(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
2011 年 12 月 22 日(22.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/158723 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/167 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/063191

(22) 国際出願日: 2011 年 6 月 2 日(02.06.2011)

(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 2010-135019 2010 年 6 月 14 日(14.06.2010) JP
特願 2011-082692 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社(SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

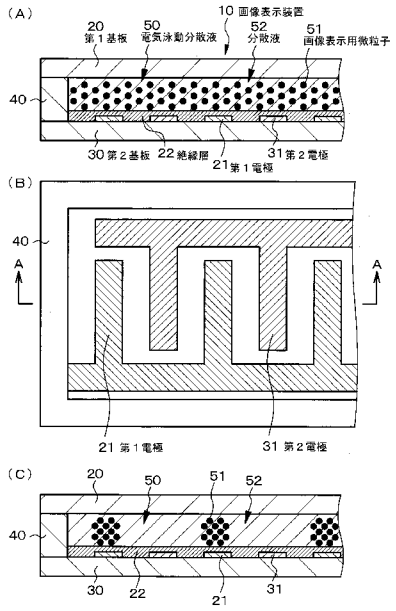
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高梨　英彦(TAKANASHI, Hidehiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 貝野　由利子(KAINO, Yuriko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 首藤　綾(SHUTO, Aya) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 小林　健(KOBAYASHI, Ken) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山田　心一郎(YAMADA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 田畑　誠一郎(TABATA, Seiichiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 飯田　広範(IIDA, Hironori) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 湊屋　街子(MINATOYA, Machiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山ノ井　俊(YAMANOI, Shun) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 三ツ木　理和(MITSUGI, Masakazu)

[続葉有]

(54) **Title**: PARTICLES FOR IMAGE DISPLAY, PRODUCTION METHOD THEREOF, ELECTROPHORETIC DISPERSION LIQUID, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : 画像表示用微粒子及びその製造方法、電気泳動分散液、並びに、画像表示装置

[図1]



10 Image display device
20 First substrate
21 First electrode
22 Insulation layer
30 Second substrate
31 Second electrode
50 Electrophoretic dispersion liquid
51 Particles for image display
52 Dispersion liquid

(57) **Abstract**: Disclosed are particles which have excellent characteristics and are used for displaying black images on the basis of electrophoresis. The particles for image display are dispersed (suspended) in an electrophoretic dispersion liquid sealed between two opposing substrates, and either comprise a porous carbon material in which the value of the specific surface area determined by the nitrogen BET method is $100m^2$/gram or more and the pore volume determined by the MP method is $0.1cm^3$/gram or more, or comprise a porous carbon material in which the value of the specific surface area determined by the nitrogen BET method is $100m^2$/gram or more, and which has at least one peak at or below 10nm in the pore size distribution found by means of the delocalization density functional method.

(57) 要約: 優れた特性を有し、電気泳動に基づき黒色の画像を表示する画像表示用微粒子を提供する。 画像を表示する画像表示用微粒子は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成り、あるいは又、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る。

WO 2011/158723 A1

[JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉浦　正知, 外(SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋２丁目２９番１２号メトロシティ南池袋２階 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, 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 (AL, 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, RS, 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)）

明 細 書

発明の名称

画像表示用微粒子及びその製造方法、電気泳動分散液、並びに、画像表示装置

技術分野

本発明は、画像表示用微粒子及びその製造方法、電気泳動分散液、並びに、画像表示装置に関する。

背景技術

紙のように柔軟で読み易く、安価な電子ペーパーは、随時書き換えが可能であり、しかも、構成、構造に依っては、メモリ機能を有し、電力を必要とすることなく表示内容を保持することができる等の利点を有しており、研究開発が鋭意、進められている。このような電子ペーパーの１種として、電気泳動を応用した表示装置（以下、単に『表示装置』と呼ぶ）が知られている。この表示装置は、対向する一対の基板を備えている。そして、観察者側の第２基板には第２電極が設けられ、この第２基板と対向する第１基板には第１電極が設けられている。また、これらの基板の間には、例えば、帯電した多数の電気泳動粒子、及び、電気泳動粒子とは異なる色の分散媒が充填されている。更には、隔壁によって画素が区画され、電気泳動粒子の偏在を防止すると共に、一対の基板の間隙が規定されている。

表示装置において、例えば、電気泳動粒子を正に帯電させておき、第１電極に正の電圧を印加し、第２電極に負の電圧を印加すると、正に帯電している電気泳動粒子は第２電極を覆うように泳動する。従って、表示装置を眺めると、電気泳動粒子と同じ色の表示が行われる。これとは逆に、第１電極に負の電圧を印加し、第２電極に正の電圧を印加すると、電気泳動粒子は第１電極を覆うように泳動する。従って、表示装置を眺めると、分散媒と同じ色の表示が行われる。そして、このような電極への印加を画素単位で行うことで、任意の画像を表示することができる。

先行技術文献

特許文献

特許文献１特開２００８－２２４７１４

発明の概要

発明が解決しようとする課題

黒色を表示するための電気泳動粒子をカーボンブラックから構成する技術が周知である（例えば、特開２００８－２２４７１４参照）。しかしながら、市販のカーボンブラックを電気泳動粒子として用いた場合、本発明者らの検討の結果では、優れた特性を有する表示装置が得られないことが判明した。

従って、本発明の目的は、優れた特性を有し、電気泳動に基づき黒色の画像を表示する画像表示用微粒子及びその製造方法、係る画像表示用微粒子から構成された電気泳動分散液、並びに、係る電気泳動分散液を備えた画像表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

上記の目的を達成するための本発明の第１の態様に係る画像表示用微粒子は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、　窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上、好ましくは０．２cm^3／グラム以上、より好ましくは０．３cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る。

上記の目的を達成するための本発明の第２の態様に係る画像表示用微粒子は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、　窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピ

ークを有する多孔質炭素材料から成る。尚、１０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積の合計の占める割合は、５０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積に対して、０．１以上、好ましくは０．２以上、より好ましくは０．３乃至０．９９である。以下においても同様である。

上記の目的を達成するための本発明の第３の態様に係る画像表示用微粒子は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、　窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、平均粒径が１×１０$^{-8}$m以上、２×１０$^{-4}$m以下、好ましくは１×１０$^{-8}$m以上、２×１０$^{-6}$m以下、より好ましくは１×１０$^{-8}$m以上、５×１０$^{-7}$m以下である多孔質炭素材料から成る。

上記の目的を達成するための本発明の第４の態様に係る画像表示用微粒子は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、　ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下である多孔質炭素材料から成る。

上記の目的を達成するための本発明の第１の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上、好ましくは０．２cm^3／グラム以上、より好ましくは０．３cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成り、画像を表示する画像表示用微粒子の製造方法であって、植物由来の材料を５００°Ｃ乃至１４００°Ｃにて炭素化する。尚、こうして得られた多孔質炭素材料を、便宜上、『多孔質炭素材料前駆体』あるいは『炭素質物質』と呼ぶ場合がある。以下においても同様である。

上記の目的を達成するための本発明の第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散（懸濁）され、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布

において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成り、画像を表示する画像表示用微粒子の製造方法であって、植物由来の材料を５００°Ｃ乃至１４００°Ｃにて炭素化する。

上記の目的を達成するための本発明の第１の態様に係る電気泳動分散液は、対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上、好ましくは０．２cm^3／グラム以上、より好ましくは０．３cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第２の態様に係る電気泳動分散液は、対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第３の態様に係る電気泳動分散液は、対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、平均粒径が1×10^{-8}ｍ以上、2×10^{-4}ｍ以下、好ましくは1×10^{-8}ｍ以上、2×10^{-6}ｍ以下、より好ましくは1×10^{-8}ｍ以上、5×10^{-7}ｍ以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第４の態様に係る電気泳動分散液は、対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させ

た分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第１の態様に係る画像表示装置は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上、好ましくは０．２cm^3／グラム以上、より好ましくは０．３cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第２の態様に係る画像表示装置は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第３の態様に係る画像表示装置は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、好ましくは４００m^2／グラム以上、平均粒径が1×10^{-8}m以上、2×10^{-4}m以下、好ましくは1×10^{-8}m以上、2×10^{-6}m以下、より好ましくは1×10^{-8}m以上、5×10^{-7}m以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

上記の目的を達成するための本発明の第４の態様に係る画像表示装置は、対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、電気泳動分散液は、ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液から構成されている。

発明の効果

本発明における画像表示用微粒子にあっては、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上であり、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上である。あるいは又、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値と非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布とが規定され、あるいは又、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値と平均粒径とが規定され、あるいは又、ゼータ電位の値が規定されている。それ故、分散液（分散媒）への親和性が増加するし、画像表示用微粒子の比重が分散液（分散媒）と同じ、あるいは、略同じとなるが故に、分散液（分散媒）への相溶性が増大すると考えられる。そして、以上の結果、電気泳動分散液中における画像表示用微粒子の分散状態の改善を図ることができ、優れた特性を有する、黒色表示のための黒色顔料としての画像表示用微粒子を得ることができるし、長期保存時あるいは使用時の電気泳動分散液中における画像表示用微粒子の凝集の発生を減少させることができるが故に、画像表示装置の信頼性の向上、表示応答性の向上を図ることができる。

また、本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法にあっては、植物由来の材料を炭素化することで多孔質炭素材料前駆体あるいは炭素質物質に変換する際、５００°Ｃ乃至１４００°Ｃといった温度範囲内での炭素化を行うことにより、例えば、植物由来の材料中に含まれるケイ素が、炭化ケイ素（ＳｉＣ）とはならずに、二酸化ケイ素（SiO_x）や酸化ケイ素、酸化ケイ素塩といったケイ素成分（ケイ素酸化物）となる。それ故、次の工程において酸又はアルカリ（塩基）で処理すれば、二酸化ケイ素や酸化ケイ素、酸化ケイ素塩といったケイ素成分（ケイ素酸化物）が除去される結果、大きな窒素ＢＥＴ法による比表面積の値を得ることができる。

図面の簡単な説明

図１の（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）は、実施例１の画像表示装置の模式的な一部断面図及び電極等の模式的な部分的平面図である。

図２の（Ａ）及び（Ｂ）は、実施例２の画像表示装置の模式的な一部断面図である。

図３の（Ａ）及び（Ｂ）は、実施例２の変形例の画像表示装置の模式的な一部断面図である。

図４の（Ａ）並びに（Ｂ）は、それぞれ、実施例１、並びに、実施例１Ｂ及び比較例１Ｂの画像表示用微粒子におけるＢＪＨ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。

図５の（Ａ）並びに（Ｂ）は、それぞれ、実施例１Ａ及び比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＢＪＨ法に基づく細孔径分布、並びに、実施例１の画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。

図６の（Ａ）並びに（Ｂ）は、それぞれ、実施例１Ｂ及び比較例１Ｂの画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布、並びに、実施例１及び比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。

図７の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、実施例１及び実施例１Ｂの画像表示用微粒子の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフである。

図８は、実施例１の画像表示用微粒子における赤外スペクトルの分析結果を表すグラフである。

図９の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、実施例２の画像表示装置及び比較例２Ａの画像表示装置において得られた電圧－電流曲線である。

図１０は、比較例２Ｂの画像表示装置において得られた電圧－電流曲線である。

】図１１の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、実施例３及び実施例４の画像表示用微粒子の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフである。

図１２の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、実施例３及び実施例４の画像表示用微粒子におけるＴＧ－ＤＴＡ曲線を示すグラフである。

図１３の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、比較例１Ａ及び比較例１Ｂの画像表

示用微粒子の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフである。

図１４の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、比較例３及び比較例４の画像表示用微粒子の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフである。

図１５の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、比較例３及び比較例４の画像表示用微粒子におけるＴＧ－ＤＴＡ曲線を示すグラフである。

図１６の（Ａ）及び（Ｂ）は、それぞれ、実施例１における酸処理及び水蒸気賦活処理を行った画像表示用微粒子（硝酸処理は施していない）、及び、比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＴＧ－ＤＴＡ曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

以下、図面を参照して、実施例に基づき本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

１．本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子、本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法、本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液、並びに、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置、全般に関する説明

２．実施例１（本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子、本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法、本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液、並びに、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置）

３．実施例２（実施例１の画像表示装置の変形）

４．実施例３（実施例１の画像表示用微粒子、画像表示用微粒子の製造方法、電気泳動分散液の変形）

５．実施例４（実施例１の画像表示用微粒子、画像表示用微粒子の製造方法、電気泳動分散液の別の変形）、その他

[本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子、本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法、本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液、並びに、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置、全般に関する説明]

本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子（以下、これらの本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子を、単に、『本発明の画像表示用微粒子』と呼ぶ場合がある）、本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法（以下、これらの本発明の第１の態様～第２の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法を、単に、『本発明の画像表示用微粒子の製造方法』と呼ぶ場合がある）、本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液（以下、これらの本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液を、単に、『本発明の電気泳動分散液』と呼ぶ場合がある）、あるいは、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置（以下、これらの本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置を、単に、『本発明の画像表示装置』と呼ぶ場合がある）において、画像表示用微粒子は、植物由来の材料を原料としている形態とすることができ、より具体的には、例えば、ケイ素（Ｓｉ）の含有率が５質量％以上である植物由来の材料を原料としている形態とすることができる。更には、このような好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子、本発明の画像表示用微粒子の製造方法、本発明の電気泳動分散液、あるいは、本発明の画像表示装置にあっては、画像表示用微粒子には表面改質処理が施されている形態とすることができる。尚、本発明の画像表示用微粒子、本発明の画像表示用微粒子の製造方法における画像表示用微粒子、本発明の電気泳動分散液における画像表示用微粒子、あるいは、本発明の画像表示装置における画像表示用微粒子を、以下、総称して、『本発明における画像表示用微粒子』と呼ぶ場合がある。

上記の好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子の製造方法にあっては、炭素化の後、多孔質炭素材料前駆体あるいは炭素質物質に対して賦活処理を施す形態とすることができる。また、このような好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子の製造方法にあっては、多孔質炭素材料前駆体あるいは炭素質物質に

