5A~図5Fを用いて説明する。図5A~図5Fは、対向電極が形成された第2基板20の構成を示す概略断面図である。

[0050] 図5Aに示すように、第2基板20には、第3導電層21が分離して複数形成される。第2基板20としては、第1基板10と同様のものを用いることができる。複数の第3導電層21は、それぞれが平行になるように形成される。この第3導電層21が対向電極として機能する。また、電極が形成された第1基板10と第2基板20とを対向配置した際に、第3導電層21は第1基板10上の第1導電層11や第2導電層13と交差するように形成される。また、凹部3に画素が配置されるため、これらは第1基板10の凹部3で交差するようにする。すなわち、凹部3において、表示電極と対向電極とが対向配置

される。本実施の形態においては、第3導電層21と第1導電層11、及び第3導電層21と第2導電層13とが垂直になるように形成される。そして、第3導電層21に表示電圧が供給されることにより、EC表示素子を受動型駆動させることができる。

[0051] また、図5B～図5Fに示されるように、少なくとも対向電極として機能する導電性材料が上記のように形成されていれば、第2基板20側の構成として種々の構成を採用できる。図5Bでは、第3導電層21の代わりに、導電性を有する白色層22を形成する。図5Cでは、第2基板20側から、第3導電層21、白色層22が順次形成された積層構造とする。図5Dでは、第2基板20側から、第3導電層21、第2発色層23、白色層22が順次形成された積層構造とする。図5Eでは、第2基板20側から、第3導電層21、第2発色層23が順次形成された積層構造とする。図5Fでは、第2基板20側から、白色層22、第2発色層23が順次形成された積層構造とする。このように、例えば、第2基板20－第3導電層21、第2基板20－第3導電層21－白色層22、第2基板20－第3導電層21－第2発色層23、第2基板20－第3導電層21－第2発色層23－白色層22、第2基板20－白色層22、第2基板20－白色層22－第2発色層23の6通りが考えられる。また、以上の組み合わせの場合、第2基板20に形成される導電性材料、具体的には第3導電層21又は白色層22が対向電極として機能する。

[0052] なお、白色層22は、第2基板20－第3導電層21、第2基板20－第3導電層21－第2発色層23などの場合においては、第2基板20裏面に白色層22を設けてもよい。このような白色層22を設けることによって、後述する第1基板10上の第1発色層を透過して来た光が第2基板20上や裏面の白色層22によって反射され、再度第1発色層を透過して観察者に視認される。これにより、EC表示素子の表示特性が向上する。

[0053] 第2発色層23を設ける場合、表示電極と対向電極との間において、後述する電解質層を介して、第1発色層と第2発色層23とが対向配置される構成となる。これにより、例えば第1発色層で酸化反応が起こった場合、第2発色層23でその対反応である還元反応が起こる。すなわち、EC表示素子全体として、電子の授受が成立するため、EC表示素子の寿命、応答速度などを高めることができる。また、第2発色層23自体もエレクトロクロミックにより色変化を起こす。このため、第1発色層を透過して来た光

が第2発色層23を透過もしくは反射すると、色調を更に変化させてしまうことになるため、注意が必要である。このことを防ぐためには、第2発色層23の上に白色層22を積層させることで、白色層22で第2発色層23の色変化を隠すことができる。

[0054] 第3導電層21を構成する材料としては、特に限定されないが、金属及び金属酸化物、導電性炭化物、導電性高分子(導電性ポリマー)、並びにこれらの組み合わせ及び合金などからなる材料が挙げられる。たとえば、金属及び金属酸化物の例として、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、銀、金、銅、ニッケル、パラジウム、白金、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、コバルト、及びこれらの酸化物、並びにそれらの組み合わせまたは合金が挙げられる。特に好適には、インジウム-錫酸化物(ITO)、アンチモンドープ錫酸化物(ATO)、アンチモンドープ亜鉛酸化物(AZO)、酸化亜鉛(ZnO)、銀などが挙げられる。

[0055] たとえば、導電性炭化物の例として、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)、ダブルウォールカーボンナノチューブ(DWCNT)、あるいはマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)、カーボンナノシート(グラフェンシート)、などが挙げられる。

たとえば、導電性高分子の例として、ポリ(エチレン-3,4-ジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体などが挙げられる。

[0056] 第2発色層23を構成する材料としては、無機系、有機系、有機-無機複合体系であって、酸化または還元により変色するエレクトロクロミックを呈する材料であれば任意の材料を使用することができる。例えば無機系としては、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RuO}_x$ 、Ag、AgCl、 $\text{ZrO}_x$ 、 $\text{CeO}_x$ などが挙げられる。

[0057] また、例えば有機系としては、ピオローゲン誘導体、テレフタル酸誘導体などの低分子有機化合物;アニリン;主鎖にホウ素を導入できる構造を有する $\pi$ 電子系共役モノマー;ピランに代表される芳香環の一部の炭素が酸素に置換された $\pi$ 電子系共役モノマー;2,3-ジアルキルフェニル、2,5-ジアルキルフェニル、2,3,5,6-テトラアルキルフェニル、2,3-アルコキシフェニル、2,5-アルコキシフェニル、2,3,5,6-テトラアルコキシフェニル、2-(N,N-ジアルキルアミノ)フェニル、2,5-

ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 3-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、p-フェニレンオキシド、p-フェニレンスルフィド、p-フェニレンアミノ、p-フェニレンビニレン、フルオレンなどのベンゼン誘導体;ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ナフチレンビニレン、ペリナフタレン、アミノピレン、フェナントレンなどのアセン誘導体;N-アルキルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体;ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラジン、キノリン、プリンなどのピリジン誘導体;3-アルキルフランなどのフラン誘導体;N-アルキルピロール、エチレン-3, 4-ジオキシピロール、プロピレン-3, 4-ジオキシピロールなどのピロール誘導体;チオフェンビニレン、アルキルチオフェン、エチレン-3, 4-ジオキシチオフェン、プロピレン-3, 4-ジオキシチオフェン、チエノチオフェン、チエノフラン、チエノピラジン、イソチアナフテンなどのチオフェン誘導体;及びアセチレン、オキサジアゾール、チアジール、セレンフェン、テルロフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾールなどの $\pi$ 電子系共役化合物、からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物で構成される電子系共役高分子などが挙げられる。

[0058] 例えば、有機-無機複合体系としては、アルミニウム、チタン、インジウム、カドミウム、マンガン、鉄、銅、銀、スズ、アンチモン、鉛、ナトリウム、ルテニウム、カルシウム、ニッケルなどの金属を含む配位子と、その配位子と水素結合、イオン結合、静電的引力、原子間力などの結合によって結合する部位を少なくとも一つ有する有機化合物との複合体が挙げられる。有機-無機複合体系について更に詳細に例示すれば、プルシアンブルー誘導体、フェロセン誘導体などが挙げられる。

[0059] 白色層22を構成する材料としては、特に限定されないが、公知の物質が適用され得る。例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、銀、発泡樹脂、プルシアンブルー誘導体、ITO、ATO、AZO、ZnO、絶縁性炭化物、異屈折率樹脂の多積層体などが挙げられる。白色層22は導電性物質で構成されていてもよいし、イオン伝導性物質で構成されていてもよい。また、白色層22は絶縁性材料で形成されてもよい。

[0060] そして、上記の第1基板10と、第2基板20とを電極を内側にして対向配置させるこ

とにより、EC表示素子となる。次に、EC表示素子の全体構成について図6、図7を用いて説明する。図6は、第1基板10と第2基板20とが対向配置される状態を示す概略上面図である。図7は、EC表示素子の構成を示す概略横断面図である。ここでは、図3A～図3Dに示した第1基板10を用い、図5Aに示される第2基板20を用いる。もちろん、これに限らず、上記のような種々の構成を有する第1基板10及び第2基板20を組み合わせてもよい。

[0061] 図6に示されるように、第1基板10と第2基板20とは、第1導電層11及び第2導電層13と、第3導電層21とが交差する部分が画素となるように対向配置される。ここでは、第1導電層11及び第2導電層13と、第3導電層21とは直交する。すなわち、第1基板10の基材上面領域6上に、第2基板20の第3導電層21が配置される。これにより、受動型駆動が可能となる。また、図7に示されるように、第1基板10上に形成された絶縁層14と、対向電極等が形成された第2基板20とは接触している。そして、第1基板10の基材上面領域6において、表示電極と対向電極との間には第1発色層30及び電解質層31が形成される。具体的には、基材上面領域6において、第1導電層11及び第2導電層13上に、これらと接して、第1発色層30が形成される。すなわち、第1発色層30は、画素ごとに形成される。なお、画素ごとに、例えば減法混色に用いられるシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の発色が可能な色素を第1発色層30に適用してそれぞれに塗り分け、並置混合法によりフルカラー表示を行うことができる。

[0062] 第1発色層30は、第1導電層11及び第2導電層13に接して形成される。また、図4A～図4Dに示される第1基板10を用いた場合、第1発色層30は、第1導電層11に接して形成される。このように、第1発色層30は、少なくとも第1導電層11又は第2導電層13と接している必要がある。第1発色層30は、基材上面領域6の略全面に形成される。ここでは、第1発色層30は、 $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子膜を有する。そして、第1基板10と第2基板20との間には、電解質層31が充填されている。すなわち、凹部3において、第1基板10の第1発色層30と、第2基板20の第3導電層21との間に電解質層31が充填されている。このように、電解質層31は、少なくとも第1発色層30と第3導電層21に接している必要がある。これは、図5B～

図5Fに示される第2基板20を用いた場合も同様に、第2基板20上に形成された第3導電層21、白色層22、又は第2発色層23は、電解質層31に接している必要がある。

[0063] また、EC表示素子は、上記の構成に限らず、例えば図8に示される構成とすることも可能である。図8は、EC表示素子の他の構成を示す概略横断面図である。

[0064] 図8に示されるEC表示素子は、図7に示されるEC表示素子とは異なり、第2基板20と絶縁層14とが接していない。そして、第2基板20と絶縁層14との間には、電解質層31が充填される。それ以外の構成は、図7に示されるEC表示素子と同様なので説明を省略する。このように、第2基板20は絶縁層14と接していてもよいし、一部分、電解質層31と接していてもよい。

[0065] また、上記のEC表示素子において、第1発色層30と表示電極との間、及び第2発色層23と対向電極との間のうち、少なくともいずれか一方にコーティング材料を挿入してもよい。すなわち、第1発色層30と第1導電層11との間、第2発色層23と白色層22との間、及び第2発色層23と第3導電層21との間のうち、少なくとも1つにコーティング材料を挿入してもよい。また、コーティング材料としては、半導体多孔質層を用いることが望ましい。これは、コーティング材料を半導体層とすることにより、開回路を構成した際に、第1基板10上の導電層と第2基板20上の導電層間の電子の移動を遮断するためである。これにより、第1発色層30及び第2発色層23のうち、少なくともいずれか一方の酸化還元状態を保持することができる。また、第2発色層23を設けない場合、つまり第1発色層30の対反応が起こらない場合においても、多孔質層とすることによって、表面積が大きくなり、電気容量を大きく取れる。そして、電気二重層を形成することができ、開回路状態においても、第1発色層30の酸化／還元状態を保持することができる。

[0066] 第1発色層30には、 $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子膜が含まれる。 $\pi$ 電子系共役モノマーは、電気化学重合によって製膜可能な化合物であれば特に限定されないが、アニリン；主鎖にホウ素を導入できる構造を有する $\pi$ 電子系共役モノマー；ピランに代表される芳香環の一部の炭素が酸素に置換された $\pi$ 電子系共役モノマー；2, 3-ジアルキルフェニル、2, 5-ジアルキルフェニル、2, 3, 5, 6