対して酸又はアルカリでの処理を行う形態とすることができる。尚、賦活処理を行う場合、酸又はアルカリでの処理は、賦活処理の前であってもよいし、後であってもよい。酸又はアルカリでの処理によって、炭素化後の植物由来の材料中の例えばケイ素成分を除去する形態とすることができる。ここで、ケイ素成分として、二酸化ケイ素や酸化ケイ素、酸化ケイ素塩といったケイ素酸化物を挙げることができる。このように、炭素化後の植物由来の材料中のケイ素成分を除去することで、高い比表面積を有する多孔質炭素材料を得ることができる。場合によっては、ドライエッチング法に基づき、炭素化後の植物由来の材料中のケイ素成分を除去してもよい。更には、これらの好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子の製造方法にあっては、植物由来の材料におけるケイ素（Ｓｉ）の含有率は５質量％以上である形態とすることができる。

あるいは又、本発明の第１の態様に係る画像表示用微粒子、本発明の第１の態様に係る画像表示用微粒子の製造方法、本発明の第１の態様に係る電気泳動分散液、あるいは、本発明の第１の態様に係る画像表示装置において、多孔質炭素材料は、ケイ素の含有率が５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下であることが好ましい。また、ＢＪＨ法及びＭＰ法による細孔の容積が０．２ｃｍ^3／グラム以上であることが好ましい。

以上に説明した各種の好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子、本発明の画像表示用微粒子の製造方法、本発明の電気泳動分散液、あるいは、本発明の画像表示装置（以下、これらを総称して、単に、『本発明』と呼ぶ）にあっては、限定するものではないが、画像表示用微粒子におけるマグネシウム（Ｍｇ）の含有率が０．０１質量％以上、３質量％以下、カリウム（Ｋ）の含有率が０．０１質量％以上、３質量％以下、カルシウム（Ｃａ）の含有率が０．０５質量％以上、３質量％以下であることが好ましい。

本発明の画像表示用微粒子の製造方法における『炭素化』とは、一般に、有機物質（本発明においては、植物由来の材料）を熱処理して炭素質物質に変換することを意味する（例えば、ＪＩＳ　Ｍ０１０４－１９８４参照）。尚、炭素化のための雰囲気として、酸素を遮断した雰囲気を挙げることができ、具体的には、

真空雰囲気、窒素ガスやアルゴンガスといった不活性ガス雰囲気、植物由来の材料を一種の蒸し焼き状態とする雰囲気を挙げることができる。炭素化温度に至るまでの昇温速度として、限定するものではないが、係る雰囲気下、1°C／分以上、好ましくは3°C／分以上、より好ましくは5°C／分以上を挙げることができる。また、炭素化時間の上限として、１０時間、好ましくは７時間、より好ましくは５時間を挙げることができるが、これに限定するものではない。炭素化時間の下限は、植物由来の材料が確実に炭素化される時間とすればよい。植物由来の材料を、所望に応じて粉砕して所望の粒度としてもよいし、分級してもよい。植物由来の材料を予め洗浄してもよい。あるいは又、得られた多孔質炭素材料前駆体や多孔質炭素材料を 、所望に応じて粉砕して所望の粒度としてもよいし、分級してもよい。あるいは又、賦活処理後の多孔質炭素材料を、所望に応じて粉砕して所望の粒度としてもよいし、分級してもよい。炭素化のために使用する炉の形式、構成、構造に制限はなく、連続炉とすることもできるし、回分炉（バッチ炉）とすることもできる。

上述した好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子の製造方法においては、酸又はアルカリでの処理の前あるいは後に、賦活処理を施す形態とすることで、孔径が２ｎｍよりも小さいマイクロ細孔（後述する）を増加させることができる。賦活処理の方法として、ガス賦活法、薬品賦活法を挙げることができる。ここで、ガス賦活法とは、賦活剤として酸素や水蒸気、炭酸ガス、空気等を用い、係るガス雰囲気下、７００°C乃至１４００°Cにて、好ましくは７００°C乃至１０００°Cにて、より好ましくは８００°C乃至９５０°Cにて、数十分から数時間、多孔質炭素材料を加熱することにより、多孔質炭素材料中の揮発成分や炭素分子により微細構造を発達させる方法である。尚、加熱温度は、植物由来の材料の種類、ガスの種類や濃度等に基づき、適宜、選択すればよい。薬品賦活法とは、ガス賦活法で用いられる酸素や水蒸気の替わりに、塩化亜鉛、塩化鉄、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸等を用いて賦活させ、塩酸で洗浄、アルカリ性水溶液でｐＨを調整し、乾燥させる方法である。

更には、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本発明の画像表示用微粒子の製造方法にあっては、使用する植物由来の材料にも依るが、植物由来の材料を炭素化する前に、炭素化のための温度よりも低い温度（例えば、４００°Ｃ～７００°Ｃ）にて、酸素を遮断した状態で植物由来の材料に加熱処理（予備炭素化処理）を施してもよい。これによって、炭素化の過程において生成するであろうタール成分を抽出することが出来る結果、炭素化の過程において生成するであろうタール成分を減少あるいは除去することができる。尚、酸素を遮断した状態は、例えば、窒素ガスやアルゴンガスといった不活性ガス雰囲気とすることで、あるいは又、真空雰囲気とすることで、あるいは又、植物由来の材料を一種の蒸し焼き状態とすることで達成することができる。あるいは又、使用する植物由来の材料にも依るが、植物由来の材料中に含まれるミネラル成分や水分を減少させるために、また、炭素化の過程での異臭の発生を防止するために、植物由来の材料を炭素化する前に、植物由来の材料をアルコール（例えば、メチルアルコールやエチルアルコール、イソプロピルアルコール）に浸漬してもよい。尚、その後、予備炭素化処理を実行してもよい。不活性ガス中で加熱処理を施すことが好ましい材料として、例えば、木酢液（タールや軽質油分）を多く発生する植物を挙げることができる。アルコールによる前処理を施すことが好ましい材料として、例えば、ヨウ素や各種ミネラルを多く含む海藻類を挙げることができる。

本発明において、植物由来の材料として、米（稲）、大麦、小麦、ライ麦、稗（ヒエ）、粟（アワ）等の籾殻や藁、珈琲豆、茶葉（例えば、緑茶や紅茶等の葉）、サトウキビ類（より具体的には、サトウキビ類の絞り滓）、トウモロコシ類（より具体的には、トウモロコシ類の芯）、果実の皮（例えば、ミカンやバナナの皮等）、あるいは又、葦、茎ワカメを挙げることができるが、これらに限定するものではなく、その他、例えば、陸上に植生する維管束植物、シダ植物、コケ植物、藻類、海草を挙げることができる。尚、原料として、これらの材料を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。植物由来の材料の形状や形態も特に限定はなく、例えば、籾殻や藁そのものでもよいし、あるいは乾燥処理品でもよい。更には、ビールや洋酒等の飲食品加工において、発酵処理、焙煎処

理、抽出処理等の種々の処理を施されたものを使用することもできる。特に、産業廃棄物の資源化を図るという観点から、脱穀等の加工後の藁や籾殻を使用することが好ましい。これらの加工後の藁や籾殻は、例えば、農業協同組合や酒類製造会社、食品会社、食品加工会社から、大量、且つ、容易に入手することができる。

画像表示用微粒子には、リン（Ｐ）あるいは硫黄（Ｓ）等の非金属元素や、遷移元素等の金属元素が含まれていてもよい。リン（Ｐ）の含有率として０．０１質量％以上、３質量％以下、硫黄（Ｓ）の含有率として０．０１質量％以上、３質量％以下を挙げることができる。尚、これらの元素や上述したマグネシウム（Ｍｇ）、カリウム（Ｋ）、カルシウム（Ｃａ）の含有率は、画像表示用微粒子への要求特性等によって異なるが、比表面積の値の増加といった観点からは、少ない方が好ましい。画像表示用微粒子には、上記した元素以外の元素を含んでいてもよく、上記した各種元素の含有率の範囲も、画像表示用微粒子への要求特性等によって変更し得ることは云うまでもない。本発明において、各種元素の分析は、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（例えば、日本電子株式会社製のＪＥＤ－２２００Ｆ）を用い、エネルギー分散法（ＥＤＳ）により行うことができる。ここで、測定条件を、例えば、走査電圧１５ｋＶ、照射電流１３μＡとすればよい。

本発明における画像表示用微粒子の表面改質処理として、化学処理又は分子修飾を挙げることができる。化学処理として、例えば、硝酸処理やペルオキソ二硫酸塩処理により表面にカルボキシ基を生成させる処理を挙げることができる。また、水蒸気、酸素、アルカリ等による賦活処理と同様の処理を行うことにより、画像表示用微粒子の表面に水酸基、カルボキシ基、ケトン基、エステル基等、種々の官能基を生成させることもできる。分子修飾として、Ｃ、Ｎ、Ｏ、Ｓ、Ｐ等を合計３つ以上有する分子で共有結合やイオン結合を介して画像表示用微粒子の表面を修飾する方法を挙げることができる。具体的には、画像表示用微粒子の表面をシリカで被覆してシランカップリングでＳｉ－Ｏを介して修飾する方法や、Ｎ≡Ｎ結合を介する方法、エステル結合やアミド結合等で修飾する方法を挙げる

ことができる。表面を化学処理した後に分子修飾してもよい。修飾する分子は、分子量が大きいほど立体障害となり、分散性が向上する。また、アミノ基等の正電荷を有する分子で修飾することによって、画像表示用微粒子の正電荷保持量を増加させることができる。一方、水酸基、カルボキシ基、ケトン基、エステル基等、負の電荷を有する分子で修飾することによって、画像表示用微粒子の負電荷量を増加させることができる。

本発明における画像表示用微粒子は、細孔（ポア）を多く有している。細孔として、孔径が２ｎｍ乃至５０ｎｍの『メソ細孔』、及び、孔径が２ｎｍよりも小さい『マイクロ細孔』が含まれる。具体的には、メソ細孔として、例えば、２０ｎｍ以下の孔径の細孔を多く含み、特に、１０ｎｍ以下の孔径の細孔を多く含んでいる。また、マイクロ細孔として、例えば、孔径が１．９ｎｍ程度の細孔と、１．５ｎｍ程度の細孔と、０．８ｎｍ～１ｎｍ程度の細孔とを多く含んでいる。本発明における画像表示用微粒子にあっては、例えば、ＢＪＨ法及びＭＰ法による細孔の容積は０．２ｃｍ^3／グラム以上であることが好ましく、０．３ｃｍ^3／グラム以上であることが一層好ましい。本発明における画像表示用微粒子において、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値（以下、単に、『比表面積の値』と呼ぶ場合がある）は、より一層優れた特性を得るために、上述したとおり、好ましくは４００ｍ^2／グラム以上であることが望ましい。

窒素ＢＥＴ法とは、吸着剤（ここでは、画像表示用微粒子）に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより吸着等温線を測定し、測定したデータを式（１）で表されるＢＥＴ式に基づき解析する方法であり、この方法に基づき比表面積や細孔容積等を算出することができる。具体的には、窒素ＢＥＴ法により比表面積の値を算出する場合、先ず、吸着剤（画像表示用微粒子）に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより、吸着等温線を求める。そして、得られた吸着等温線から、式（１）あるいは式（１）を変形した式（１’）に基づき［ｐ／｛V_a（p_0－ｐ）｝］を算出し、平衡相対圧（ｐ／p_0）に対してプロットする。そして、このプロットを直線と見なし、最小二乗法に基づき、傾きｓ（＝［（Ｃ－１）／（Ｃ・V_m）］）及び切片ｉ（＝［１／（Ｃ・V_m）］）を算出する。そして、

求められた傾きｓ及び切片ｉから式（２－１）、式（２－２）に基づき、V_m及びＣを算出する。更には、V_mから、式（３）に基づき比表面積a_{sBET}を算出する（日本ベル株式 会社製ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ及びＢＥＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアのマニュアル、第６２頁～第６６頁参照）。尚、この窒素ＢＥＴ法は、ＪＩＳ　Ｒ　１６２６－１９９６「ファインセラミックス粉体の気体吸着ＢＥＴ法による比表面積の測定方法」に準じた測定方法である。

$$V_a = (V_m \cdot C \cdot p) / [(p_0 - p)\{1 + (C-1)(p/p_0)\}] \quad (1)$$

$$[p / \{V_a (p_0 - p)\}]$$

$$= [(C-1) / (C \cdot V_m)] (p/p_0) + [1 / (C \cdot V_m)] \quad (1')$$

$$V_m = 1 / (s + i) \quad (2-1)$$

$$C = (s / i) + 1 \quad (2-2)$$

$$a_{sBET} = (V_m \cdot L \cdot \sigma) / 22414 \quad (3)$$

但し、V_a：吸着量V_m：単分子層の吸着量ｐ：窒素の平衡時の圧力p_0：窒素の飽和蒸気圧Ｌ：アボガドロ数σ：窒素の吸着断面積である。

窒素ＢＥＴ法により細孔容積Ｖｐを算出する場合、例えば、求められた吸着等温線の吸着データを直線補間し、細孔容積算出相対圧で設定した相対圧での吸着量Ｖを求める。この吸着量Ｖから式（４）に基づき細孔容積Ｖｐを算出することができる（日本ベル株式会社製ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ及びＢＥＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアのマニュアル、第６２頁～第６５頁参照）。尚、窒素ＢＥＴ法に基づく細孔容積を、以下、単に『細孔容積』と呼ぶ場合がある。

$$V_p = (V / 22414) \times (M_g / \rho_g) \quad (4)$$

但し、

Ｖ：相対圧での吸着量

M_g：窒素の分子量

ρ_g：窒素の密度である。

メソ細孔の孔径は、例えば、ＢＪＨ法に基づき、その孔径に対する細孔容積変化率から細孔の分布として算出することができる。ＢＪＨ法は、細孔分布解析法として広く用いられている方法である。ＢＪＨ法に基づき細孔分布解析をする場