ーテトラアルキルフェニル、2, 3-アルコキシフェニル、2, 5-アルコキシフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアルコキシフェニル、2-(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 5-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 3-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、p-フェニレンオキシド、p-フェニレンスルフィド、p-フェニレンアミノ、p-フェニレンビニレン、フルオレンなどのベンゼン誘導体;ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ナフチレンビニレン、ペリナフタレン、アミノピレン、フェナントレンなどのアセン誘導体;N-アルキルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体;ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラジン、キノリン、プリンなどのピリジン誘導体;3-アルキルフランなどのフラン誘導体;N-アルキルピロール、エチレン-3, 4-ジオキシピロール、プロピレン-3, 4-ジオキシピロールなどのピロール誘導体;チオフェンビニレン、アルキルチオフェン、エチレン-3, 4-ジオキシチオフェン、プロピレン-3, 4-ジオキシチオフェン、チエノチオフェン、チエノフラン、チエノピラジン、イソチアナフテンなどのチオフェン誘導体;及びアセチレン、オキサジアゾール、チアジール、セレンフェン、テルロフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾールなどの $\pi$ 電子系共役化合物、からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含んでいるものが例示できる。また、第1発色層30のみならず、第2発色層23も上記の材料を用いて電気化学重合させることも可能である。さらには、第1発色層30を第2発色層23と同様の材料から構成することも可能である。

[0067] また、発色層30及び電解質層31は、後述するように、 $\pi$ 電子系共役モノマーと電解質とを含むモノマー含有電解質層から形成される。 $\pi$ 電子系共役モノマーの濃度は、モノマー含有電解質に対して、0.001~1.0[モル/l]の濃度であればよく、好ましくは0.01~0.5[モル/l]の濃度である。 $\pi$ 電子系共役モノマーの濃度が0.001[モル/l]以下であれば、電気化学重合により製膜しても発色層として使用するに不十分な膜厚であったり、製膜性に乏しかったりするためである。一方、 $\pi$ 電子系共役モノマーの濃度が1.0[モル/l]以上であれば、電気化学重合により製膜されなかった未反応モノマーが多くなりすぎ、紫外線照射、もしくは加熱処理によって失活

させる工程が必須になる。また、その失活工程においても残モノマーが出てしまった場合は、その後、順電圧・逆電圧をかけて発色・消色を繰り返す度に、意図しない基板側にも製膜されてしまうため好ましくない。

[0068] 電解質層31としては、どのような形態の電解質であっても構わない。例えば溶液状のものならばイオン伝導度が大きいために応答速度、駆動電圧・電流を小さくすることが出来る。また、ゲル状及び固体状のものならば漏洩することがない信頼性の高い素子を提供することが出来る。溶液状の電解質としては、アセトニトリル、ブチロラクトン、炭酸プロピレン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に、支持電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  などのリチウム塩； $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 、 $\text{NH}_4^+\text{BF}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$  などのアンモニウム塩；p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩、などを溶解させたものを用いることが一般的である。

[0069] 電解質中に支持電解質を含む場合、モノマー含有電解質に対して、0.1～5.0[モル/l]の支持電解質濃度であればよく、好ましくは $\pi$ 電子系共役モノマーの濃度の約5～10倍である。支持電解質濃度が0.1[モル/l]以下であれば、イオン伝導が不十分であり、 $\pi$ 電子系共役モノマーの電気化学重合を実行できない可能性がある。さらには、その後、順電圧・逆電圧をかけて発色・消色を繰り返す際に、応答速度が遅い、発色ムラが生じるなどの問題を起こす可能性が高いため好ましくない。一方、支持電解質濃度が5.0[モル/l]以上であれば、支持電解質が飽和状態になり易く、析出してしまう可能性が高く好ましくない。

[0070] また、電解質層として、効率向上や安全性向上を目的に常温溶融塩(イオン液体)を用いてもよい。イオン液体としては、以下に示すアニオン及びカチオンの任意の組み合わせのものを用いることが出来る。例えば、アニオンとして、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、トリフルオロメチルスルフォニルイミド、ペンタフルオロエチルスルフォニルイミドなどを有する化合物が挙げられる。例えば、カチオンとして、エチルメチルイミダゾリウムやメチルブチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム系カチオン、ブチルメチルピロリジニウムやブチルピリジニウムなどのピロリジニウム系カチオン、ブチルトリメチルアンモニウムやジエチルメトキシエチルメチルアンモニウムな

どのアンモニウム系カチオンなどを有する化合物が挙げられる。イオン液体を用いることで、高速応答性、良好なメモリー性を実現することが出来る。

[0071] また、固体状の電解質としては、 $Ta_2O_5$ 、 $MgF_2$ などの固体電解質が用いられる。また、高分子固体電解質としては、ポリスチレンスルホン酸、ナフィオン(登録商標)などのようにイオン伝導を担う置換基を導入した高分子固体電解質を用いてもよいし、マトリクス(母材)高分子材料中に支持電解質を分散させたものを用いてもよい。マトリクス高分子としては、骨格ユニットがそれぞれ $-(C-C-O)_n-$ 、 $-(C-C-N)_n-$ 、 $-(C-C-S)_n-$ で表されるポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルフィドが挙げられる。これらを主鎖構造として、枝分かれがあってもよい。また、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンクロライド、ポリカーボネートなども好ましい。固体状電解質を形成する際には、前記マトリクス高分子に所要の可塑剤を加えてもよい。好ましい可塑剤としては、マトリクス高分子が親水性の場合には、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコールおよびこれらの混合物等が好ましく、疎水性の場合にはプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアルデヒド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、 $n$ -メチルピロリドンおよびこれらの混合物が好ましい。また、前記マトリクス高分子中に分散せしめる支持電解質としては、例えば $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ などのリチウム塩や、例えば $KCl$ 、 $KI$ 、 $KBr$ などのカリウム塩や、例えば $NaCl$ 、 $NaI$ 、 $NaBr$ などのナトリウム塩、或いは、例えばホウフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸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、過塩素酸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などのテトラアルキルアンモニウム塩を挙げることが出来る。上述の4級アンモニウム塩(テトラアルキルアンモニウム塩)のアルキル鎖長は不揃いでもよい。

[0072] 次に、上記のEC表示素子の受動駆動方法について説明する。ここでは、一例として、図7に示されたEC表示素子について説明する。まず、時系列的に第2導電層11及び第3導電層21を順次選択し、第2導電層11に走査電圧、第3導電層21に表示電圧を印加する。これにより、選択された第2導電層11と第3導電層21とが交差した

画素に順電圧・逆電圧が印加される。そして、電解質層31を通して第1発色層30のEC材料にイオンがドーブ・脱ドーブされ、発色／消色が繰り返される。具体的には、電圧を印加し、アニオンがドーブされると、EC材料が酸化される。そして、逆方向に電圧を印加し、ドーブされたアニオンが脱ドーブされると、酸化されたEC材料が還元される。このように、電界印加によって可逆的な酸化還元反応が起こり、それに伴った発色／消色が起こる。EC材料には保持性があるため、電圧を切ったとしても発色／消色は変化することはない。これにより、画素ごとに第1発色層30の色が変化し、表示を変化させることができる。すなわち、C、M、Y、それぞれに塗り分けられた各画素を独立に駆動させることにより、表示を変化させることができる。

[0073] 具体的には、外部からEC表示素子内に入射した光が第1発色層30を通過して第2基板20側で反射する。そして、反射した光は、再び第1発色層30を通過して視認側に出射する。第1発色層30を通過して視認側に光が出射することにより、第1発色層30の色が表示される。ドーブ又は脱ドーブによって、例えば第1発色層30のC、M、Yが発色した場合、これらが混色され黒表示される。そして、逆方向に電圧を印加することによって、例えば第1発色層30のC、M、Yが消色した場合、白等の背景色が表示される。このように、画素ごとに第1発色層30を酸化・還元させ、マトリクス状に配置された画素ごとに色を変化させることにより、所望の表示を得ることができる。

[0074] 上記のようなEC表示素子では、第1発色層30として、 $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子を用いる。この場合、電気化学重合によって $\pi$ 電子系共役高分子を製膜することができるため、緻密な膜を得ることができる。これにより、EC表示素子の発色ムラがなく、優れたコントラスト、解像度、高発色効率を実現することができ、表示特性が良好なEC表示素子を得ることができる。

[0075] 次に、上記のEC表示素子の製造方法について説明する。まず、第1基板10側の製造方法について図9A～図9Dを用いて説明する。図9A～図9Dは、図3A～図3Dに示された表示電極が形成された第1基板10の製造方法を示した概略断面図である。図9A～図9Dにおいては、左側が図3Bに示された概略横断面図に対応し、右側が図3Cに示された概略縦断面図に対応する。

[0076] まず、隔壁2を有する第1基板10を作製する。また、第1基板10は、隔壁2に取り囲

まれる凹部3を複数有する。第1基板10は、上記のように、基材1と隔壁2とを一体的に形成してもよいし、基材1上に別途隔壁2を形成してもよい。これにより、図9Aに示されるような構成となる。次に、第1基板10上に、第1導電層11を形成する。第1導電層11は、凹部3を覆うように、直線状に複数形成される。すなわち、第1導電層11は、基材上面領域6と、多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように形成される。

[0077] また、第1導電層11を積層させる手法としては特に限定されないが、公知手法が適用され得る。例えば、金属及び金属酸化物、導電性炭化物、導電性高分子、などを含む溶媒をインクとして、ベーパーデポジション、スピコート、スリットコート、ナイフコート、リップコート、ダイコート、ディップコート、スプレーコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、などの湿式コーティングや、蒸着、スパッタ、乾式コーティングなどの手法が挙げられる。なお、ここでは、スクリーン印刷などの手法によって形成する。このため、隔壁側面領域5にも、第1導電層11が形成される。以上の工程により、図9Bに示される構成となる。

[0078] 次に、第1導電層11上に第2導電層13を形成する。第2導電層13は、第1導電層11が形成された複数の基材上面領域6に亘って、直線状に複数形成される。すなわち、第2導電層13は、多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように形成される。換言すると、隣接する基材上面領域6の表示電極は、電氣的配線によって、所定の方向に電氣的に接続されている。また、第2導電層13を構成する材料、積層する手法としては、第1導電層11と同様、特に限定されず、公知の手法を用いることができる。以上の工程により、図9Cに示す構成となる。

[0079] そして、隔壁上面領域4において、第2導電層13又は隔壁2上に、絶縁層14を形成する。絶縁層14は、第1基板10上の第2導電層13と、第2基板20上の導電性材料、例えば第3導電層21や白色層22とが接触することを防ぐ目的で設ける。つまり、EC素子回路として電極同士が接触しショートすることを防ぐ目的で設けるものである。絶縁層14を構成する材料、積層する手法としては、特に限定されず、公知の手法を用いることができる。

[0080] また、絶縁層14を速やかに形成させるためには、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、

熱可塑性エラストマーの少なくとも1つまたはそれを含む溶液を用いて、ベーパーデポジション、スピコート、スリットコート、ナイフコート、リップコート、ダイコート、ディップコート、スプレーコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキシ印刷、グラビア印刷、などの湿式コーティングにより絶縁層14を形成することが好ましい。光硬化性樹脂を含む場合には、湿式コーティング工程の後に、紫外線照射をして硬化させる工程が必要となる。熱硬化性樹脂を含む場合には、湿式コーティング工程の後に、加熱処理をして硬化させる工程が必要となる。また、熱可塑性エラストマーを含む場合には、湿式コーティング工程の後に、乾燥させる工程が必要となる。以上の工程により、絶縁層14が形成され、図9Dに示される構成となる。

[0081] 次に、上記の第1基板10側の他の製造方法について図10A～図10Cを用いて説明する。図10A～図10Cは、図4A～図4Dに示された表示電極が形成された第1基板10の製造方法を示した概略断面図である。図10A～図10Cにおいては、左側が図4Bに示された概略横断面図に対応し、右側が図4Cに示された概略縦断面図に対応する。なお、以下に示す第1基板10側の製造方法では、上記と共通の製造方法については簡略に説明する。

[0082] まず、上記と同様、図10Aに示されるように、隔壁2を有する第1基板10を作製する。次に、第1基板10上に、第1導電層11を形成する。第1導電層11は、基材上面領域6を覆うように、直線状に複数形成される。すなわち、第1導電層11は、多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように形成される。なお、ここでは、インクジェットなどオンデマンドな高度印刷によって第1導電層11を形成する。このため、凹部3を覆うように形成せず、少なくとも基材上面領域6を覆うように第1導電層11を形成することができる。もちろん、上記のように、その他の手法を用いて形成してもよい。以上の工程により、図10Bに示される構成となる。

[0083] そして、隔壁上面領域4において、第1導電層11又は隔壁2上に、絶縁層14を形成する。これにより、図10Cに示されるように、表示電極等が形成された第1基板10が形成される。