合、先ず、吸着剤（画像表示用微粒子）に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより、脱着等温線を求める。そして、求められた脱着等温線に基づき、細孔が吸着分子（例えば窒素）によって満たされた状態から吸着分子が段階的に着脱する際の吸着層の厚さ、及び、その際に生じた孔の内径（コア半径の２倍）を求め、式（５）に基づき細孔半径r_pを算出し、式（６）に基づき細孔容積を算出する。そして、細孔半径及び細孔容積から細孔径（$2r_p$）に対する細孔容積変化率（dV_p/dr_p）をプロットすることにより細孔分布曲線が得られる（日本ベル株式会社製ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ及びＢＥＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアのマニュアル、第８５頁～第８８頁参照）。

$$r_p = t + r_k \qquad (5)$$

$$V_{pn} = R_n \cdot dV_n - R_n \cdot dt_n \cdot c \cdot \Sigma A_{pj} \qquad (6)$$

但し、

$$R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} - 1 + dt_n)^2 \qquad (7)$$

ここで、

r_p：細孔半径

r_k：細孔半径r_pの細孔の内壁にその圧力において厚さｔの吸着層が吸着した場合のコア半径（内径／２）

V_{pn}：窒素の第ｎ回目の着脱が生じたときの細孔容積

dV_n：そのときの変化量

dt_n：窒素の第ｎ回目の着脱が生じたときの吸着層の厚さｔｎの変化量

r_{kn}：その時のコア半径

ｃ：固定値

r_{pn}：窒素の第ｎ回目の着脱が生じたときの細孔半径である。また、ΣA_{pj}は、ｊ＝１からｊ＝ｎ－１までの細孔の壁面の面積の積算値を表す。

マイクロ細孔の孔径は、例えば、ＭＰ法に基づき、その孔径に対する細孔容積変化率から細孔の分布として算出することができる。ＭＰ法により細孔分布解析を行う場合、先ず、吸着剤（画像表示用微粒子）に窒素を吸着させることにより

、吸着等温線を求める。そして、この吸着等温線を吸着層の厚さｔに対する細孔容積に変換する（ｔプロットする）。そして、このプロットの曲率（吸着層の厚さｔの変化量に対する細孔容積の変化量）に基づき細孔分布曲線を得ることができる（日本ベル株式会社製ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ及びＢＥＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアのマニュアル、第７２頁～第７３頁、第８２頁参照）。

ＪＩＳ　Ｚ８８３１－２：２０１０　「粉体（固体）の細孔径分布及び細孔特性－第２部：ガス吸着によるメソ細孔及びマクロ細孔の測定方法」、及び、ＪＩＳ　Ｚ８８３１－３：２０１０　「粉体（固体）の細孔径分布及び細孔特性－第３部：ガス吸着によるミクロ細孔の測定方法」に規定された非局在化密度汎関数法（ＮＬＤＦＴ法, Non LocalizedDensity Functional Theory 法）にあっては、解析ソフトウェアとして、日本ベル株式会社製自動比表面積／細孔分布測定装置「ＢＥＬＳＯＲＰ－ＭＡＸ」に付属するソフトウェアを用いる。前提条件としてモデルをシリンダ形状としてカーボンブラック（ＣＢ）を仮定し、細孔分布パラメータの分布関数を「ｎｏ－ａｓｓｕｍｐｔｉｏｎ」とし、得られた分布データにはスムージングを１０回施す。

多孔質炭素材料前駆体を酸又はアルカリで処理する場合、具体的な処理方法として、例えば、酸あるいはアルカリの水溶液に多孔質炭素材料前駆体を浸漬する方法や、多孔質炭素材料前駆体と酸又はアルカリとを気相で反応させる方法を挙げることができる。より具体的には、酸によって処理する場合、酸として、例えば、フッ化水素、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム等の酸性を示すフッ素化合物を挙げることができる。フッ素化合物を用いる場合、多孔質炭素材料前駆体に含まれるケイ素成分におけるケイ素元素に対してフッ素元素が４倍量となればよく、フッ素化合物水溶液の濃度は１０質量％以上であることが好ましい。フッ化水素酸によって、多孔質炭素材料前駆体に含まれるケイ素成分（例えば、二酸化ケイ素）を除去する場合、二酸化ケイ素は、化学式（Ａ）又は化学式（Ｂ）に示すようにフッ化水素酸と反応し、ヘキサフルオロケイ酸（H_2SiF_6）あるいは四フッ化ケイ素（SiF_4）として除去され、画像表示用微粒子を得ることができる。そして、その後、洗浄、乾燥を行え

ばよい。

$SiO_2+6HF \rightarrow H_2SiF_6+2H_2O$ (A)

$SiO_2+4HF \rightarrow SiF_4+2H_2O$ (B)

アルカリ（塩基）によって処理する場合、アルカリとして、例えば、水酸化ナトリウムを挙げることができる。アルカリの水溶液を用いる場合、水溶液のｐＨは１１以上であればよい。水酸化ナトリウム水溶液によって、多孔質炭素材料前駆体に含まれるケイ素成分（例えば、二酸化ケイ素）を除去する場合、水酸化ナトリウム水溶液を熱することにより、二酸化ケイ素は、化学式（Ｃ）に示すように反応し、ケイ酸ナトリウム（Na_2SiO_3）として除去され、画像表示用微粒子を得ることができる。また、水酸化ナトリウムを気相で反応させて処理する場合、水酸化ナトリウムの固体を熱することにより、化学式（Ｃ）に示すように反応し、ケイ酸ナトリウム（Na_2SiO_3）として除去され、画像表示用微粒子を得ることができる。そして、その後、洗浄、乾燥を行えばよい。

$SiO_2+2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3+H_2O$ (C)

対向する２枚の基板の内、画像観察者に対応する側の基板を、便宜上、『第２基板』と呼び、第２基板と対向する基板を、便宜上、『第１基板』と呼ぶ。また、必要に応じて第１基板に設けられた電極を、便宜上、『第１電極』と呼び、必要に応じて第２基板に設けられた電極を、便宜上、『第２電極』と呼ぶ。ここで、第２基板として、透明なガラス基板やプラスチック基板等の絶縁部材を挙げることができる。第１基板は、任意の絶縁部材から構成することができ、例えば、ガラス基板やプラスチック基板を挙げることができる。具体的には、石英、サファイア、ガラス等の透明無機基板、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、ポリカーボネート、ポリエーテルサルフォン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリ

デン、テトラアセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルフォン類、ポリオレフィン類等の透明プラスチック基板を挙げることができる。基板の厚さとして２μm乃至５mm、好ましくは５μm乃至１mmを例示することができる。基板が薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ち難くなる。一方、基板が厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパーの用途にあっては可撓性に欠ける場合が生じる。

基板に電極を設けない場合、基板の外側表面に静電潜像を与え、静電潜像に応じて発生した電界によって画像表示用微粒子を基板に引き寄せ、あるいは、反発させることにより、静電潜像に対応して配列された画像表示用微粒子を透明な第２基板を通して視認することができる。尚、静電潜像の形成は、電子写真感光体を用いた通常の電子写真システムで行われる静電潜像の形成方法を適用すればよい。あるいは又、イオンフローに基づき静電潜像を基板上に直接形成してもよい。一方、基板に電極を設ける場合、電極への直流あるいは交流の電圧の印加により生じた電界に基づき、所望の特性に帯電した画像表示用微粒子を電極に引き寄せ、あるいは、電極から反発させることにより、画像表示用微粒子を透明な第２基板を通して視認することができる。電極への電圧の印加を制御するために、第１基板にスイッチングデバイス（例えば薄膜トランジスタ（ＴＦＴ））を設けることが好ましい。

第２電極として、所謂透明電極を挙げることができ、具体的には、インジウムースズ複合酸化物（ＩＴＯ，Indium Tin Oxide，ＳｎドープのＩｎ$_2$Ｏ$_3$、結晶性ＩＴＯ及びアモルファスＩＴＯを含む）、フッ素ドープＳｎＯ$_2$（ＦＴＯ）、ＩＦＯ（ＦドープのＩｎ$_2$Ｏ$_3$）、アンチモンドープＳｎＯ$_2$（ＡＴＯ）、ＳｎＯ$_2$、ＺｎＯ（ＡｌドープのＺｎＯやＢドープのＺｎＯを含む）、インジウムー亜鉛複合酸化物（ＩＺＯ，Indium Zinc Oxide）、スピネル型酸化物、ＹｂＦｅ$_2$Ｏ$_4$構造を有する酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、また、これらを２種類以上組み合わせて用いることもできる。第１電極は、透明電極を構成

る材料だけでなく、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、あるいは、合金から構成することができるし、黒色の電極材料層（具体的には、例えば、炭化チタン層や黒色化処理したクロム層、黒色層を表面に形成したアルミニウム層、チタンブラック層）から構成することもできる。電極は、真空蒸着法やスパッタリング法等の物理的気相成長法（ＰＶＤ法）、各種化学的気相成長法（ＣＶＤ法）、各種塗布等に基づき形成することができる。電極のパターニングは、エッチング法、リフトオフ法、各種マスクを用いる方法等、任意の方法で行うことができる。

必要に応じて、電極の上に絶縁層を形成する。係る絶縁層を構成する材料として、例えば、無色透明な絶縁性樹脂を挙げることができ、具体的には、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂等を挙げることができる。また、光を散乱させるための微粒子、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン等を、絶縁層を構成する無色透明の絶縁性樹脂に添加してもよい。

画像表示装置において、画素（表示セル）は隔壁で区切られていることが好ましい。リブ状の隔壁は、例えば、感光性樹脂を用い、フォトリソグラフィー法によって作製することができるし、各種成形法によって作製することもできる。隔壁を一方の基板と一体に作製してもよいし、隔壁を各基板のそれぞれと一体に作製して、隔壁同士を後で接着してもよいし、隔壁を基板と別に作製しておき、隔壁を基板に接着してもよい。隔壁の形状は、画像表示用微粒子のサイズ等に基づき、適宜、設定すればよく、また、隔壁の幅として、1×10^{-6}m乃至1×10^{-3}m、好ましくは3×10^{-6}m乃至5×10^{-4}mを例示することができるし、隔壁の高さとして、1×10^{-5}m乃至５ｍｍ、好ましくは1×10^{-5}m乃至０．５ｍｍを例示することができる。隔壁によって囲まれた画素（表示セル）の平面形状として、四角形、三角形、円形、六角形（ハニカム構造）等を例示することができるし、ライン状とすることもできる。隔壁によって囲まれた画素（表示セル）の大きさは、画像表示装置に要求される仕様に基づき決定すればよく、例えば一辺の長さとして、1×10^{-5}m乃至５ｍｍ、好ましくは3×10^{-5}m乃至０．５ｍｍを例示することができる。隔壁によって囲まれた画素（表示セル）の体積を

「１」としたとき、隔壁によって囲まれた画素（表示セル）を占める画像表示用微粒子の体積割合として、０．１乃至０．８、好ましくは０．１乃至０．７を例示することができる。電気泳動分散液の充填方法は、特に限定されず、例えば、インクジェット方式を採用することができる。

電気泳動分散液における分散液（分散媒）に対する画像表示用微粒子の割合として、分散液（分散媒）１００質量部に対して、画像表示用微粒子、０．１質量部乃至１５質量部、好ましくは、１質量部乃至１０質量部を例示することができる。画像表示用微粒子を分散させる分散液（分散媒）として、高絶縁性を有し、無色透明な液体、具体的には非極性分散媒、より具体的には、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、シリコーンオイル等を挙げることができる。ここで、脂肪族炭化水素として、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、リグロイン、ソルベントナフサ、ケロシン、ノルマルパラフィン、イソパラフィン等を挙げることができる。また、芳香族炭化水素として、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン等を挙げることができる。シリコーンオイルとして、変成シリコーンオイルを含む各種ジメチルポリシロキサンを挙げることができる。より具体的には、エクソンモービル有限会社社製のアイソパーG、H、L、M、エクソールＤ３０、Ｄ４０、Ｄ８０、Ｄ１１０、Ｄ１３０、出光石油化学株式会社社製のＩＰソルベント１６２０、２０２８、２８３５、シェルケミカルズジャパン株式会社製のシェルゾール７０、７１、７２、Ａ、ＡＢ、日本石油株式会社製のナフテゾルＬ、Ｍ、Ｈ等を挙げることができる。尚、これらを単独、又は、２種以上を混合して用いることができる。分散媒を着色するには油溶染料を用いればよく、具体的には、例えば、アゾ化合物から成る黄色系染料や橙色系染料、茶色系染料、赤色系染料、アンスラキノン類から成る青色系染料や緑色系染料、紫色系染料を挙げることができる。これら染料は１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。染料の濃度 は、分散媒１００質量部に対して、０．１質量部乃至３．５質量部とすることが好ましいが、これに限定するものではない。

電気泳動分散液をマイクロカプセルに閉じ込める構造を採用してもよい。マイ

クロカプセルは、界面重合法、その場重合法（ｉｎ－ｓｉｔｕ重合法）、コアセルベーション法等の周知の方法で得ることができる。マイクロカプセルを構成する材料には光を十分に透過させる特性が要求され、具体的には、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ゼラチン、あるいは、これらの共重合体等を例示することができる。マイクロカプセルを基板上に配置する方法は、特に制限されず、例えば、インクジェット方式を挙げることができる。尚、基板上に配置されたマイクロカプセルの位置ずれを防止する目的で、マイクロカプセルを光透過性の樹脂バインダーを用いて基板上に固定してもよい。光透過性の樹脂バインダーとして、水溶性のポリマー、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。

画像表示用微粒子を正に帯電させるために正帯電制御剤を用いる場合、正帯電制御剤として、例えば、ニグロシンベースＥＸ（オリエント化学工業社製）等のニグロシン系染料、Ｐ－５１（オリエント化学工業株式会社製）、コピーチャージＰＸ ＶＰ４３５（ヘキストジャパン株式会社製）等の第４級アンモニウム塩、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、ＰＬＺ１００１（四国化成工業株式会社製）等のイミダゾール化合物、透明又は白色のオニウム化合物等を挙げることができる。尚、オニウム化合物としては、第１級から第４級まで、自由に選択可能であり、アンモニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物より選ばれ、例えば、窒素、硫黄あるいはリン原子に結合している置換基は、アルキル基又はアリール基であり、塩としては、塩素に代表されるハロゲン系元素やヒドロキシ基、カルボン酸基等がカウンターイオンとして好適であるが、これらに限定されるものでない。中でも第１級から第３級アミン塩や第４級アンモニウム塩が特に好ましい。画像表示用微粒子を負に帯電させるために負帯電制御剤を用いる場合、負帯電制御剤として、例えば、ボントロンＳ－２２、ボントロンＳ－３４、ボントロンＥ－８１、ボントロンＥ－８４（以上、オリエント化学工業株式会社製）、スピロンブラックＴＲＨ（保土谷化学