[0084] 次に、上記の第2基板20側の製造方法について説明する。もちろん、図5A～図5Fに示されるように、種々の構成を適用することができる。そして、第2基板20－第3

導電層21、第2基板20—第3導電層21—白色層22、第2基板20—第3導電層21—第2発色層23、第2基板20—第3導電層21—第2発色層23—白色層22、第2基板20—白色層22、又は第2基板20—白色層22—第2発色層23のように順次形成する。これにより、対向電極等が形成された第2基板20が製造される。

[0085] 第3導電層21を積層させる手法としては特に限定されないが、公知手法が適用され得る。たとえば、金属及び金属酸化物、導電性炭化物、導電性高分子、などを含む溶媒をインクとして、ベーパーデポジション、スピコート、スリットコート、ナイフコート、リップコート、ダイコート、ディップコート、スプレーコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、などの湿式コーティングや、蒸着、スパッタ、乾式コーティングなどの手法が挙げられる。

[0086] 白色層22を積層させる手法としては特に限定されないが、公知手法が適用され得る。たとえば、ベーパーデポジション、スピコート、スリットコート、ナイフコート、リップコート、ダイコート、ディップコート、スプレーコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、などの湿式コーティングや、蒸着、スパッタ、乾式コーティング、などの手法が挙げられる。

[0087] 第2発色層23を積層させる手法としては特に限定されないが、公知手法が適用され得る。たとえば、無機系、有機系、有機—無機複合体系であって、酸化または還元により変色するエレクトロクロミックを呈する任意の材料を含む溶媒をインクとして、ベーパーデポジション、スピコート、スリットコート、ナイフコート、リップコート、ダイコート、ディップコート、スプレーコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、などの湿式コーティングや、蒸着、スパッタ、乾式コーティングなどすることにより第2発色層23を形成することができる。また、第2発色層23の材料として、 $\pi$ 電子系共役高分子を用いる場合、電気化学重合、ラングミュア—プロジェクト法(LB法)などの手法により第2発色層23を形成することができる。

[0088] そして、上記のように製造された第1基板10の表示電極と、第2基板20の対向電極とをモノマー含有電解質層を介在させて対向配置させる。すなわち、表示電極と対向電極との間にモノマー含有電解質層を充填させる。また、隔壁2内、すなわち凹部3内にモノマー含有電解質層を形成させる手法としては、スリットコート、ナイフコート

、リップコート、ダイコート、ディップコート、スクリーン印刷、インクジェット印刷、フレキシソ印刷、グラビア印刷などの湿式コーティングなどの手法が挙げられる。モノマー含有電解質層は、第1発色層30及び電解質層31を形成する。モノマー含有電解質層は、第1発色層30を形成させるために、少なくとも1種の $\pi$ 電子系共役モノマーと電解質を含む。

[0089] 次に、表示電極と対向電極との間に、第1発色層30及び電解質層31を形成する。ここでは、表示電極と対向電極に電圧を印加し、 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学重合(電解重合)させることにより、表示電極に選択的に $\pi$ 電子系共役高分子膜を製膜する。例えば、図7に示されるEC表示素子を製造する場合、表示電極上、すなわち第1導電層11及び第2導電層13の上に $\pi$ 電子系共役高分子膜を製膜し、第1発色層30及び電解質層31を形成する。この際、用いる $\pi$ 電子系共役モノマーの種類や製膜したい電極を加味した上で、表示電極、対向電極に順電圧・逆電圧のいずれを印加するか決定すればよい。具体的には、モノマー含有電解質層を挟持する表示電極及び対向電極に電圧を印加する。これにより、モノマー含有電解質層の $\pi$ 電子系共役モノマーと表示電極との間で電子の授受が行われ、重合反応が開始する。そして、表示電極上に、 $\pi$ 電子系共役高分子が析出し、 $\pi$ 電子系共役高分子膜を含む第1発色層30が形成される。そして、 $\pi$ 電子系共役高分子が析出し、残存するモノマー含有電解質層が電解質層31となる。なお、第1発色層30及び電解質層31を形成した後に、必要に応じて、未反応 $\pi$ 電子系共役モノマーを紫外線照射、もしくは加熱処理によって失活させてもよい。これにより、順電圧・逆電圧をかけて発色/消色を繰り返す際に、対向電極に $\pi$ 電子系共役高分子が析出されることを抑制することができる。

[0090] また、電圧を印加する時間は、用いる導電層の導電性、 $\pi$ 電子系共役モノマーの種類、電解質の種類などに応じて変わるので一概には言えないが、印加電圧とともに電流値、電流密度などを測定しておき、電流値が一定になってから十分時間経過させる程度とする。もしくは、電気化学重合により製膜が進むと着色が観察される場合、電圧を印加する時間は、分光光度計によって色変化を測定しておき、吸光度が一定値になってから十分時間経過させる程度とする。これによって、重合反応終了と

みなすことが出来る。以上の工程により、第1発色層30及び電解質層31が形成され、EC表示素子が製造される。

[0091] 上記のEC表示素子の製造方法によれば、隔壁2を有する第1基板10上に表示電極、電氣的配線等を形成する。このため、従来のように、予め導電層が形成された基板を用意する工程、導電層をエッチングする工程、フォトリソグラフィーなどの手法により隔壁を設ける工程といった煩雑な工程を経る必要なくEC表示素子を作成できる。このため、生産性に優れ、簡便にEC表示素子を製造することができる。

[0092] さらに、EC表示素子を組み立てた後に、 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学的に重合させるため、 $\pi$ 電子系共役高分子膜が製膜された基板を別途用意する必要がない。これにより、EC表示素子の生産性がさらに向上する。また、高価な $\pi$ 電子系共役モノマーの使用量を必要最低限に抑制できるため、低コスト化を実現することができる。更には、電気化学重合によって緻密な膜が形成されるため、発色ムラがなく、優れたコントラスト、解像度、高発色効率が実現される。

[0093] なお、上記の製造方法においては、電気化学重合により、表示電極に $\pi$ 電子系共役高分子膜を含む第1発色層30を形成したがこれに限らない。例えば、表示電極と対向電極とを対向配置させる前に、上記の第2発色層23と同様の方法を用いて、表示電極上に第1発色層30を形成する。そして、電気化学重合により、表示電極と対向電極との間に、第2発色層23及び電解質層31を形成してもよい。また、電気化学重合により、第1発色層30と第2発色層23を同時に形成してもよい。このように、表示電極及び対向電極のうち、少なくともいずれか一方に選択的に $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子膜を含む発色層を形成してもよい。また、第1発色層30と第2発色層23を同時に形成する場合、モノマー含有電解質層は、 $\pi$ 電子系共役モノマーを2種類含んでいてもよい。また、それらの組み合わせとしては、例えば、酸化重合するタイプのp型と還元重合するタイプのn型の組み合わせであったり、重合電位の異なる2種類のp型またはn型であったりすればよい。

### 実施例

[0094] 以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[用いた試料]

ピロール(和光純薬)

アニリン(和光純薬)

3-メチルチオフェン(和光純薬)

2, 5-ジクロロベンズニトリル(和光純薬)

ブチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボロ酸塩(BMIM- $\text{BF}_4$ ) (和光純薬)

アセトニトリル(ACN)(和光純薬)

テトラヒドロフラン(THF)(和光純薬)

テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩(TBA- $\text{PF}_6$ ) (和光純薬)

ヘキサフルオロリン酸アンモニウム( $\text{NH}_4$   $\text{PF}_6$ ) (和光純薬)

p-トルエンスルホン酸(和光純薬)

ITO分散液(SUFP-HX:住友金属鉱山製)

ITO分散液(SC-K2:住友金属鉱山製)

酸化チタン(EC-700:チタン工業製)

PEDOT/PSS分散液(Baytron P HC V4:ティーエーケミカル製)

ITOガラス基板(ジオマテック製)

スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロック共重合体(S2002:クラレ製スチレン系熱可塑性エラストマー「セプトン」[登録商標])

ポリアニリン分散液(ポリアニリンスルホン酸5質量%、純水95質量%の分散液)

[0095] [隔壁2を有する第1基板10の作製]

(i) 第1基板aの作製

まず、面積10mm×10mm、高さ40  $\mu$  mの凸部が正方配列し、且つ隣接する凸部が互いに10mm離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ポリカーボネートフィルム(厚み200  $\mu$  m: 帝人化成製)上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板aとした。

[0096] (ii) 第1基板bの作製

面積200  $\mu$  m×200  $\mu$  m、高さ20  $\mu$  mの凸部が正方配列し、且つ隣接する凸部が互いに100  $\mu$  m離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして

、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ポリカーボネートフィルム(厚み $200\mu\text{m}$ : 帝人化成製)上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板bとした。

[0097] (iii) 第1基板cの作製

面積 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 、高さ $20\mu\text{m}$ の凸部が正方配列し、且つ隣接する凸部が互いに $50\mu\text{m}$ 離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ポリカーボネートフィルム(厚み $200\mu\text{m}$ : 帝人化成製)上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板cとした。

[0098] (iv) 第1基板dの作製

一辺 $200\mu\text{m}$ の正六角形、高さ $20\mu\text{m}$ の凸部が六方最密配置され、且つ隣接する凸部が互いに $100\mu\text{m}$ 離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ポリカーボネートフィルム(厚み $200\mu\text{m}$ : 帝人化成製)上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板dとした。

[0099] (v) 第1基板eの作製

一辺 $100\mu\text{m}$ の正六角形、高さ $20\mu\text{m}$ の凸部が六方最密配置され、且つ隣接する凸部が互いに $50\mu\text{m}$ 離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ポリカーボネートフィルム(厚み $200\mu\text{m}$ : 帝人化成製)上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板eとした。

[0100] (vi) 第1基板fの作製

面積 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、高さ $40\mu\text{m}$ の凸部が正方配列し、且つ隣接する凸部が互いに $10\text{mm}$ 離れて配列されているスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化することにより、ガラス基板上に、隔壁2を形成し、隔壁2を有する第1基板fとした。

[0101] [第1基板10裏面の反射防止構造(モス・アイ構造)の作製]

(i) 第1基板裏面Aの反射防止構造の作製

$230\text{nm}$ ピッチ、 $230\text{nm}$ 底面直径、 $230\text{nm}$ 深さの円錐状形状が最密配置されたスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化さ

せることにより、ポリカーボネートフィルム(厚み200 $\mu$ m:帝人化成製)上に、反射防止構造を形成した。この反射防止構造が形成されたポリカーボネートフィルムと、上記の隔壁2を有する第1基板10との裏面同士を光硬化樹脂の紫外線硬化により貼り合わせ、第1基板裏面Aを得た。

[0102] (ii) 第1基板裏面Bの反射防止構造の作製

250nmピッチ、150nm底面直径、150nm深さの円錐状形状が最密配置されたスタンプに、光硬化樹脂を充填させた。そして、充填させた光硬化樹脂を紫外線硬化させることにより、ポリカーボネートフィルム(厚み200 $\mu$ m:帝人化成製)上に、反射防止構造を形成した。この反射防止構造が形成されたポリカーボネートフィルムと、上記の隔壁2を有する第1基板10との裏面同士を光硬化樹脂の紫外線硬化により貼り合わせ、第1基板裏面Bを得た。

[0103] [第1導電層11の形成]

上記の第1基板a~f上に、ITO分散液(SUFP-HX:住友金属鉱山製)、もしくはPEDOT/PSS分散液を用いて、スクリーン印刷、もしくはインクジェット印刷により、基材上面領域6上、及び多くとも2つの隣接する基材上面領域6を連結するように第1導電層11を積層した。

[0104] [第2導電層13の形成]

上記の第1導電層11を形成した第1基板10上に、ITO分散液(SUFP-HX:住友金属鉱山製)、もしくはPEDOT/PSS分散液を用いて、スクリーン印刷、もしくはインクジェット印刷により、第1導電層11上に、多くとも2つの隣接する第1導電層11が形成された基材上面領域6を連結するように第2導電層13を積層した。

[0105] [絶縁層14の形成]

上記の第2導電層13を形成した第1基板10上に、光硬化性樹脂の紫外線硬化により、スクリーン印刷で、第2導電層13又は隔壁2上に絶縁層14を積層した。尚、この際の紫外線硬化は完全硬化ではなく、半硬化とし、接着性を有するように調整した。