工業株式会社製）等の金属錯体、チオインジゴ系顔料、コピーチャージＮＸＶＰ４３４（ヘキストジャパン株式会社製）等の第４級アンモニウム塩、ボントロンＥ－８９（オリエント化学工業株式会社製）等のカリックスアレーン化合物、ＬＲ１４７（日本カーリット株式会社製）等のホウ素化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カーボン等のフッ素化合物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ラウリン酸バリウム、オレイン酸ソーダ、オクチル酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト等の公知の金属石鹸や、アジン化合物のサリチル酸系金属錯体及びフェノール系縮合物を挙げることができる。

電気泳動分散液として、ソルビタン脂肪酸エステル（例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等）；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等）；ポリエチレングリコール脂肪酸エステル（例えば、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリエチレングリコールジイソステアレート等）；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等）；脂肪族ジエタノールアミド系等のノニオン系界面活性剤を用いることができる。高分子系分散剤として、例えば、スチレン－マレイン酸樹脂、スチレン－アクリル樹脂、ロジン、ウレタン系高分子化合物ＢＹＫ－１６０、１６２、１６４、１８２（ビックケミー社製）、ウレタン系分散剤ＥＦＫＡ－４７、ＬＰ－４０５０（ＥＦＫ Ａ社製）、ポリエステル系高分子化合物ソルスパース２４０００（ゼネカ社製）、脂肪族ジエタノールアミド系高分子化合物ソルスパース１７０００（ゼネカ社製）等を挙げることができる。また、その他の高分子系分散剤として、分散媒に溶媒和する部分を形成することが可能なラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、セチルメタクリレート等のモノマー、分散媒に溶媒和し難い部分を形成することが可能なメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン等のモノマー及び極性の官能基を有するモノマーの

ランダム共重合体、特開平３－１８８４６９号公報に開示されているグラフト共重合体等を挙げることができる。極性の官能基を有するモノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸等の酸性の官能基を有するモノマー；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、ビニルピペリジン、ビニルラクタム等の塩基性の官能基を有するモノマー；これらの塩；スチレン－ブタジエン共重合体、特開昭６０－１０２６３号公報に開示されているスチレンと長鎖アルキルメタクリレートのブロック共重合体等を挙げることができる。また、特開平３－１８８４６９号公報に開示されているグラフト共重合体といった分散剤を添加してもよい。画像表示用微粒子の電気泳動を一層効果的に生じさせるために、イオン性界面活性剤を添加してもよい。アニオン界面活性剤の具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等を挙げることができる。カチオン界面活性剤の具体例として、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。トリフルオロスルホニルイミド塩、トリフルオロ酢酸塩、トリフルオロ硫酸塩等のような、非極性分散媒に可溶なイオン性添加剤を添加してもよい。

本発明の電気泳動分散液にあっては、多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子に加えて、更に必要に応じて、色及び帯電極性が異なる少なくとも１種の粒子を分散（懸濁）させてもよい。

本発明の画像表示装置には、その他、例えば、金属反射板、光拡散板や光拡散層、反射防止層等を配置、配設してもよい。また、画像表示装置は、駆動回路、演算回路、内部メモリ、電源等を備えている。尚、本発明の画像表示装置は、液晶表示装置のように配向膜や偏光板等が不要であるし、構造が単純であり、温度変化に対しても安定であり、低温から高温まで使用可能である。加えて、大面積の画像表示装置を安価に提供することができるし、視野角がなく、高反射率、反射型であるが故に、明るい場所でも画像を視認し易く、低消費電力である。

本発明の画像表示装置は、所謂デスクトップ型のパーソナルコンピュータ、ノートブック型のパーソナルコンピュータ、モバイル型のパーソナルコンピュータ、ＰＤＡ（パーソナル・デジタル・アシスト）、携帯電話、ゲーム機、電子ブック、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板等の掲示板、コピー機、プリンター用紙代替のリライタブルペーパー、電卓、家電製品の表示部、ポイントカード等のカード表示部、電子広告、電子ＰＯＰ等の各種画像表示装置に適用することができる。あるいは又、電気泳動表示デバイス、トナーディスプレイ、磁気表示装置等に適用することができる。

実施例１

実施例１は、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示用微粒子、本発明の画像表示用微粒子の製造方法、本発明の第１の態様～第４の態様に係る電気泳動分散液、並びに、本発明の第１の態様～第４の態様に係る画像表示装置に関する。実施例１の画像表示装置の模式的な一部断面図を図１の（Ａ）及び（Ｃ）に示し、電極等の模式的な平面図を 図１の（Ｂ）に示す。尚、図１の（Ａ）及び（Ｃ）は、図１の（Ｂ）の矢印Ａ－Ａに沿った模式的な一部断面図である。

実施例１の画像表示装置１０は、対向する２枚の基板２０，３０間に封止された電気泳動分散液５０を有する画像表示装置である。具体的には、第２基板３０、並びに、第１電極２１及び第２電極３１が設けられた第１基板２０とが、封止部材４０を介して所定の間隔で対向して配置されている。尚、画像観察者に対応する側の基板は第２基板３０である。第１電極２１及び第２電極３１上には絶縁層２２が形成されている。第１電極２１及び第２電極３１は、所謂櫛形電極を構成する。そして、対向する２枚の基板２０，３０の間に、具体的には、第１基板２０、第２基板３０及び封止部材４０により仕切られた画素（表示セル）に、電気泳動分散液（電気泳動粒子分散液）５０が封入されている。ここで、電気泳動分散液５０は、少なくとも、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１と、画像表示用微粒子を分散（懸濁）させた分散液（電気泳動粒子分散媒）５２から構成されている。画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１は、窒素ＢＥＴ法による比表

面積の値が１００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成り、また、ケイ素の含有率が１質量％以下、ＢＪＨ法及びＭＰ法による細孔の容積が０．２cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る。あるいは又、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る。尚、１０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積の合計の占める割合は、５０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積に対して０．１以上である。あるいは又、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、具体的には１０８０m^2／グラム、平均粒径が１×１０$^{-8}$ｍ以上、２×１０$^{-4}$ｍ以下、具体的には０．５μｍである多孔質炭素材料から成る。あるいは又、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１は、ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下、具体的には、－５８．２０ミリボルト（移動度：０．１５８２×１０$^{-4}$$cm^2$／Ｖ・秒）である多孔質炭素材料から成る。ここで、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１の平均ゼータ電位及び平均粒径は、大塚電子株式会社製ＥＬＳＺ－２を用いて求めることができる。

尚、実施例１において、画像表示用微粒子は、植物由来の材料を原料としており、具体的には、ケイ素（Ｓｉ）の含有率が５質量％以上である植物由来の材料を原料としている。また、画像表示用微粒子には表面改質処理が施されている。表面改質処理は、具体的には、硝酸処理により表面にカルボキシ基を生成させる化学処理である。そして、硝酸処理により表面にカルボキシ基を生成させるが故に、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１は、分散剤とより一層、結合し易くなり、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１の分散性の向上を図ることができる結果、長期保存時あるいは使用時の電気泳動分散液中における画像表示用微粒子の凝集の発生を減少させることができ、画像表示装置の信頼性の向上、表示応答性の向上を図ることができる。

第１基板２０及び第２基板３０は、厚さ０．７ｍｍのソーダガラスから成る。

第１電極２１及び第２電極３１は、インジウムースズ複合酸化物（ＩＴＯ）から構成された透明電極から成り、スパッタリング法といったＰＶＤ法とリフトオフ法との組合せに基づき形成されている。更には、絶縁層２２は、無色透明な絶縁性樹脂、具体的には、アクリル樹脂から構成されている。画素（表示セル）は、櫛形電極が占める領域から構成されている。１本の櫛形電極の幅を１０μｍ、櫛形電極と櫛形電極との間のギャップを１０μｍ、第１基板２０と第２基板３０の間の間隔を１０μｍとした。

実施例１にあっては、分散液（電気泳動粒子分散媒）５２として、イソパラフィン系溶剤（エクソンモービル有限会社社製のアイソパーＧ）を用いた。

また、多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子（電気泳動粒子）５１を、植物由来の材料を５００°Ｃ乃至１４００°Ｃにて炭素化して多孔質炭素材料（多孔質炭素材料前駆体あるいは炭素質物質）を得る。そして、その後、この多孔質炭素材料前駆体あるいは炭素質物質を酸又はアルカリ（実施例１にあっては酸）で処理する。ここで、酸での処理によって、炭素化後の植物由来の材料中のケイ素成分を除去する。尚、植物由来の材料におけるケイ素（Ｓｉ）の含有率は５質量％以上である。

具体的には、実施例１にあっては、画像表示用微粒子の原料である植物由来の材料を米（稲）の籾殻とした。そして、実施例１における画像表示用微粒子は、原料としての籾殻を炭素化して炭素質物質（多孔質炭素材料前駆体）に変換し、次いで、酸処理及び硝酸処理を施すことで得られる。尚、実施例１あるいは後述する実施例２にあっては、酸処理後、水蒸気賦活処理及び硝酸処理を施した。

実施例１の画像表示用微粒子の製造においては、先ず、粉砕した籾殻（鹿児島県産、イセヒカリの籾殻）に対して、不活性ガス中で加熱処理（予備炭素化処理）を施す。具体的には、籾殻を、窒素気流中において５００°Ｃ、５時間、加熱することにより炭化させ、炭化物（多孔質炭素材料前駆体）を得た。次に、この多孔質炭素材料前駆体を４６容積％のフッ化水素酸水溶液に一晩浸漬することで酸処理を行った後、水及びエチルアルコールを用いてｐＨ７になるまで洗浄し乾燥させた。そして、粉砕後、この炭化物の１０グラムをアルミナ製の坩堝に入れ

、窒素気流中（１０リットル／分）において5°Ｃ／分の昇温速度で９００°Ｃまで昇温させた。そして、９００°Ｃで3時間、水蒸気賦活を施した後、室温まで冷却した。最後に乾燥させることにより、実施例１における画像表示用微粒子（『実施例１Ａの画像表示用微粒子』と呼ぶ）を得ることができた。

そして、硝酸処理を行う。具体的には、３０ミリリットルの濃硝酸に実施例１Ａの画像表示用微粒子１．５グラムを加え、スタラーで3日間、攪拌した。その後、３００ミリリットルの水に、画像表示用微粒子が加えられた画像表示用微粒子／濃硝酸溶液を徐々に加え、攪拌した。そして、遠心分離機を用いて、この溶液から画像表示用微粒子を遠心分離した。次いで、残留硝酸を除去するため、水を加えて分散させ、遠心分離するといった作業を１０回繰り返した。更に、アセトンを加えて画像表示用微粒子を分散させ、遠心分離するといった操作を3回繰り返した後、５０°Ｃの真空オーブンで一晩乾燥させた。

そして、このように硝酸処理を行った画像表示用微粒子（実施例１の画像表示用微粒子）の０．１グラムに、１質量％の分散剤（日本ルーブリゾール株式会社製：ソルスパース１７０００）を含むアイソパーＧ液を９．９グラム加え、ビーズミルを用いて分散させ、黒色の電気泳動分散液を得た。尚、画像表示用微粒子（電気泳動粒子）は負（マイナス）に帯電している。

実施例１の画像表示用微粒子について、比表面積、細孔容積、ＭＰ法による細孔の容積測定結果、及び、ＢＪＨ法による細孔の容積を測定したところ、以下の表１に示す結果が得られた。尚、表１中、「比表面積」及び「全細孔容積」は、窒素ＢＥＴ法による比表面積及び全細孔容積の値を指し、単位はm^2／グラム及びcm^3／グラムである。また、「ＭＰ法」、「ＢＪＨ法」は、ＭＰ法による細孔の容積測定結果、ＢＪＨ法による細孔の容積測定結果を示し、単位はcm^3／グラムである。窒素ＢＥＴ法による測定にあっては、また、非局在化密度汎関数法（ＮＬＤＦＴ法）に基づく測定にあっては、前処理として、窒素ガスの流量を５リットル／分として、４００°Ｃ１時間、乾燥させ、画像表示用微粒子表面の修飾分子を取り外した。更には、実施例１、実施例１Ａ、後述する実施例１Ｂ、比較例１Ａ、比較例１Ｂの画像表示用微粒子について、ＢＪＨ法及びＭＰ法に基

づきメソ細孔及びマイクロ細孔の細孔径の分布を測定した結果を、図４の（A）、（B）、図５の（ A）、（B）、図６の（A）、（B）に示す。尚、図４の（A）並びに（B）は、それぞれ、実施例１、並びに、実施例１Ｂ及び比較例１Ｂの画像表示用微粒子におけるＢＪＨ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。また、図５の（A）並びに（B）は、それぞれ、実施例１Ａ及び比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＢＪＨ法に基づく細孔径分布、並びに、実施例１の画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。更には、図６の（A）並びに（B）は、それぞれ、実施例１Ｂ及び比較例１Ｂの画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布、並びに、実施例１及び比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＭＰ法に基づく細孔径分布を表すグラフである。また、図７の（A）に、実施例１における多孔質炭素材料の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフを示し、実施例１の画像表示用微粒子における赤外スペクトルの分析結果を図８のグラフに示す。