[0106] [電極付第2基板の作製]

第2基板20上に第3導電層21、第2発色層23、又は白色層22を積層し、電極付第2基板を形成した。これらの積層させる順序としては、第2基板20-第3導電層21

、第2基板20—第3導電層21—白色層22、第2基板20—第3導電層21—第2発色層23、第2基板20—第3導電層21—第2発色層23—白色層22、第2基板20—白色層22、第2基板20—白色層22—第2発色層23の6通りであった。第2基板20としては、ポリカーボネートフィルム(厚み200  $\mu$  m: 帝人化成製)もしくはガラス基板、第3導電層21としては、ITO分散液(SUFP-HX: 住友金属鉱山製)、もしくはPEDOT/PSS分散液、第2発色層23としては、ポリアニリン分散液、白色層22としては、ITO分散液(SC-K2: 住友金属鉱山製)もしくは酸化チタン(EC-700: チタン工業製、純水20質量%の分散液)を用いた。これらの積層法としては、スクリーン印刷、もしくはインクジェット印刷を採用した。

[0107] ここで、第1基板10上に表示電極等が形成された電極付第1基板の構成を表1に示す。尚、表1中のScrはスクリーン印刷、IJはインクジェット印刷を示す。

また、第2基板20上に対向電極等が形成された電極付第2基板の構成を表2に示す。尚、表2中のPCはポリカーボネートフィルム、Glassはガラス基板、白色ITOはITO分散液(SC-K2: 住友金属鉱山製)、TiO<sub>x</sub>は酸化チタン(EC-700: チタン工業製、純水20質量%の分散液)、PANIはポリアニリン分散液、Scrはスクリーン印刷、IJはインクジェット印刷を示す。

[0108] [表1]

電極付 第1基板 No.	第1基板 No.	第1基板 裏面 No.	第1導電層		第2導電層		絶縁層	
			構成 材料	積層法	構成 材料	積層法	構成 材料	積層法
1	a	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
2	a	A	PEDOT -PSS	Scr	PEDOT -PSS	IJ	光硬化 樹脂	Scr
3	a	B	ITO	Scr	ITO	Scr	光硬化 樹脂	Scr
4	b	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
5	c	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
6	d	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
7	e	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
8	f	A	ITO	Scr	ITO	IJ	光硬化 樹脂	Scr
9	a	A	ITO	IJ	—	—	—	—

[0109] [表2]

電極付 第2基板 No.	第2基板上 の構成	第2基板 構成材料	第3 導電層		白色層		第2 発色層	
			構成 材料	積層法	構成 材料	積層法	構成 材料	積層法
1	第3導電層	PC	ITO	IJ	—	—	—	—
2	第3導電層- 白色層	PC	ITO	IJ	白色 ITO	Scr	—	—
3	第3導電層- 第2発色層	PC	ITO	IJ	—	—	PANI	IJ
4	第3導電層- 第2発色層- 白色層	PC	ITO	IJ	白色 ITO	Scr	PANI	IJ
5	白色層	PC	—	—	白色 ITO	Scr	—	—
6	白色層- 第2発色層	PC	—	—	白色 ITO	Scr	PANI	IJ
7	第3導電層	Glass	PEDOT- PSS	Scr	—	—	—	—
8	白色層	Glass	—	—	TiO <sub>x</sub>	Scr	—	—

[0110] 実施例1.

モノマー含有電解質層の材料として、0.01[モル/l]のピロールを含むBMIM-BF<sub>4</sub>を調整した。すなわち、π電子系共役モノマーとしてピロール、電解質としてイオン液体であるBMIM-BF<sub>4</sub>を用いた。電極付第1基板1上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.01[モル/l]ピロールのBMIM-BF<sub>4</sub>溶液を4μl注入し、電極付第2基板1を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0111] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、ピロールの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに5分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に黒色のポリピロール膜が形成されていることが確認された。すなわち、π電子系共役高分子膜としてのポリピロール膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリピロール膜はエレクトロク

ロミック性を示し、紫色～黄色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリピロール膜が形成されていないことを確認した。

[0112] 実施例2.

モノマー含有電解質層の材料として、蒸留水に、0.05[モル/l]のアニリンと、0.05[モル/l]のp-トルエンスルホン酸と、0.1[モル/l]の $\text{NH}_4\text{PF}_6$ を溶解させた混合液を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてアニリン、支持電解質として $\text{NH}_4\text{PF}_6$ を用いた。電極付第1基板1上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.05[モル/l]アニリン/0.05[モル/l]p-トルエンスルホン酸/0.1[モル/l] $\text{NH}_4\text{PF}_6$ の水溶液を4 $\mu$ l注入し、電極付第2基板2を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0113] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、アニリンの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに15分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に紫色のポリアニリン膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリアニリン膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリアニリン膜はエレクトロクロミック性を示し、紫色～黄色～緑色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリアニリン膜が形成されていないことを確認した。

[0114] 実施例3.

モノマー含有電解質層の材料として、ACNに、0.005[モル/l]の3-メチルチオフェンと0.05[モル/l]の $\text{TBA-PF}_6$ を溶解させた混合液を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとして3-メチルチオフェン、支持電解質として $\text{TBA-PF}_6$ を用いた。電極付第1基板2上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.005[モル/l]3-メチルチオフェン/0.05[モル/l] $\text{TBA-PF}_6$ のACN溶液を4 $\mu$ l注入し電極付第2基板4を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0115] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路

を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、3-メチルチオフェンの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに15分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に赤色のポリ(3-メチルチオフェン)膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリ(3-メチルチオフェン)膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリ(3-メチルチオフェン)膜はエレクトロクロミック性を示し、赤色～濃青色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリ(3-メチルチオフェン)膜が形成されていないことを確認した。

[0116] 実施例4.

モノマー含有電解質層の材料として、THFに、0.01[モル/l]の2,5-ジクロロベンゾニトリルと0.1[モル/l]のTBA-PF<sub>6</sub>を溶解させた混合液を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとして2,5-ジクロロベンゾニトリル、支持電解質としてTBA-PF<sub>6</sub>を用いた。電極付第1基板8上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.01[モル/l]2,5-ジクロロベンゾニトリル/0.1[モル/l]TBA-PF<sub>6</sub>のTHF溶液を4 $\mu$ l注入し電極付第2基板3を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0117] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、2,5-ジクロロベンゾニトリルの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに30分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陰極に茶褐色のポリ(ベンゾニトリル-2,5-ジイル)膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリ(ベンゾニトリル-2,5-ジイル)膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陰極上のポリ(ベンゾニトリル-2,5-ジイル)膜はエレクトロクロミック性を示し、茶褐色～薄茶色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陽極側を観察したところ、陽極側にポリ(ベンゾニトリル-2,5-ジイル)膜が形成されていないことを確認した。

## [0118] 実施例5.

モノマー含有電解質層の材料として、0.01[モル/l]のピロールを含むBMIM- $\text{BF}_4$ を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてピロール、電解質としてイオン液体であるBMIM- $\text{BF}_4$ を用いた。電極付第1基板3上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.01[モル/l]ピロールのBMIM- $\text{BF}_4$ 溶液を4 $\mu$ l注入し、電極付第2基板5を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0119] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、ピロールの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに5分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に黒色のポリピロール膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリピロール膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリピロール膜はエレクトロクロミック性を示し、紫色～黄色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリピロール膜が形成されていないことを確認した。

## [0120] 実施例6.

モノマー含有電解質層の材料として、0.001[モル/l]のピロールを含むBMIM- $\text{BF}_4$ を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてピロール、電解質としてイオン液体であるBMIM- $\text{BF}_4$ を用いた。電極付第1基板9上の隔壁内に、インクジェット印刷により、0.001[モル/l]ピロールのBMIM- $\text{BF}_4$ 溶液を4 $\mu$ l注入し、電極付第2基板6を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0121] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、ピロールの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに5分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に黒色のポリピロール膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリピロール膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリピロール膜はエレクトロクロ

ロミック性を示し、紫色～黄色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリピロール膜が形成されていないことを確認した。

[0122] 実施例7.

モノマー含有電解質層の材料として、ACNに、0.01[モル/l]の3-メチルチオフェンと0.1[モル/l]のTBA-PF<sub>6</sub>を溶解させた混合液を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとして3-メチルチオフェン、支持電解質としてTBA-PF<sub>6</sub>を用いた。電極付第1基板4上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.01[モル/l]3-メチルチオフェン/0.1[モル/l]TBA-PF<sub>6</sub>のACN溶液を0.8nl注入し電極付第2基板7を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0123] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、3-メチルチオフェンの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに15分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に赤色のポリ(3-メチルチオフェン)膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリ(3-メチルチオフェン)膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリ(3-メチルチオフェン)膜はエレクトロクロミック性を示し、赤色～濃青色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリ(3-メチルチオフェン)膜が形成されていないことを確認した。

[0124] 実施例8.

モノマー含有電解質層の材料として、蒸留水に、0.05[モル/l]のアニリンと、0.05[モル/l]のp-トルエンスルホン酸と、0.1[モル/l]のNH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>を溶解させた混合液を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてアニリン、支持電解質としてNH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>を用いた。電極付第1基板5上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.05[モル/l]アニリン/0.05[モル/l]p-トルエンスルホン酸/0.1[モル/l]NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>の水溶液を0.2nl注入し電極付第2基板8を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0125] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路

を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、アニリンの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに15分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に紫色のポリアニリン膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリアニリン膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリアニリン膜はエレクトロクロミック性を示し、紫色～黄色～緑色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリアニリン膜が形成されていないことを確認した。

[0126] 実施例9.

モノマー含有電解質層の材料として、0.001[モル/l]のピロールを含むBMIM- $\text{BF}_4$ を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてピロール、電解質としてイオン液体であるBMIM- $\text{BF}_4$ を用いた。電極付第1基板6上の凹部3内に、インクジェット印刷により、0.001[モル/l]ピロールのBMIM- $\text{BF}_4$ 溶液を10nl注入し、電極付第2基板1を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0127] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、ピロールの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに5分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に黒色のポリピロール膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリピロール膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリピロール膜はエレクトロクロミック性を示し、紫色～黄色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリピロール膜が形成されていないことを確認した。

[0128] 実施例10.

モノマー含有電解質層の材料として、0.001[モル/l]のピロールを含むBMIM- $\text{BF}_4$ を調整した。すなわち、 $\pi$ 電子系共役モノマーとしてピロール、電解質としてイオン液体であるBMIM- $\text{BF}_4$ を用いた。電極付第1基板7上の凹部3内に、インクジ

ェット印刷により、0.001[モル/l]ピロールのBMIM-BF<sub>4</sub>溶液を5nl注入し、電極付第2基板1を用いて、貼り合わせた後、紫外線硬化により接着させた。

[0129] この2枚の基板に形成された電極に、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、電極それぞれに順電圧・逆電圧を印加し、ピロールの重合反応を開始させた。そして、電流計の電流値が一定値になるまで静置し、その後さらに5分間電圧印加し続けた。これにより、重合反応が終了し、陽極に黒色のポリピロール膜が形成されていることが確認された。すなわち、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのポリピロール膜を有する第1発色層30が形成されていることが確認された。確認後、順電圧・逆電圧を反転させると、直ちに陽極上のポリピロール膜はエレクトロクロミック性を示し、紫色～黄色の色変化を示した。最後に、2枚の基板を剥がし、陰極側を観察したところ、陰極側にポリピロール膜が形成されていないことを確認した。

[0130] 比較例1.

上記の実施例1で用いた電極付第1基板1の代わりに、すべての隣接する基材上面領域6と連結する第1導電層11を積層させた電極付第1基板1-1を用いた。なお、それ以外は実施例1と同様の手法で実施した。この場合、受動型駆動させることができず、意図しないアドレッシングや、クロストーク(パネル上で、駆動していない箇所へ駆動信号が漏れ込むこと)が確認された。

[0131] 比較例2.

上記の実施例1で用いた電極付第1基板1の代わりに、多くとも2つの隣接する第1導電層11が形成された基材上面領域6のみならず、すべての隣接する基材上面領域6と連結する第2導電層13を積層させた電極付第1基板1-2を用いた。なお、それ以外は実施例1と同様の手法で実施した。この場合、受動型駆動させることができず、意図しないアドレッシングや、クロストーク(パネル上で、駆動していない箇所へ駆動信号が漏れ込むこと)が確認された。

[0132] 比較例3.

上記の実施例1で用いた電極付第1基板1の代わりに、絶縁層14を積層させない電極付第1基板1-3を用いた。なお、それ以外は実施例1と同様の手法で実施した。この場合、陽極にポリピロール膜が形成されていることを確認できなかった。

[0133] 比較例4.

ITOガラス基板上にPEDOT/PSS分散液を塗布し、溶媒を乾燥させてPEDOT膜を形成した。すなわち、ITOガラス基板上に、 $\pi$ 電子系共役高分子膜としてのPEDOT膜を有する第1発色層を形成した。これを電極付第1基板10とする。そして、電解質層31の材料として、ACNに、0.01[モル/l]のTBA-PF<sub>6</sub>を溶解させた混合液を1ml調整した。次に、厚み40 $\mu$ mのS2002フィルムの1cm $\times$ 1cmの面積をくり貫き枠状になったものをスペーサー兼接着層として用いた。そして、スペーサー内に、0.01[モル/l]TBA-PF<sub>6</sub>のACN溶液を30 $\mu$ l注入し、電極付第1基板10とITOで挟み込んだ。この2枚のITOに、1.5Vの直流電源と電流計をつないで回路を形成させた。回路を閉じて、ITOそれぞれに順電圧・逆電圧を印加、反転させると、電極付第1基板10上のPEDOT膜はエレクトロクロミック性を示し、約1分間ほどかけて濃青色～薄青色の色変化を終えた。

[0134] 上記の実施例の結果を表3、比較例の結果を表4に示す。

[0135] [表3]

	電極付 第1基板 No.	電極付 第2基板 No.	第1発色層	支持電解質 or イオン液体
実施例1	1	1	ポリピロール	BMIM-BF <sub>4</sub>
実施例2	1	2	ポリアニリン	NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
実施例3	2	4	ポリ(3-メチルチオフェン)	TBA-PF <sub>6</sub>
実施例4	8	3	ポリ(ベンゾニトリル -2,5-ジイル)	TBA-PF <sub>6</sub>
実施例5	3	5	ポリピロール	BMIM-BF <sub>4</sub>
実施例6	9	6	ポリピロール	BMIM-BF <sub>4</sub>
実施例7	4	7	ポリ(3-メチルチオフェン)	TBA-PF <sub>6</sub>
実施例8	5	8	ポリアニリン	NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
実施例9	6	1	ポリピロール	BMIM-BF <sub>4</sub>
実施例10	7	1	ポリピロール	BMIM-BF <sub>4</sub>

[0136] [表4]

	電極付第1基板 No.	構成
比較例1	1-1	すべての隣接する基板上面領域と連結する第1導電層
比較例2	1-2	すべての隣接する基板上面領域と連結する第2導電層
比較例3	1-3	絶縁層が欠落
比較例4	10	塗布・乾燥法により製膜

[0137] 比較例1、2のように、第1導電層11及び第2導電層13の少なくとも一方が全ての隣接する基材上面領域6と連結するように形成した場合、受動型駆動させることができなかった。これは、意図しないアドレッシングや、クロストークが起こるためである。また、比較例3のように、絶縁層14を積層しない場合、 $\pi$ 電子系共役モノマーの電気化学重合反応が進行しなかった。これは、表示電極と対向電極とが接触しショートしたためである。また、比較例4のように、 $\pi$ 電子系高分子を溶解もしくは高度に分散させた液を塗布し、乾燥させ製膜する方法では、良好な $\pi$ 電子系高分子膜を製膜しにくいため、EC表示素子の応答が遅くなった。一方、実施例1～10のように、第1導電層11、第2導電層13、及び絶縁層14に、本発明の構成を適用したことにより、受動型駆動させることができた。また、実施例1～10のように、第1発色層30を電気化学重合によって形成することにより、緻密な膜を得ることができ、優れた特性、品質のEC表示素子を得ることができた。

#### 産業上の利用可能性

[0138] 本発明は、例えば、隔壁を有する基板を備えるエレクトロクロミック表示素子及びその製造方法に利用される。

## 請求の範囲

- [1] 隔壁と前記隔壁に取り囲まれる凹部を有する基板と、  
前記凹部の底面に形成された第1電極と、  
隣接する前記凹部内の前記第1電極同士を所定の方向に電氣的に接続するために前記隔壁上に形成された電氣的配線と、  
前記第1電極と対向配置された第2電極と、  
前記第1電極と前記第2電極との間に形成された第1発色層及び電解質層と、  
前記隔壁上において前記電氣的配線上に形成された絶縁層とを有するエレクトロクロミック表示素子。
- [2] 前記第1電極と前記第2電極との間において、前記電解質層を介して前記第1発色層と対向配置された第2発色層をさらに有する請求項1に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [3] 前記第1発色層及び／または前記第2発色層は、 $\pi$ 電子系共役モノマー由来の $\pi$ 電子系共役高分子膜を含み、  
前記 $\pi$ 電子系共役モノマーが  
アニリン；  
主鎖にホウ素を導入できる構造を有する $\pi$ 電子系共役モノマー；  
ピランに代表される芳香環の一部の炭素が酸素に置換された $\pi$ 電子系共役モノマー；  
2, 3-ジアルキルフェニル、2, 5-ジアルキルフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアルキルフェニル、2, 3-アルコキシフェニル、2, 5-アルコキシフェニル、2, 3, 5, 6-テトラアルコキシフェニル、2-(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 5-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、2, 3-ジ(N, N, -ジアルキルアミノ)フェニル、p-フェニレンオキシド、p-フェニレンスルフィド、p-フェニレンアミノ、p-フェニレンビニレン、及びフルオレンからなる群から選ばれるベンゼン誘導体；  
ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ナフチレンビニレン、ペリナフタレン、アミノピレン、及びフェナントレンからなる群から選ばれるアセン誘導体；

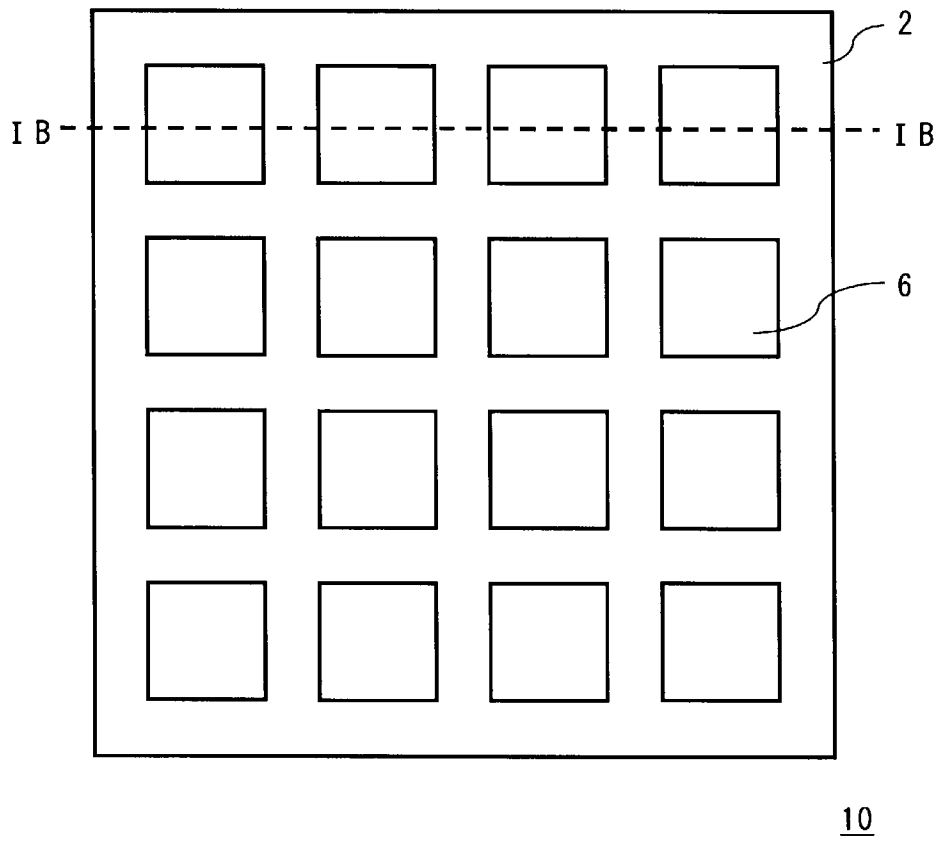
N-アルキルカルバゾールからなるカルバゾール誘導体；  
ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラジン、キノリン、及びプリンからなる群から選ばれるピリジン誘導体；  
3-アルキルフランからなるフラン誘導体；  
N-アルキルピロール、エチレン-3, 4-ジオキシピロール、及びプロピレン-3, 4-ジオキシピロールからなる群から選ばれるピロール誘導体；  
チオフェンビニレン、アルキルチオフェン、エチレン-3, 4-ジオキシチオフェン、プロピレン-3, 4-ジオキシチオフェン、チエノチオフェン、チエノフラン、チエノピラジン、及びイソチアナフテンからなる群から選ばれるチオフェン誘導体；及び  
アセチレン、オキサジアゾール、チアジール、セレンフェン、テルロフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラン、ベンゾチアジアゾール、及びベンゾオキサジアゾールからなる群から選ばれる $\pi$ 電子系共役化合物、  
からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含む請求項1又は2に記載のエレクトロクロミック表示素子。

- [4] 前記第1電極が全光線透過率70%以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [5] 前記絶縁層が光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマーからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [6] 前記絶縁層が黒色である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [7] 前記基板が、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、スチレン-アクリレート共重合体、シクロオレフィンポリマー、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの可撓性材料である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [8] 前記電解質層が、イオン液体を含む請求項1乃至7のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。

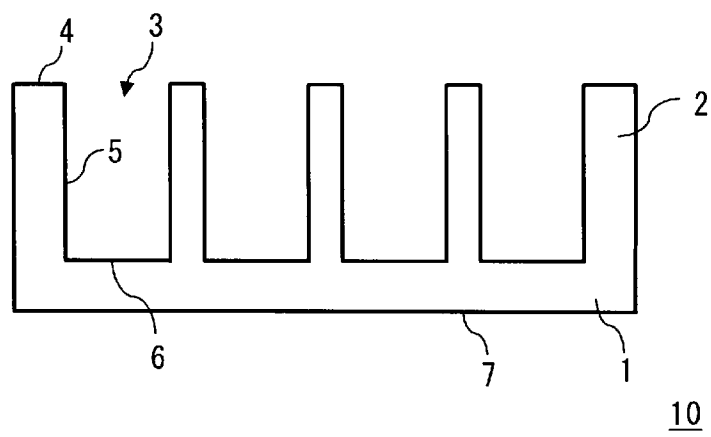
トクロミック表示素子。

- [9] 前記第1基板裏面に、反射防止構造を有する請求項1乃至8のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [10] 前記凹部の底面の各面積が $10^2 \sim 5 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ であり、且つ前記底面の距離は、各前記底面のエッジからエッジまで $15 \sim 450 \mu\text{m}$ であり、且つ前記隔壁高さが $3 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、且つ前記底面の前記隔壁に対する割合は、 $0.05 \sim 100$ である請求項1乃至9のいずれか1項に記載のエレクトロクロミック表示素子。
- [11] 隔壁と前記隔壁に取り囲まれる凹部を有する基板を形成する工程と、  
前記凹部の底面に第1電極を形成する工程と、  
第2電極を前記第1電極と対向配置する工程と、  
前記第1電極と前記第2電極との間に発色層及び電解質層を形成する工程とを有し、  
隣接する前記凹部内の前記第1電極は所定の方に電気的に接続されたエレクトロクロミック表示素子の製造方法。
- [12] 前記発色層及び前記電解質層を形成する工程前に、  
前記第1電極と前記第2電極との間に、 $\pi$ 電子系共役モノマーと電解質を含むモノマー含有電解質層を形成する工程を有し、  
前記第1電極と前記第2電極に電圧を印加し、前記 $\pi$ 電子系共役モノマーを電気化学重合させ、前記第1電極及び／又は前記第2電極に選択的に $\pi$ 電子系共役高分子膜を含む前記発色層を形成する請求項11に記載のエレクトロクロミック表示素子の製造方法。