［表１］

	比表面積	全細孔容積	ＭＰ法	ＢＪＨ法
実施例１	１０２０	０．９６	０．４２	０．５９
実施例１Ａ	１３０４	１．２３	０．５８	０．７９
実施例１Ｂ	１１５８	１．０７	０．４９	０．６７
比較例１Ａ	１１７	１．２１	０．００	１．２０
比較例１Ｂ	１２５	１．０１	０．００	１．１１
実施例３	７４９	０．６３	０．４７	０．３４
比較例３	１９０	１．１０	０．００	１．２５
実施例４	７８９	１．０４	０．３５	０．７８
比較例４	１７５	１．００	０．００	１．３８

尚、比表面積及び細孔容積を求めるための測定機器として、ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉ（日本ベル株式会社製）を用い、窒素吸脱着試験を行った。測定条件として、測定平衡相対圧（p/p_0）を０．０１～０．９９とした。そして、ＢＥ

ＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアに基づき、比表面積及び細孔容積を算出した。また、メソ細孔及びマイクロ細孔の細孔径分布は、上述した測定機器を用いた窒素吸脱着試験を行い、ＢＥＬＳＯＲＰ解析ソフトウェアによりＢＪＨ法及びＭＰ法に基づき算出した。更には、非局在化密度汎関数法（ＮＬＤＦＴ法）に基づく測定にあっては、日本ベル株式会社製自動比表面積／細孔分布測定装置「ＢＥＬＳＯＲＰ－ＭＡＸ」を使用し、

解析前提条件　　：なし

細孔形状前提条件：シリンダー型

スムージング回数：１０回とした。

図７の（Ａ）から、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、実施例１の多孔質炭素材料は、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有していることが判る。以下の表２に、各種実施例及び比較例における非局在化密度汎関数法によって求められた全細孔容積（単位：cm^3／グラム）、及び、５０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積に対する１０ｎｍ以下の範囲内に細孔径を有する細孔の容積の合計の占める割合（細孔容積割合）を示す。

［表２］

	全細孔容積	細孔容積割合
実施例１	１．２６９	０．７０９
実施例１Ａ	１．６５７	０．７９４
実施例１Ｂ	１．４３９	０．５７２
比較例１Ａ	１．１０８	０．１９０×10^{-5}
比較例１Ｂ	１．１２０	０．６００×10^{-4}
実施例３	１．４３８	０．７０９
比較例３	１．４５３	０．６５０×10^{-3}
実施例４	１．７４７	０．７７９
比較例４	１．２９６	０．１２２×10^{-3}

実施例１の画像表示用微粒子について元素分析を行った。尚、元素分析の測定

機器としてエネルギー分散型X線分析装置（日本電子株式会社製のＪＥＤ－２２００Ｆ）を用い、エネルギー分散法（ＥＤＳ）により各元素を定量した後、含有率を質量比（質量%）として算出した。測定条件を、走査電圧１５ｋＶ、照射電流１３μＡとした。酸処理及び硝酸処理を行った実施例１の画像表示用微粒子においては、ケイ素（Ｓｉ）、酸素（Ｏ）、カリウム（Ｋ）、カルシウム（Ｃａ）及びナトリウム（Ｎａ）の含有率が減少していた。中でも、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）の含有率が、著しく減少し、１質量%以下となっていた。そして、籾殻を原料として５００°Ｃ～１４００°Ｃにて炭素化した後、酸での処理を行うことにより製造された画像表示用微粒子にあっては、ケイ素（Ｓｉ）の含有率が１質量%以下、マグネシウム（Ｍｇ）の含有率が０．０１質量%以上、３質量%以下、カリウム（Ｋ）の含有率が０．０１質量%以上、３質量%以下、カルシウム（Ｃａ）の含有率が０．０５質量%以上、３質量%以下となることが確認された。また、リン（Ｐ）の含有率が０．０１質量%以上、３質量%以下、硫黄（Ｓ）の含有率が０．０１質量%以上、３質量%以下となることも確認された。尚、その他の元素として、炭素（Ｃ）が最も多く、その他の元素の内の９０%以上が炭素（Ｃ）であった。ここで、ケイ素はアモルファスシリカ成分として籾殻に含まれており、原料である籾殻中のケイ素の含有率は、９．４質量%であった。

実施例１の画像表示用微粒子は、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）の含有率が著しく減少していたことから、二酸化ケイ素が炭素質物質（多孔質炭素材料前駆体）に多く含まれていたことが示唆された。そして、多孔質炭素材料前駆体を酸で処理することにより、含まれる二酸化ケイ素といったケイ素成分が除去され、比表面積の値の増加に寄与することが示唆された。更には、酸での処理によって、メソ細孔及びマイクロ細孔が増加することが確認された。後述する実施例においても同様である。また、フッ化水素酸水溶液の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液といったアルカリ（塩基）にて処理して得られた画像表示用微粒子においても、同様の結果が得られた。

実施例１の電気泳動分散液５０を用いた画像表示装置にあっては、画像表示部は、電気泳動分散液５０の色を反映して黒色であった（図１の（Ａ）の模式的な

一部断面図参照）。そして、第１電極２１と第２電極３１との間に１０ボルトの電圧を印加したところ、櫛形電極と櫛形電極との間のギャップの部分及び一方の電極の上方の部分が透明となり、黒色を呈する画像表示用微粒子５１が泳動したことが確認できた（図１の（Ｃ）の模式的な一部断面図参照）。また、電圧の印加を中止し、暫くすると、画像表示部は黒色となった。更に、再度電圧を印加すると櫛形電極と櫛形電極との間のギャップの部分及び一方の電極の上方の部分が透明となり、画像表示用微粒子５１の泳動は可逆的であることが確認された。

上述した多孔質炭素材料前駆体に酸処理、水蒸気賦活処理を施した材料を、画像表示用微粒子の製造のための出発物質とした。そして、ペルオキソ二硫酸ナトリウム１４２．８グラムを水３００ミリリットルに溶かし、出発物質を０．６グラム加えて、１２時間、撹拌した後、濾過し、１リットルの純水で洗浄して得られた画像表示用微粒子（実施例１Ｂの画像表示用微粒子と呼ぶ）を、濃度が０．００５質量％となるように純水で希釈し、ゼータ電位を測定した。その結果、－８６．７ミリボルトであった。尚、得られた画像表示用微粒子の平均粒径は１６４．６ｎｍであった。実施例１Ｂの画像表示用微粒子の比表面 積、全細孔容積、ＭＰ法による細孔の容積測定結果、ＢＪＨ法による細孔の容積測定結果を、表１に示す。また、図７の（Ｂ）に、実施例１Ｂにおける多孔質炭素材料の非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフを示す。

市販の汎用カーボンブラック（三菱化学株式会社製：＃２０）を比較例１Ａとして、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフを図１３の（Ａ）に示す。また、比較例１Ａの材料を出発物質として、実施例１Ｂと同様の操作を行うことで、比較例１Ｂの画像表示用微粒子を得た。比較例１Ｂにおいて、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果のグラフを図１３の（Ｂ）に示す。比較例１Ａ、比較例１Ｂの比表面積等の測定結果を表１に示す。更には、実施例１Ｂと同様の方法で、比較例１Ｂのゼータ電位を測定した結果、＋０．７１ミリボルトであった。

実施例２

実施例２は、実施例１の変形である。実施例２の画像表示装置の模式的な一部断面図を図２の（Ａ）及び（Ｂ）に示す。

実施例２の縦電界セル・タイプの画像表示装置５１０は、対向する２枚の基板５２０，５３０間に封止された電気泳動分散液５０を有する画像表示装置である。具体的には、第１電極５２１が設けられた第１基板５２０、及び、第２電極５３１が設けられた第２基板５３０とが、隔壁５４１を介して所定の間隔で対向して配置されている。尚、画像観察者に対応する側の基板は第２基板５３０である。第１電極５２１上には第１絶縁層５２２が形成され、第２電極５３１上には第２絶縁層５３２が形成されている。そして、対向する２枚の基板５２０，５３０の間に、具体的には、第１基板５２０、第２基板５３０及び隔壁５４１により仕切られた画素（表示セル）に、電気泳動分散液５０が封入されている。尚、参照番号５４０は封止部材を示す。第２電極５３１は、複数の画素（表示セル）に対して共通に設けられた共通電極である。一方、第１電極５２１は、各画素（表示セル）毎に設けられた電極であり、第１基板５２１に設けられた図示しないスイッチングデバイス（具体的には、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ））によって第１電極５２１への電圧の印加が制御される。薄膜トランジスタのオン／オフ制御は図示しない駆動回路に基づいて行われ、駆動回路から、行毎に選択信号が印加され、各列に制御信号出力が印加される。このような駆動を画素単位で行うことにより、多数の画素によって任意の画像や文字を表示することができる。ここで、電気泳動分散液５０は、実施例１にて説明した電気泳動分散液５０から構成されている。尚、画像表示用微粒子について、比表面積及び細孔容積を測定したところ、表３に示す結果が得られた。

第１基板５２０及び第２基板５３０は、厚さ０．７mmのソーダガラスから成る。また、第２電極５３１は、インジウムースズ複合酸化物（ＩＴＯ）から構成された透明電極から成り、第１電極５２１は、インジウムースズ複合酸化物（ＩＴＯ）から成り、スパッタリング法や真空蒸着法といったＰＶＤ法とリフトオフ法との組合せに基づき形成されている。更には、第１絶縁層５２２、第２絶縁層５３２は、無色透明な絶縁性樹脂、具体的には、アクリル樹脂から構成されてい

る。画素（表示セル）は、感光性樹脂から成る隔壁５４１で区切られており、隔壁５４１は、フォトリソグラフィー法によって第１基板５２０上に形成されており、隔壁５４１の頂面は、接着剤（図示せず）によって第２基板５３０に接着されている。隔壁５４１の高さを５０μｍとした。画素（表示セル）への電気泳動分散液の充填は、例えば、インクジェット方式によって行う。

例えば、第２電極５３１を接地し、第１電極５２１に電圧を印加していないときの状態を図２の（Ａ）に示す。また、第１電極５２１に適切な電圧を印加したとき、１つの画素内において、電気泳動分散液中の画像表示用微粒子５１が泳動し、第１電極５２１に向かって集まり、あるいは、第２電極５３１に向かって集まる状態を図２の（Ｂ）に示す。尚 、図２の（Ｂ）において、左側２つの画素（表示セル）における第１電極５２１への印加電圧の極性と、右側２つの画素（表示セル）における第１電極５２１への印加電圧の極性とは、逆の極性である。これによって、左側２つの画素（表示セル）にあっては、主に、分散液５２の色が視認される。一方、右側２つの画素（表示セル）にあっては、画像表示用微粒子５１の色である黒色が視認される。

以上の点を除き、実施例２の画像表示装置は、実施例１にて説明した画像表示装置と同様の構成とすることができるので詳細な説明は省略する。

試験のために、実施例１の電気泳動分散液を等量のアイソパーＧ液で希釈した電気泳動分散液を用い、第１基板と第２基板の間隔が５０μｍ、電極、全体の面積が１．０ｃｍ^{2}の画像表示装置において、電極５２１，５３１に１Ｈｚ、±１００ボルトの三角波の電圧を印加したところ、図９の（Ａ）に示すような電圧－電流曲線が得られた。尚、図９の（Ａ）、あるいは又、後述する図９の（Ｂ）、図１０における横軸は第１電極への印加電圧（単位：ボルト）であり、第２電極は接地されている。また、縦軸は第１電極と第２電極との間に流れる電流（単位：×１０$^{-6}$アンペア）である。この測定を１０回、繰り返したが同じ結果が得られた。この結果は、画像表示用微粒子５１が電極に向かって泳動していること、しかも、泳動は可逆的であることを示している。

比較例２Ａとして、市販の酸化カーボンブラック（三菱化学株式会社製：ＭＡ

２２０）の０．１グラムに、１質量％の分散剤（ソルスパース１７０００）を含むアイソパーG液を９．９グラム加え、ビーズミルを用いて分散させ、黒色の電気泳動分散液を得た。この電気泳動分散液を用い、実施例２と同様の画像表示装置において、電極５２１，５３１に１Ｈｚ、±８０ボルトの三角波の電圧を印加したところ、図９の（B）に示すような電圧－電流曲線が得られた。この測定を１０回、繰り返したところ、測定毎に異なる電圧－電流曲線が得られ、ついには、酸化カーボンブラックの凝集に起因した電極間の短絡が発生した。このような現象は、実施例２における画像表示用微粒子５１と比較して、酸化カーボンブラックにおけるＢＪＨ法及びＭＰ法による細孔の容積の値の相違、酸化カーボンブラックの表面状態の相違に起因していると考えられる。

また、比較例２Ｂとして、比較例１Ａとして使用した市販の汎用カーボンブラック（三菱化学株式会社製：＃２０）に対して、実施例１と同様に硝酸処理を行い、このカーボンブラックの０．１グラムに、１質量％の分散剤（ソルスパース１７０００）を含むアイソパーG液を９．９グラム加え、ビーズミルを用いて分散させ、黒色の電気泳動分散液を得た。この電気泳動分散液を用い、実施例２と同様の画像表示装置において、電極５２１，５３１に１Ｈｚ、±８０ボルトの三角波の電圧を印加したところ、図１０に示すような電圧－電流曲線が得られた。即ち、電圧－電流曲線はほぼ図１０のＹ軸と重なっており、１回目の測定で短絡が生じてしまった。このことは、比較例２Ｂにおいては、カーボンブラックの分散性が不良であるか、又は、１回の電気泳動でカーボンブラックが凝集してしまったことを示している。また、比較例２Ｂにて得られた黒色の電気泳動分散液を用いて実施例１にて説明した画像表示装置を作製し、第１電極５２１と第２電極５３１との間に１０ボルトの電圧を印加したところ、櫛形電極と櫛形電極との間のギャップの部分が透明とはならなかった。

［表３］

	比表面積	平均粒径
実施例２	１０１２	０．５μｍ
比較例２Ａ	７４	５５ｎｍ

比較例２Ｂ　　１１５　　５０ｎｍ

尚、実施例２の画像表示装置を、横電界タイプとすることもできる。このような実施例２の画像表示装置の変形例５１０Ａの模式的な一部断面図を図３の（Ａ）及び（Ｂ）に示す。