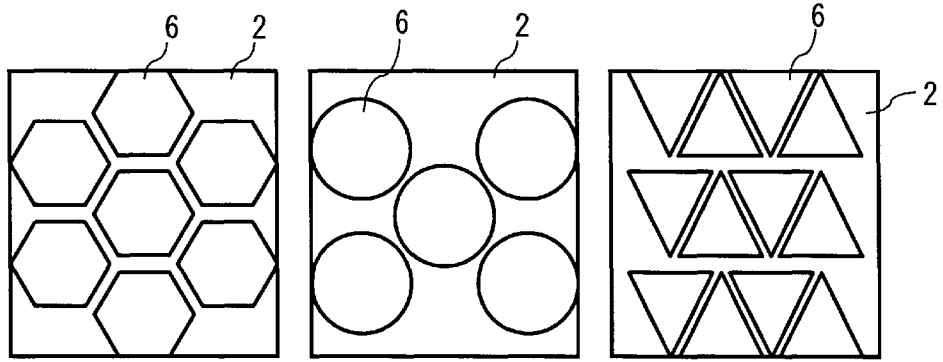
[図1A]



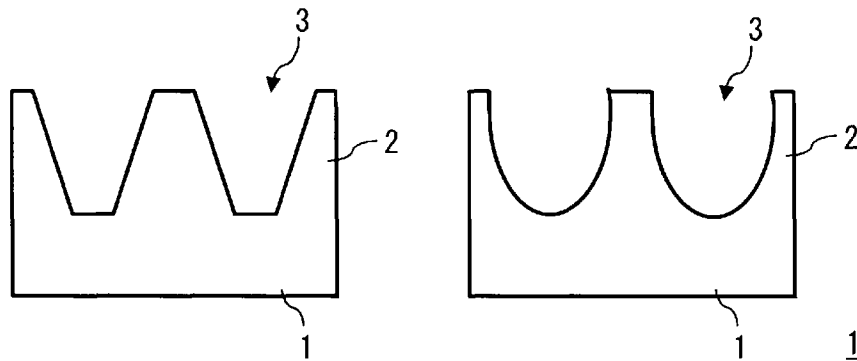
[図1B]



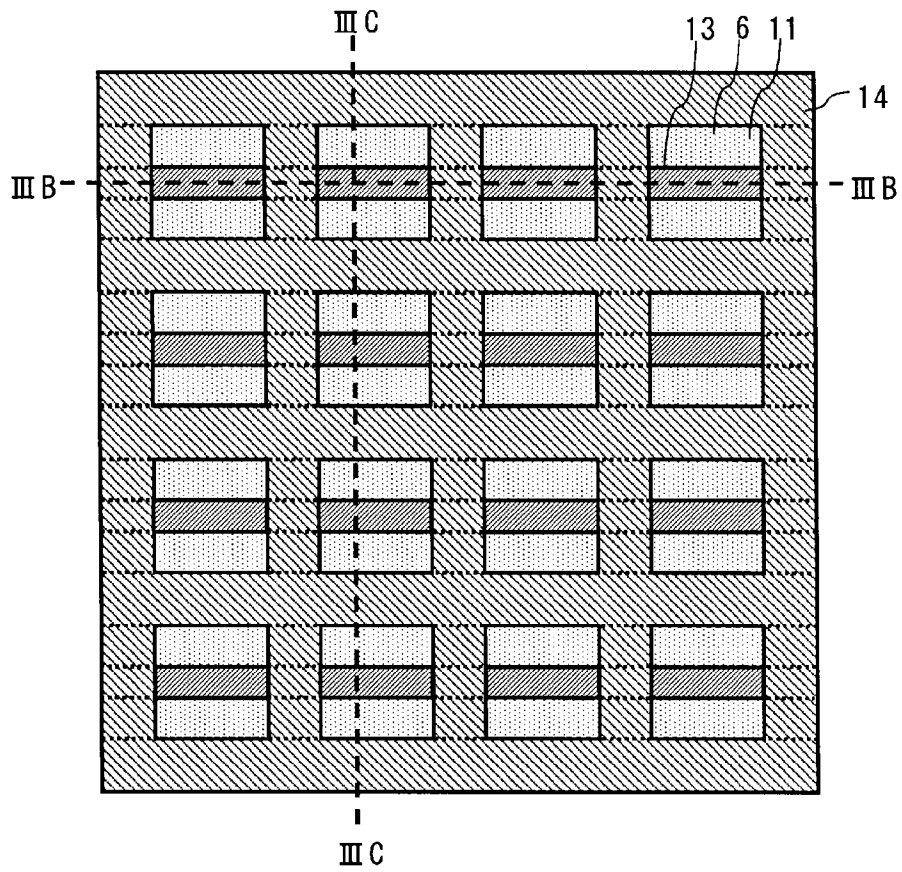
[図2A]

10

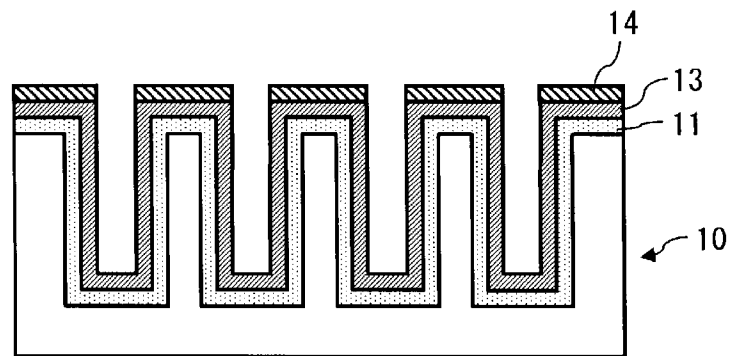
[図2B]

10

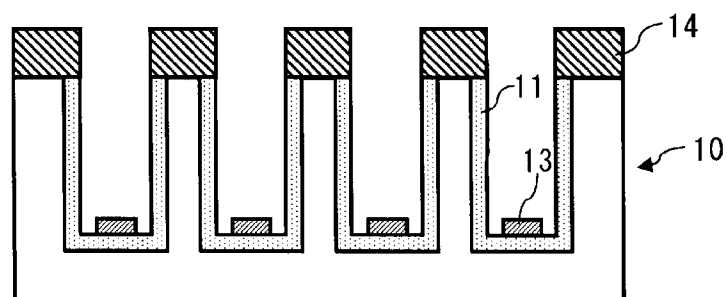
[図3A]



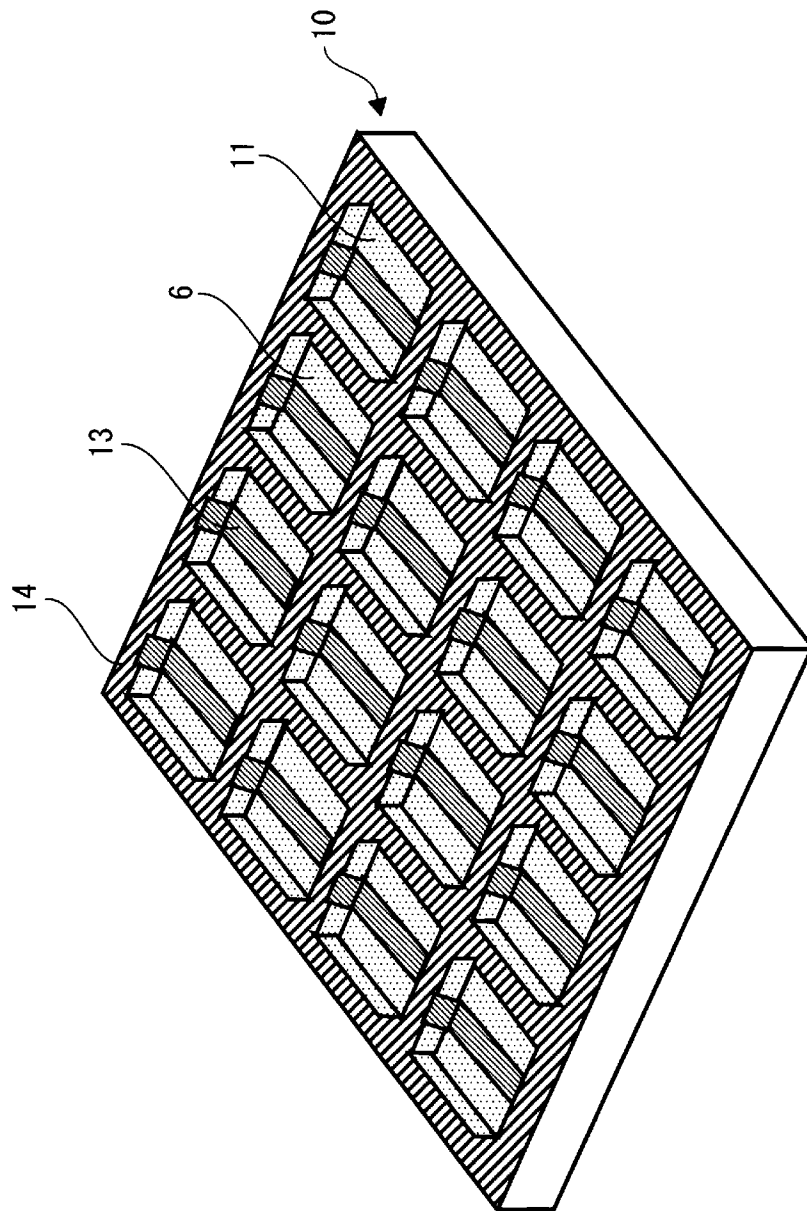
[図3B]



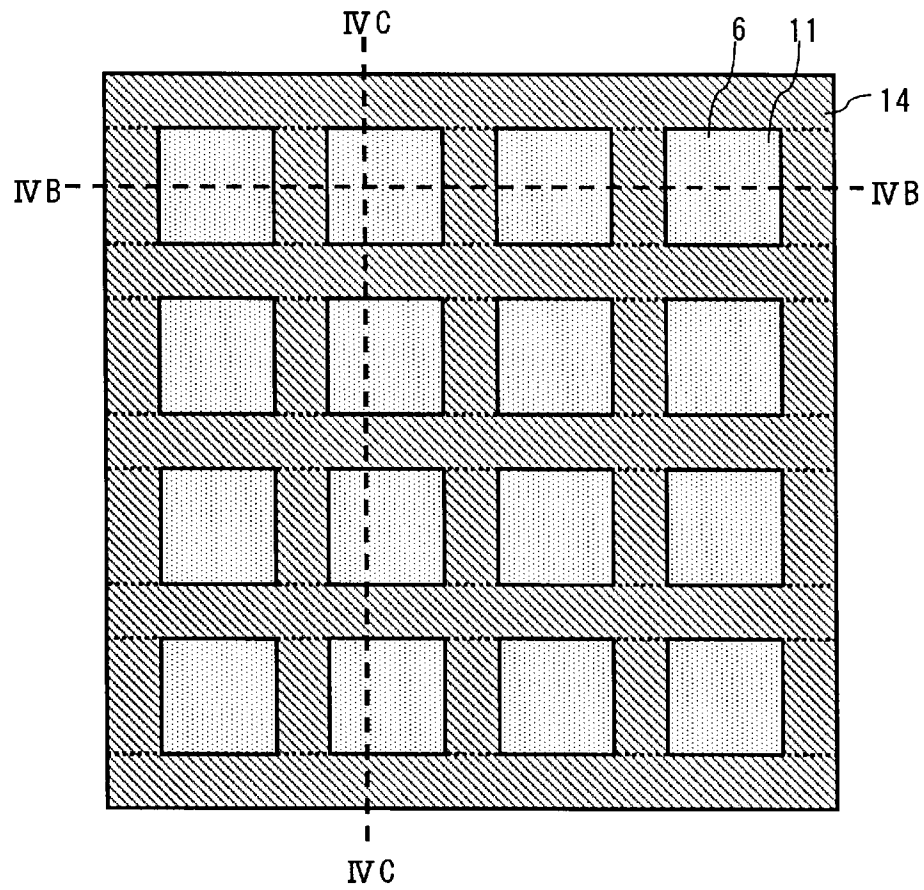
[図3C]



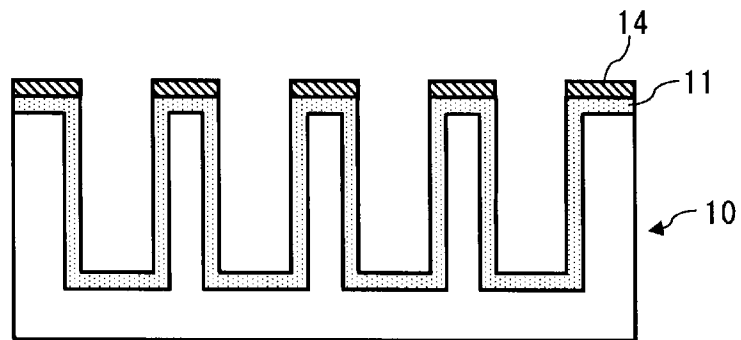
[図3D]



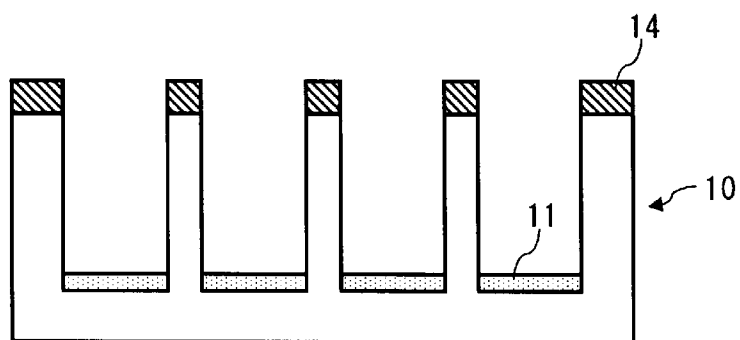
[図4A]



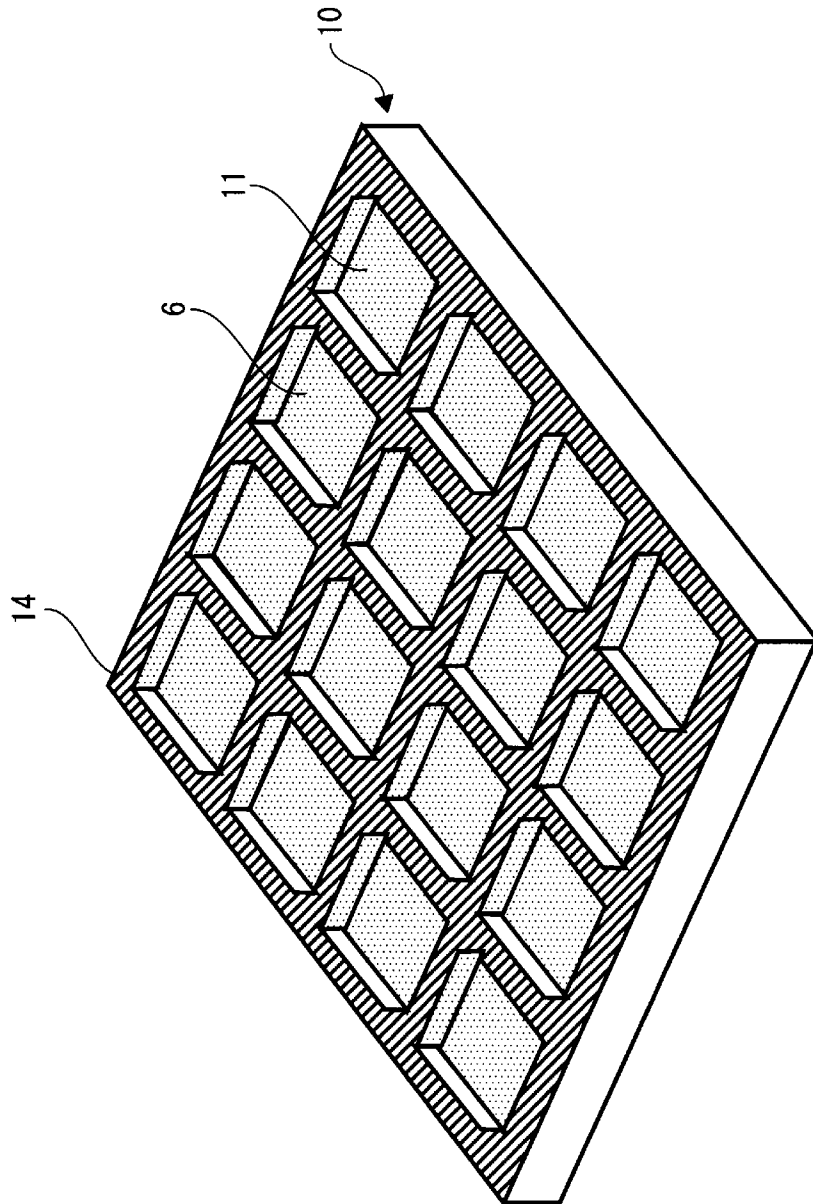
[図4B]



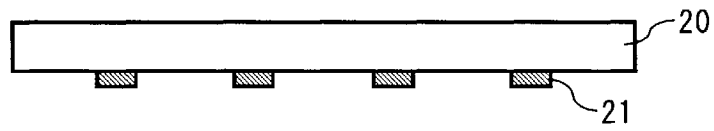
[図4C]



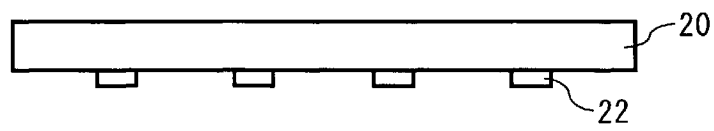
[図4D]



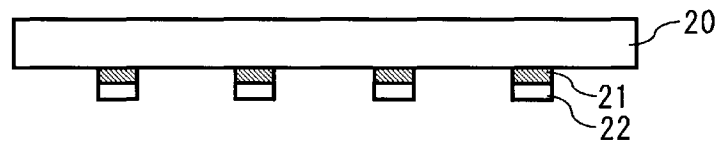
[図5A]



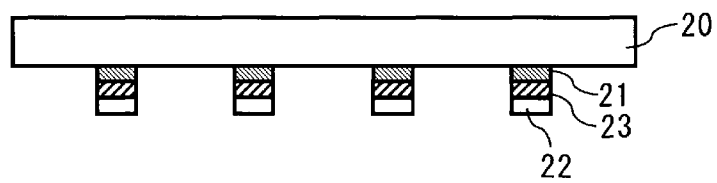
[図5B]



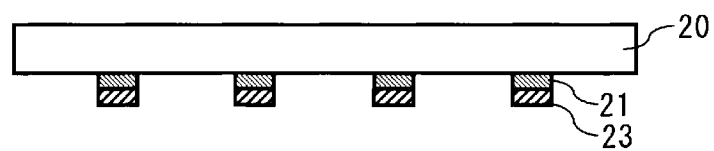
[図5C]



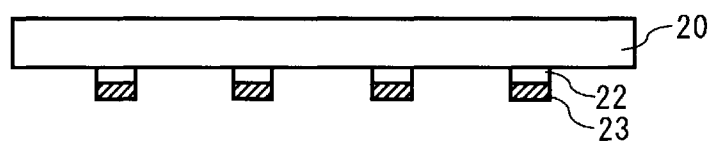
[図5D]



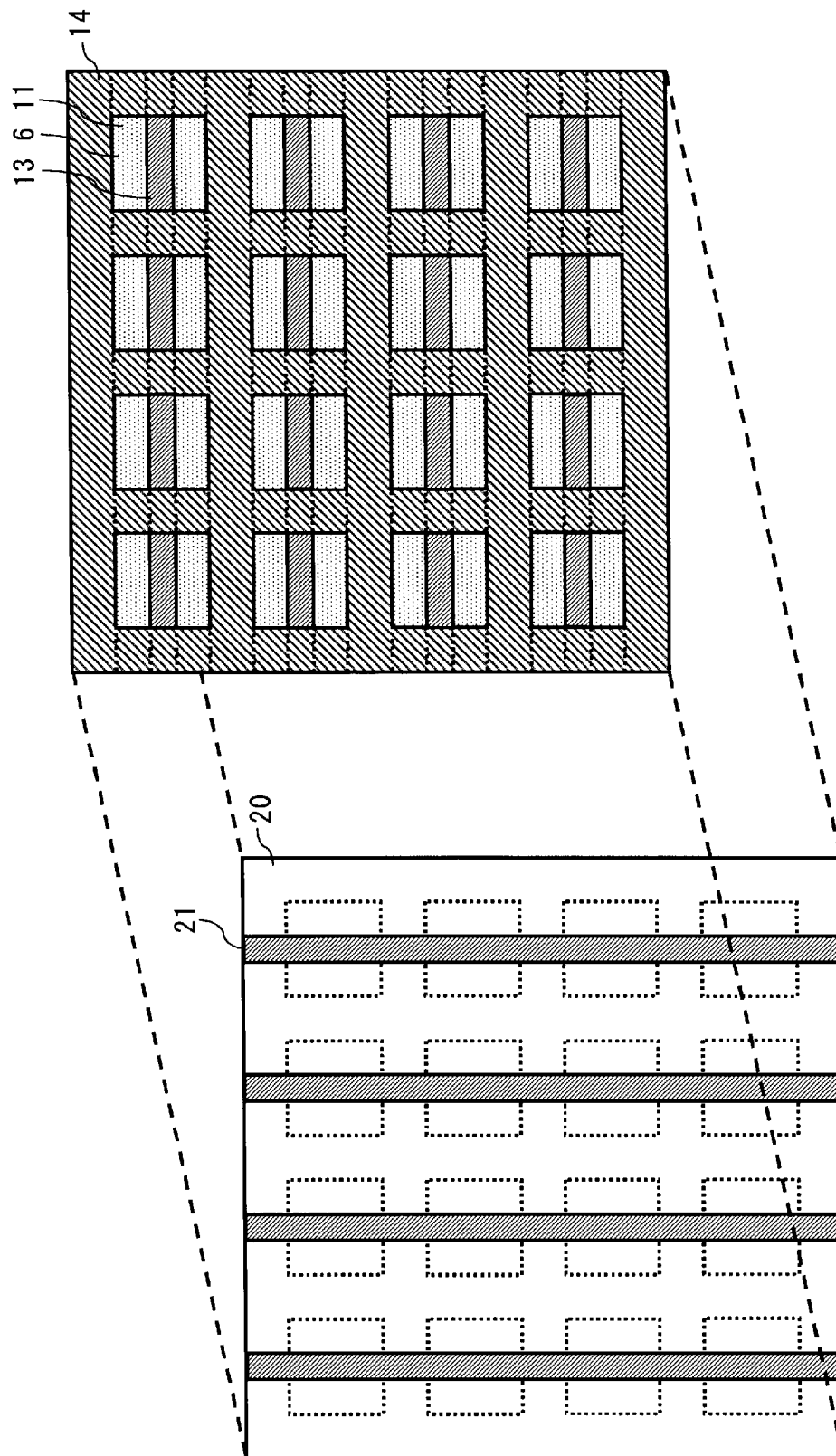
[図5E]



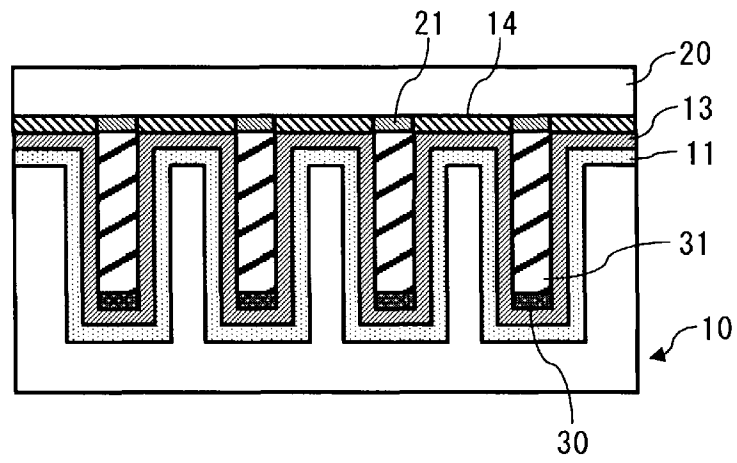
[図5F]