この実施例２の画像表示装置の変形例５１０Ａにあっては、第２基板５３０、並びに、第１電極５２１及び第２電極５３１が設けられた第１基板５２０とが、隔壁５４１を介して所定の間隔で対向して配置されている。第１基板５２０上に、第２電極５３１、第２絶縁層５３２、第１電極５２１、第１絶縁層５２２が、順次、形成されている。尚、図示しないが、第１基板５２０上に、第１電極５２１、第１絶縁層５２２、第２電極５３１、第２絶縁層５３２が、順次、形成された構成としてもよい。そして、対向する２枚の基板５２０，５３０の間に、具体的には、第１基板５２０、第２基板５３０及び隔壁５４１により仕切られた画素（表示セル）に、電気泳動分散液５０が封入されている。

例えば、第２電極５３１を接地し、第１電極５２１に電圧を印加していないときの状態を図３の（Ａ）に示す。また、第１電極５２１に適切な電圧を印加したとき、１つの画素内において、電気泳動分散液中の画像表示用微粒子５１が泳動し、第１電極５２１に向かって集まり、あるいは、第２電極５３１に向かって集まる状態を図３の（Ｂ）に示す。尚、図３の（Ｂ）において、左側２つの画素（表示セル）における第１電極５２１への印加電圧の極性と、右側２つの画素（表示セル）における第１電極５２１への印加電圧の極性とは、逆の極性である。これによって、左側２つの画素（表示セル）と右側２つの画素（表示セル）とにおける画像表示用微粒子５１の配列パターンが異なり、画像として認識することができる。尚、この例にあっては、分散液５２の色は透明である。

あるいは又、電気泳動分散液をマイクロカプセルに閉じ込める構造を採用してもよい。係る構造、それ自体は周知であるので説明は省略する。

実施例３

実施例３にあっては、正電荷を有する画像表示用微粒子を製造した。具体的には、実施例１において説明した多孔質炭素材料前駆体に酸処理、水蒸気賦活処理を施した材料を、画像表示用微粒子の製造のための出発物質とした。そして、この出発物質０．３グラムをケイ酸ナトリウム１％溶液１００グラムに加え、超音波処理を３０分間施した。そして、得られた混合物を温度９０°Ｃ乃至９５°Ｃまで加熱し、２時間かけて、０．２２モル／リットルの硫酸１５ミリリットルを加えた。その後、４モルの硫酸４ミリリットルを加えて１時間、撹拌した後、遠心分離を行い、水：エタノール＝１：１０を用いた分散及び遠心分離を２度行った。そして、得られた固形物に、水：エタノール＝１：１０溶液３００ミリリットルを加え、Ｎ－［３－（トリメトキシシリル）プロピル］－Ｎ’－（４－ビニルベンジル）エチレンジアミン塩酸塩４グラムを加えて、７分間、撹拌した。その後、溶液の遠心分離を行い、得られた固形物にエタノールを加えて分散させ、再び遠心分離を行うという作業を２度繰り返した。続いて、固形物を減圧下で室温２４時間、７０°Ｃで２時間、乾燥させた。こうして得られた材料を３００ミリリットルの酢酸エチルに溶解し、メタクリル酸２－エチルヘキシル４グラムを加えて、５０°Ｃまで加熱し、１時間、撹拌した。その後、ＡＩＢＮ［２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）］を０．１グラム加えて、６５°Ｃまで加熱し、７時間撹拌した。そして、得られた溶液の遠心分離を行い、酢酸エチルを用いた分散及び遠心分離を２度繰り返し、固形物を減圧下で室温、２４時間、７０°Ｃで２時間、乾燥させ、実施例３の画像表示用微粒子を得た。比較例１Ａとして使用した市販の汎用カーボンブラック（三菱化学株式会社製：＃２０）を出発物質として、実施例３と同様の工程を経て得られた画像表示用微粒子を比較例３とした。

実施例３、比較例３の画像表示用微粒子の比表面積、全細孔容積、ＭＰ法による細孔の容積測定結果、ＢＪＨ法による細孔の容積測定結果を表１に示す。また、非局在化密度汎 関数法によって求められた細孔径分布の測定結果を図１１の（Ａ）に示し、ＴＧ－ＤＴＡ曲線を図１２の（Ａ）に示す。尚、比較例３及び後述する比較例４の画像表示用微粒子における非局在化密度汎関数法によって求め

られた細孔径分布の測定結果を図１４の（A）及び（B）に示し、更には、比較例３及び後述する比較例４の画像表示用微粒子におけるＴＧ－ＤＴＡ曲線を、それぞれ、図１５の（A）及び（B）に示し、参考までに、実施例１における酸処理及び水蒸気賦活処理を行った画像表示用微粒子（硝酸処理は施していない）、及び、比較例１Ａの画像表示用微粒子におけるＴＧ－ＤＴＡ曲線を、それぞれ、図１６の（A）及び（B）に示す。

大気雰囲気下でＴＧ－ＤＴＡ曲線を求め、ＴＧ－ＤＴＡ曲線における各質量減少率を以下のとおりとするとき、多孔質炭素材料等に対する有機分子修飾率を以下の式から求めた。実施例３の画像表示用微粒子における有機分子修飾率は３２．０％であり、比較例３は６．２％であった。

有機分子修飾率＝MR_{21}／MR_{22}－MR_{11}／MR_{12}

MR_{21}：表面改質処理後の試料での１００°Ｃから４７０°Ｃまでにおける質量減少率）

MR_{22}：表面改質処理後の試料での４７０°Ｃから８００°Ｃまでにおける質量減少率

MR_{11}：表面改質処理前の試料での１００°Ｃから４７０°Ｃまでにおける質量減少率

MR_{12}：表面改質処理前の試料での４７０°Ｃから８００°Ｃまでにおける質量減少率

ソルスパース１７０００が２５質量％、実施例３の画像表示用微粒子が２質量％となるようにアイソパーＧ液を調製し、ホモジナイザーで２時間撹拌した後、遠心分離を行い、上澄み液（電気泳動分散液）を回収した。そして、上澄み液を１０００分の１に希釈してゼータ電位を測定したところ、＋４７．８７ミリボルトであった。また、比較例３の画像表示用微粒子に対してゼータ電位を測定したところ、－９．２７ミリボルトであった。

実施例４

実施例４にあっては、実施例３と同じ出発物質を用いて、以下に説明する方法

で画像表示用微粒子を調製した。即ち、純水１５０ミリリットルに、出発物質０．６グラム、４－ビニルアニリン０．１５グラム、２モルのＨＣｌ０．９ミリリットルを添加し、撹拌しながら４０°Ｃまで加熱した。続いて、純水１０ミリリットルに０．０８７グラムの亜硝酸ナトリウムを溶解した溶液を加えて、１６時間、撹拌した。そして、反応が終了した溶液の遠心分離を行い、アセトンを用いた固形物の分散及び遠心分離による沈殿という作業を２度繰り返した。その後、固形物を減圧下で室温２４時間、７０°Ｃで２時間、乾燥させた。こうして得られた材料を３００ミリリットルの酢酸エチルに溶かし、メタクリル酸２－エチルヘキシル４グラムを加えて５０°Ｃまで加熱し、１時間、撹拌した。次いで、ＡＩＢＮを０．１グラム添加し、６５°Ｃまで加熱して、７時間、撹拌した。その後、得られた溶液の遠心分離を行い、酢酸エチルを用いた分散及び遠心分離を２度繰り返した。次いで、得られた固形物を減圧下で室温２４時間、７０°Ｃで２時間、乾燥させることで、実施例４の画像表示用微粒子を得た。また、比較例１Ａとして使用した市販の汎用カーボンブラック（三菱化学株式会社製：＃２０）を出発物質として、実施例４と同様の工程を経て得られた画像表示用微粒子を比較例４とした。実施例４の画像表示用微粒子における有機分子修飾率は１４．０％であり、比較例４は３．２％であった。

実施例４の画像表示用微粒子が２質量％、ソルスパース１７０００が１０質量％、トリデジルアミンが５質量％となるようにアイソパーＧ液を調製し、ホモジナイザーで４時間、撹拌し、遠心分離を行い、上澄み液（電気泳動分散液）を回収した。得られた上澄み液（電気泳動分散液）のゼータ電位を測定したところ、＋３６．２６ミリボルトであった。実施例４の画像表示用微粒子の比表面積、全細孔容積、ＭＰ法による細孔の容積測定結果、ＢＪＨ法による細孔の容積測定結果は、実施例３の画像表示用微粒子における測定結果 を同じであった。非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布の測定結果を図１１の（Ｂ）に示し、ＴＧ－ＤＴＡ曲線を図１２の（Ｂ）に示す。また、比較例４の画像表示用微粒子に対してゼータ電位を測定したところ、－５．１４ミリボルトであった。

以上、好ましい実施例に基づき本発明を説明したが、本発明はこれらの実施例

に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。実施例にあっては、画像表示用微粒子の原料として、籾殻、藁、葦あるいは茎ワカメを用いる場合について説明したが、他の植物を原料として用いてもよい。ここで、他の植物として、例えば、陸上に植生する維管束植物、シダ植物、コケ植物、藻類及び海草等を挙げることができ、これらを、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また、実施例において説明した画像表示用微粒子の構成、構造、画像表示用微粒子の製造方法、電気泳動分散液、画像表示装置の構成、構造は例示であり、適宜、変更することができる。

また、本発明における画像表示用微粒子に関して、窒素ＢＥＴ法に基づく比表面積や種々の元素の含有率等について適切な範囲を説明したが、その説明は、比表面積の値や種々の元素の含有率等が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。即ち、上記の適切な範囲は、あくまでも本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、比表面積の値等が上記の範囲から多少外れてもよい。画像表示用微粒子、電気泳動分散液、画像表示装置における画像表示用微粒子の出発物質は、植物由来の材料に限定されるものではない。

符号の説明

１０，５１０，５１０Ａ・・・画像表示装置、２０，５２１・・・第１基板、２１，５２２・・・第１電極、２２，５２２，５３２・・・絶縁層、３０，５３０・・・第２基板、３１，５３１・・・第２電極、４０，５４０・・・封止部材、５４１・・・隔壁、５０・・・電気泳動分散液（電気泳動粒子分散液）、５１・・・画像表示用微粒子（電気泳動粒子）、５２・・・分散液（電気泳動粒子分散媒）

請 求 の 範 囲

［請求項１］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子。

［請求項２］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子。

［請求項３］

植物由来の材料を原料としている請求項１又は請求項２に記載の画像表示用微粒子。

［請求項４］

表面改質処理が施されている請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の画像表示用微粒子。

［請求項５］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、平均粒径が1×10^{-8}m以上、2×10^{-4}m以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子。

［請求項６］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、画像を表示する画像表示用微粒子であって、

ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子。

［請求項７］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成り、画像を表示する画像表示用微粒子の製造方法であって、

植物由来の材料を５００°Ｃ乃至１４００°Ｃにて炭素化する画像表示用微粒子の製造方法。

［請求項８］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液中に分散され、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成り、画像を表示する画像表示用微粒子の製造方法であって、

植物由来の材料を５００°Ｃ乃至１４００°Ｃにて炭素化する画像表示用微粒子の製造方法。

［請求項９］

炭素化の後、賦活処理を施す請求項７又は請求項８に記載の画像表示用微粒子の製造方法。

［請求項１０］

画像表示用微粒子は植物由来の材料を原料としている請求項７乃至請求項９のいずれか１項に記載の画像表示用微粒子の製造方法。

［請求項１１］

対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、ＭＰ法による細孔の容積 が０．１cm^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成された電気泳動

分散液。

［請求項１２］

対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成された電気泳動分散液。

［請求項１３］

画像表示用微粒子は植物由来の材料を原料としている請求項１１又は請求項１２に記載の電気泳動分散液。

［請求項１４］

画像表示用微粒子には表面改質処理が施されている請求項１１乃至請求項１３のいずれか１項に記載の電気泳動分散液。

［請求項１５］

対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、

窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以上、平均粒径が1×10^{-8}m以上、2×10^{-4}m以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成された電気泳動分散液。

［請求項１６］

対向する２枚の基板間に封止され、画像を表示する電気泳動分散液であって、

ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボルト以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成された電気泳動分散液。

［請求項１７］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、

電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００m^2／グラム以

上、ＭＰ法による細孔の容積が０．１ｃｍ^3／グラム以上である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成されている画像表示装置。

［請求項１８］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、

電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００ｍ^2／グラム以上、非局在化密度汎関数法によって求められた細孔径分布において、１０ｎｍ以下に少なくとも１つのピークを有する多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成されている画像表示装置。

［請求項１９］

画像表示用微粒子は植物由来の材料を原料としている請求項１７又は請求項１８に記載の画像表示装置。

［請求項２０］

画像表示用微粒子には表面改質処理が施されている請求項１７乃至請求項１９のいずれかに１項に記載の画像表示装置。

［請求項２１］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、

電気泳動分散液は、窒素ＢＥＴ法による比表面積の値が１００ｍ^2／グラム以上、平均粒径が１×１０$^{-8}$ｍ以上、２×１０$^{-4}$ｍ以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成されている画像表示装置。