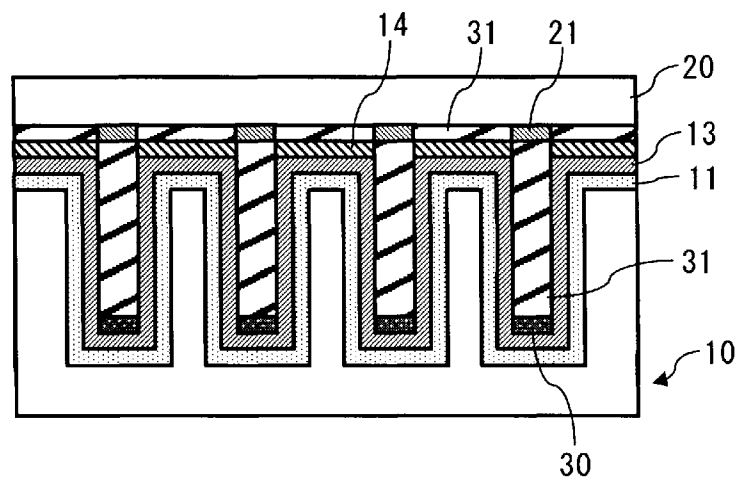
[図6]



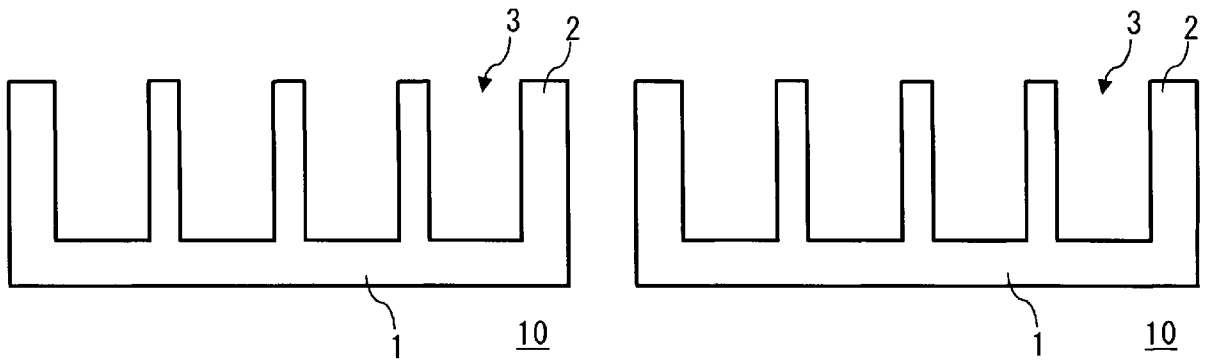
[図7]



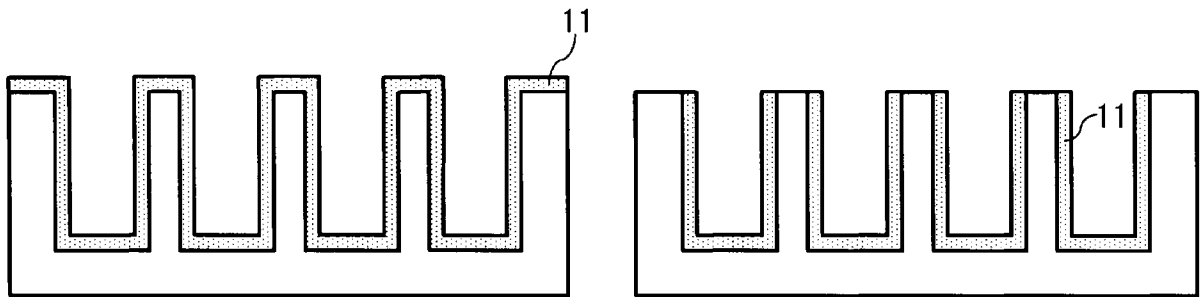
[図8]



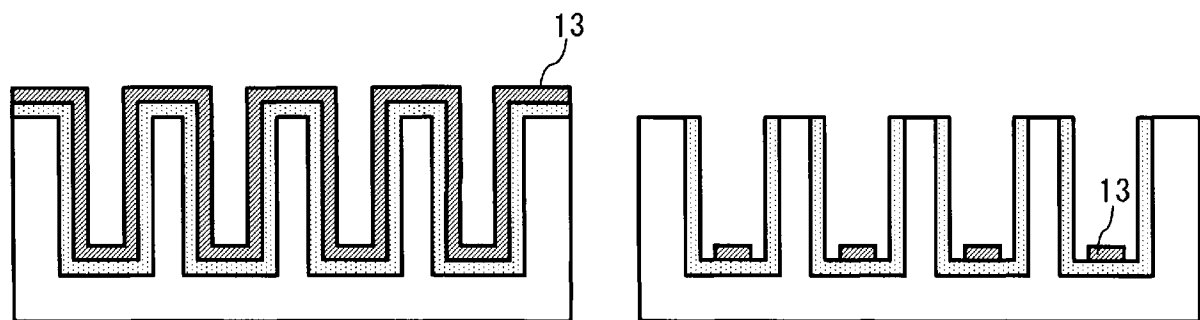
[図9A]



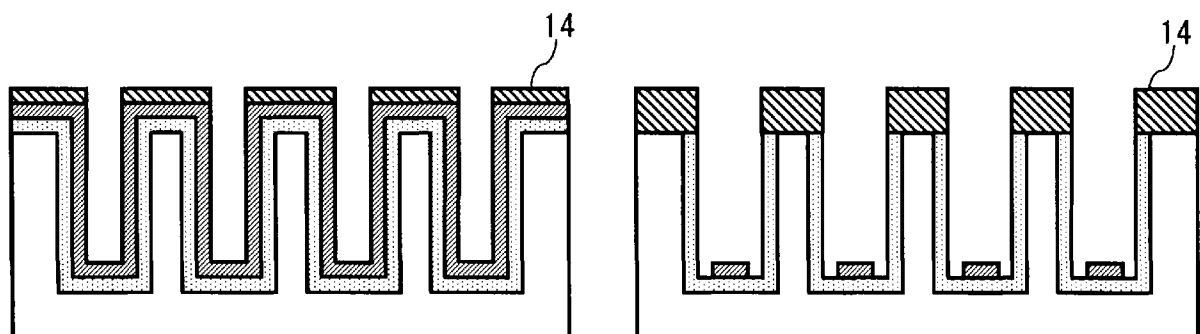
[図9B]



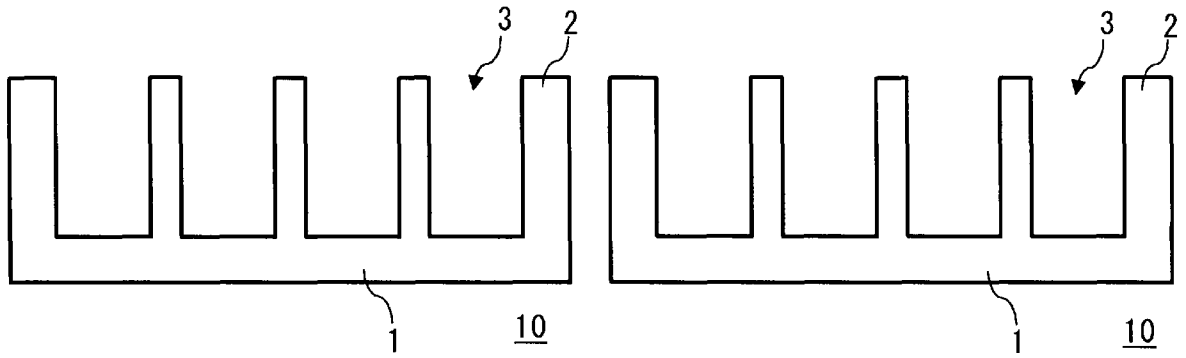
[図9C]



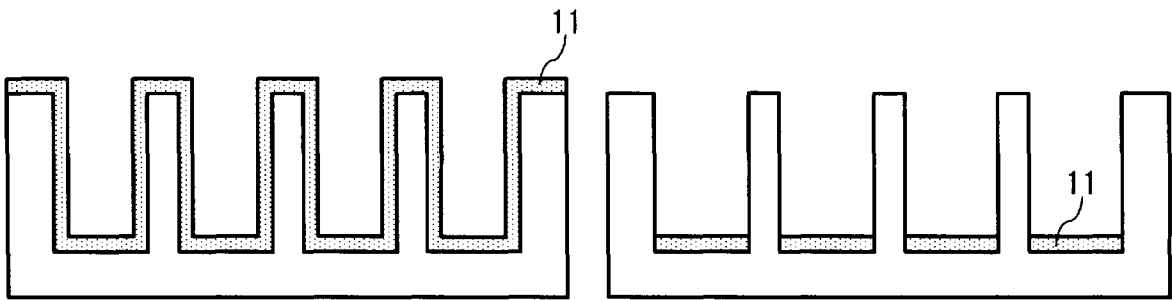
[図9D]



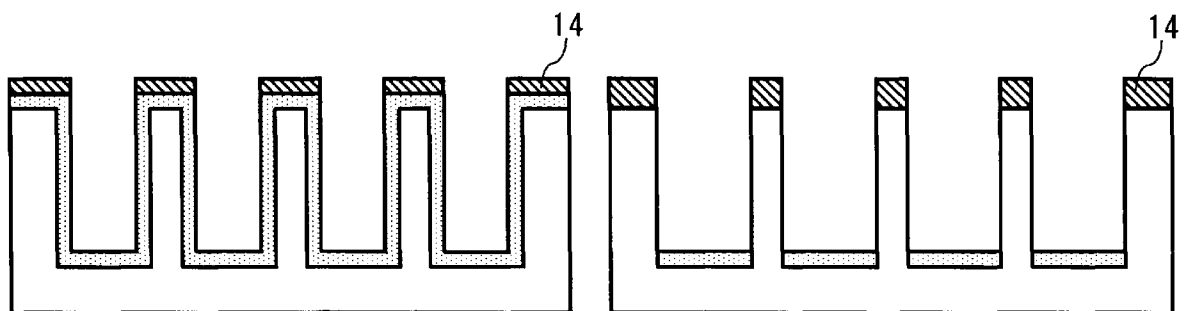
[図10A]



[図10B]



[図10C]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/066627

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G02F1/153(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i, G02F1/155(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)  
G02F1/153, G02F1/15, G02F1/155, 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	JP 2005-538424 A (SiPix Imaging, Inc.), 15 December, 2005 (15.12.05), Par. Nos. [0029] to [0032]; Figs. 4a, 4b, 4c, 5 & US 2006/0139724 A1 & EP 1537450 A & WO 2004/025356 A2 & KR 10-2005-0037605 A & CN 1482509 A	1-12
A	JP 3-132724 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 June, 1991 (06.06.91), Description, page 2, upper left column, lines 6 to 10; upper right column, lines 7 to 9; lower right column, lines 1 to 15 (Family: none)	1-12

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 17 November, 2008 (17.11.08)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2008 (25.11.08)
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066627

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 63-225688 A (Fujikura Densen Kabushiki Kaisha), 20 September, 1988 (20.09.88), Description, page 2, upper left column, lines 9 to 12; lower left column, line 6 to lower right column, line 16; page 4, lower right column, lines 14 to 20; Fig. 1 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G02F1/153(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i, G02F1/155(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. G02F1/153, G02F1/15, G02F1/155, 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	JP 2005-538424 A (シピックス・イメージング・インコーポレーテッド) 2005.12.15, 段落【0029】-【0032】、図4a, 4b, 4c, 5 & US 2006/0139724 A1 & EP 1537450 A & WO 2004/025356 A2 & KR 10-2005-0037605 A & CN 1482509 A	1-12

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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 17.11.2008	国際調査報告の発送日 25.11.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 磯野 光司	2L	3411
	電話番号 03-3581-1101 内線 3293		

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 請求の範囲の番号
A	JP 3-132724 A (積水化学工業株式会社) 1991. 06. 06, 明細書第2頁左上欄第6-10行、右上欄第7-9行、 右下欄第1-15行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-225688 A (藤倉電線株式会社) 1988. 09. 20, 明細書第2頁左上欄第9-12行、左下欄第6行-右下欄第16行、 第4頁右下欄第14-20行、第1図 (ファミリーなし)	1-12