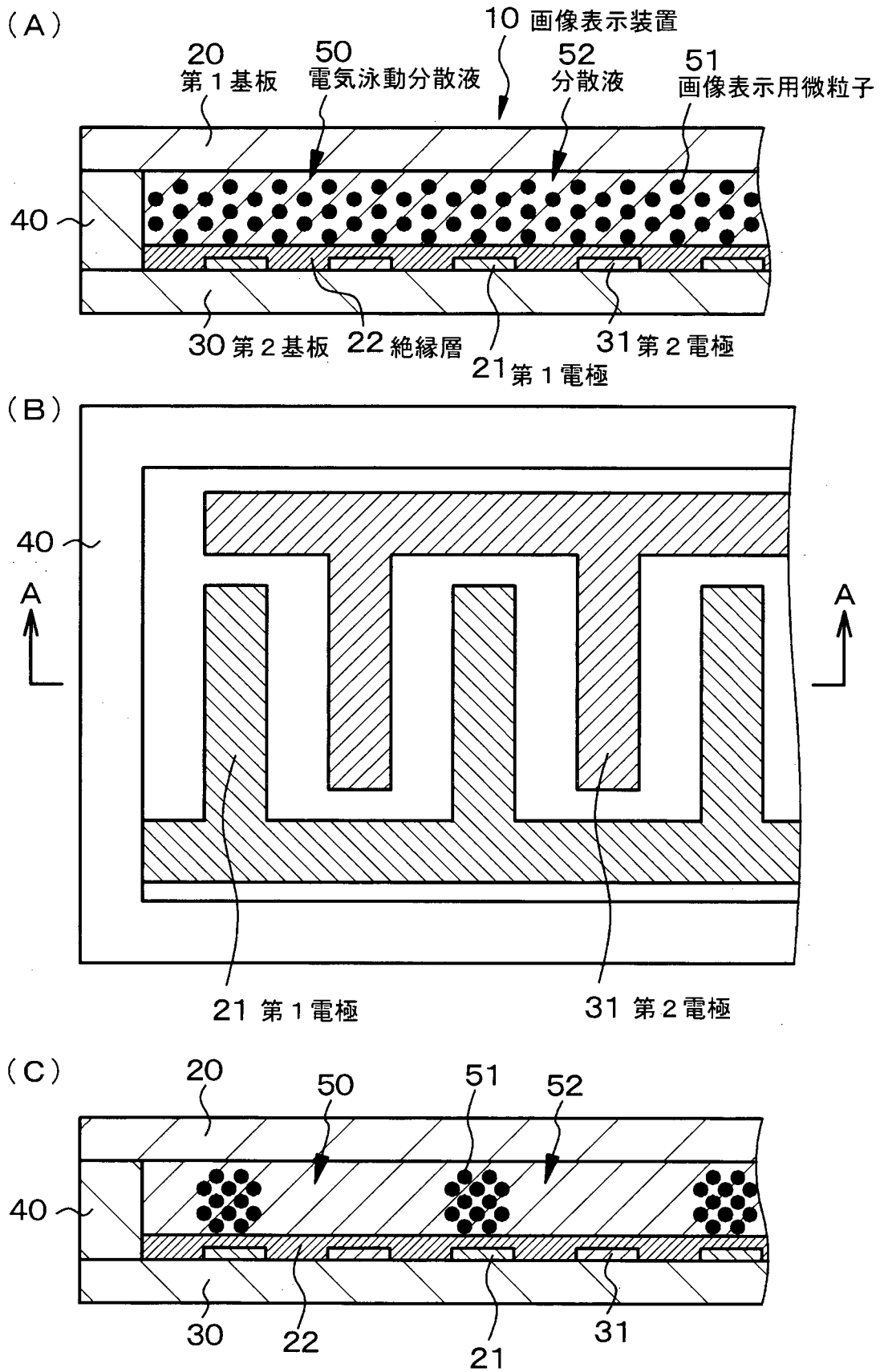
［請求項２２］

対向する２枚の基板間に封止された電気泳動分散液を有する画像表示装置であって、

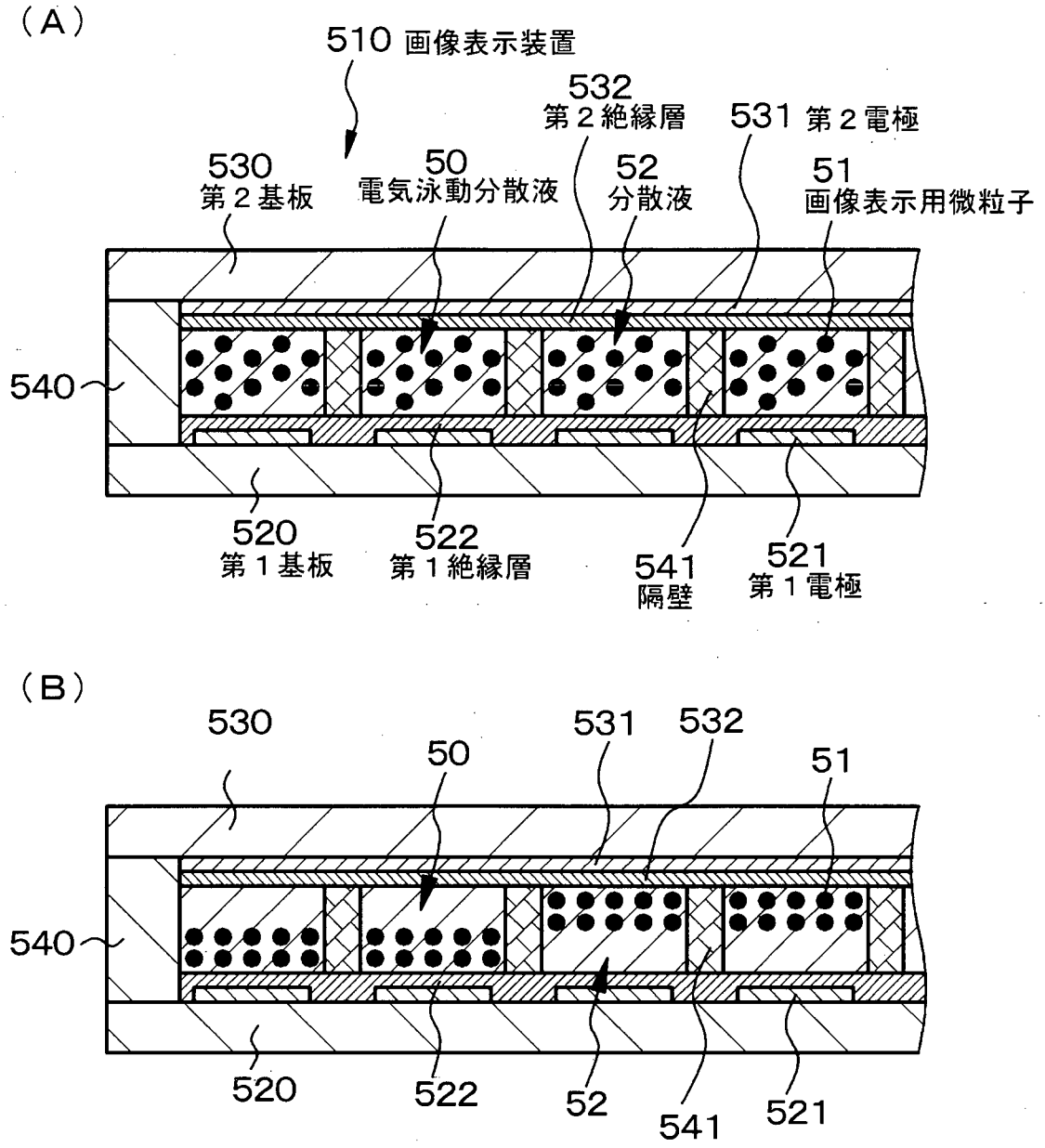
電気泳動分散液は、ゼータ電位の絶対値が１０ミリボルト以上、２００ミリボ

ルト以下である多孔質炭素材料から成る画像表示用微粒子、並びに、画像表示用微粒子を分散させた分散液から構成されている画像表示装置。

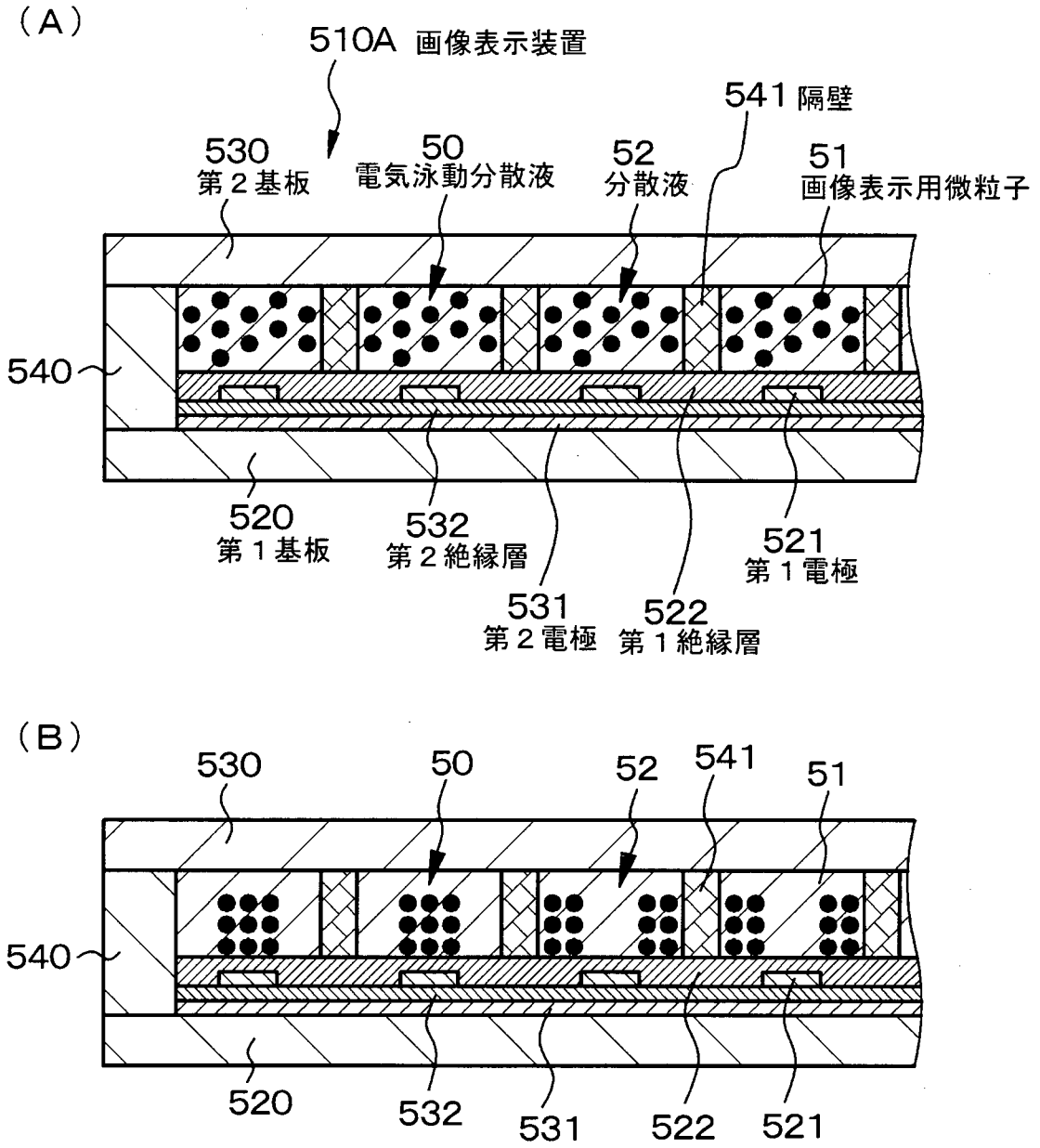
[図1]


(A)
10 画像表示装置
20
第１基板
50
電気泳動分散液
52
分散液
51
画像表示用微粒子
40
30 第２基板
22 絶縁層
21 第１電極
31 第２電極
(B)
40
A
A
21 第１電極
31 第２電極
(C)
20
50
51
52
40
30
22
21
31

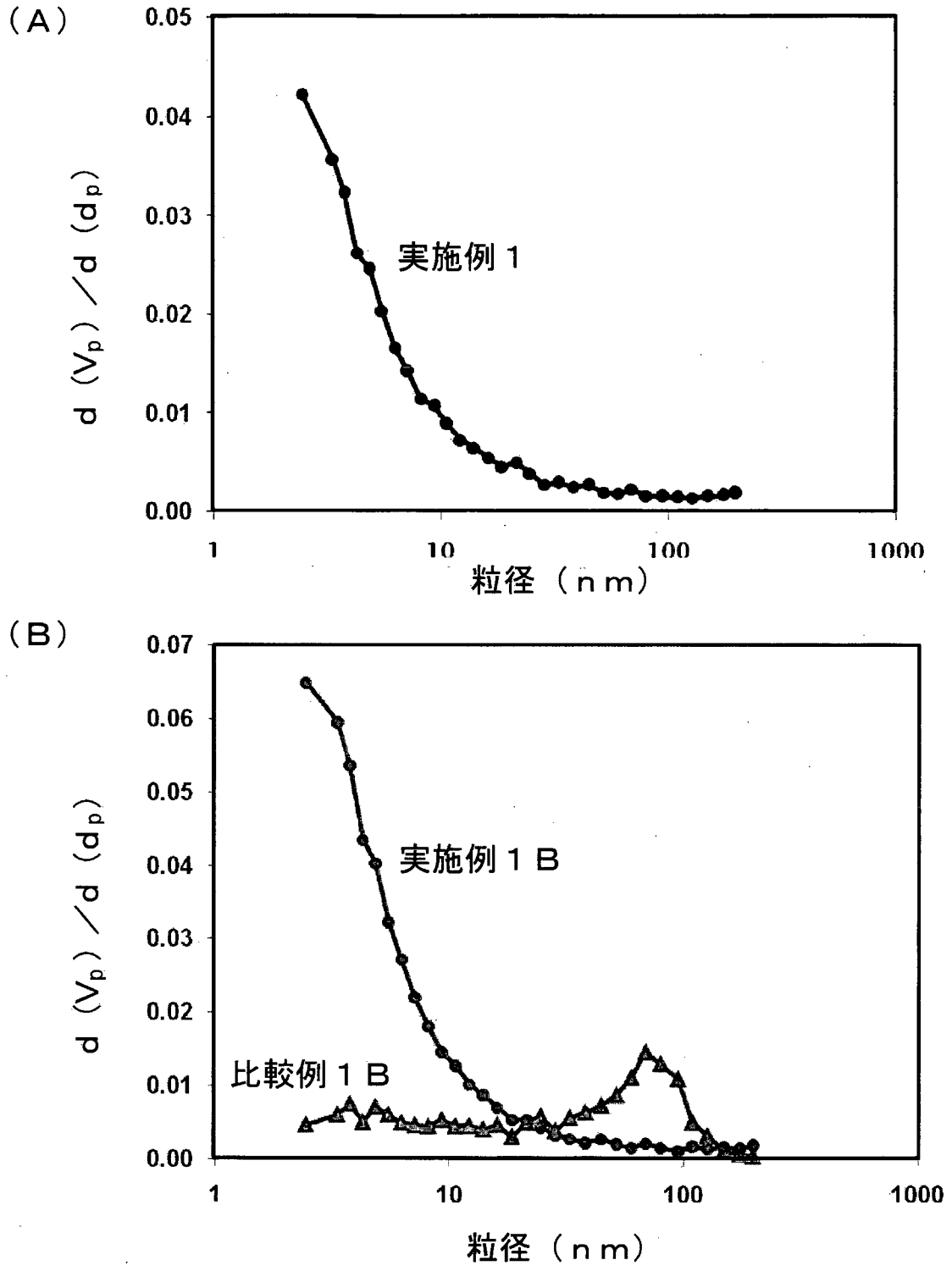
[図2]


（A）
510 画像表示装置
532
第２絶縁層
531 第２電極
530
第２基板
50
電気泳動分散液
52
分散液
51
画像表示用微粒子
540
520
第１基板
522
第１絶縁層
541
隔壁
521
第１電極
（B）
530
50
531
532
51
540
520
522
52
541
521

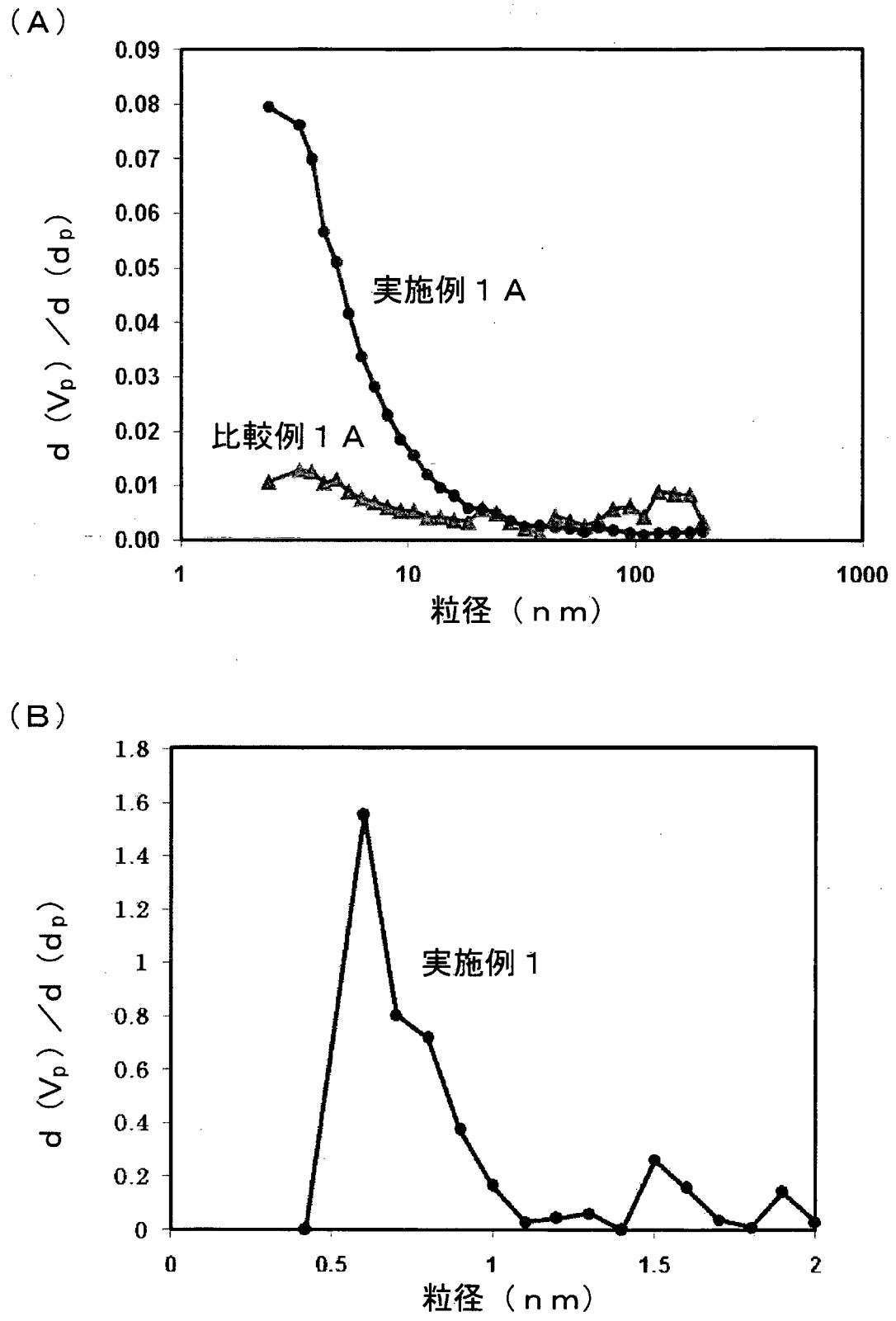
[図3]


（A）
510A 画像表示装置
541 隔壁
530
第２基板
50
電気泳動分散液
52
分散液
51
画像表示用微粒子
540
520
第１基板
532
第２絶縁層
521
第１電極
531
第２電極
522
第１絶縁層
（B）
530
50
52
541
51
540
520
532
531
522
521

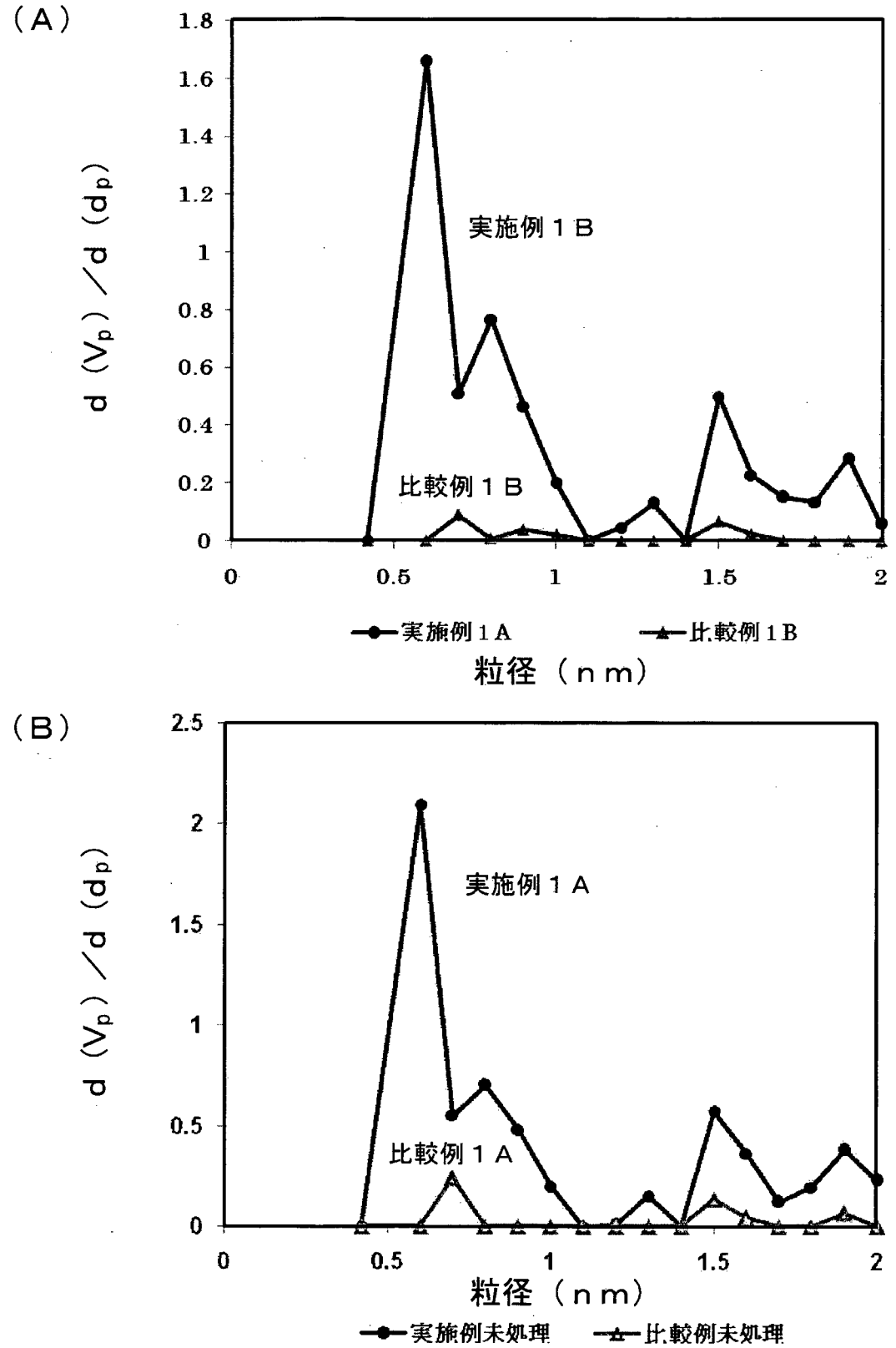
[図4]


（A）
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
d（Vp）／d（dp）
実施例１
1
10
100
1000
粒径（ｎｍ）
（B）
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
d（Vp）／d（dp）
実施例１Ｂ
比較例１Ｂ
1
10
100
1000
粒径（ｎｍ）

[図5]

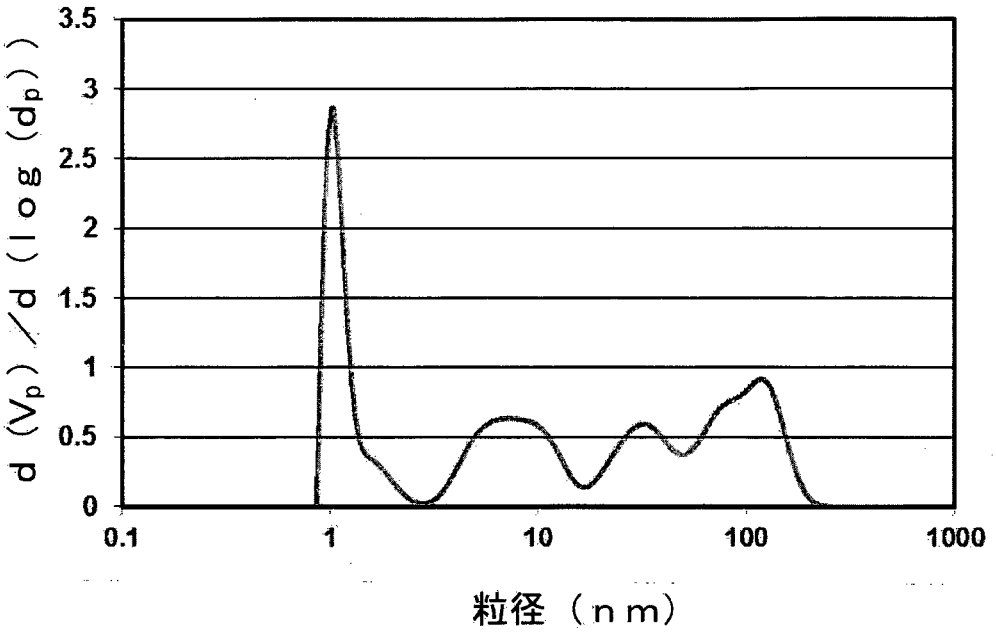

（A）
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
d（Vp）／d（dp）
実施例１Ａ
比較例１Ａ
1
10
100
1000
粒径（ｎｍ）
（B）
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
d（Vp）／d（dp）
実施例１
0
0.5
1
1.5
2
粒径（ｎｍ）

[図6]

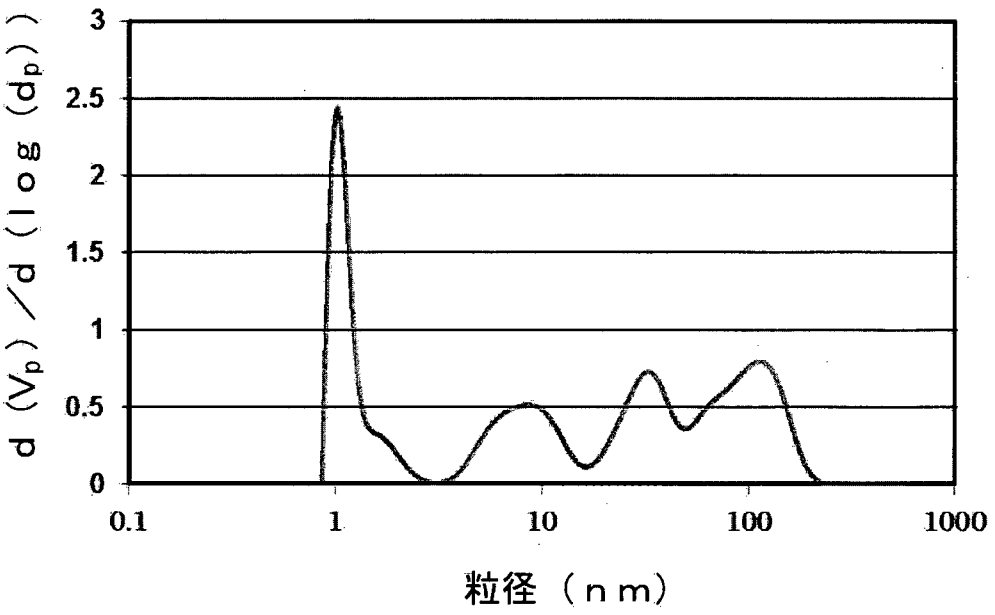

（A）
d (Vp) ／d (dp)
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
0.5
1
1.5
2
実施例１Ｂ
比較例１Ｂ
実施例１Ａ
比較例１Ｂ
粒径（ｎｍ）
（B）
d (Vp) ／d (dp)
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.5
1
1.5
2
実施例１Ａ
比較例１Ａ
粒径（ｎｍ）
実施例未処理
比較例未処理

[図7]

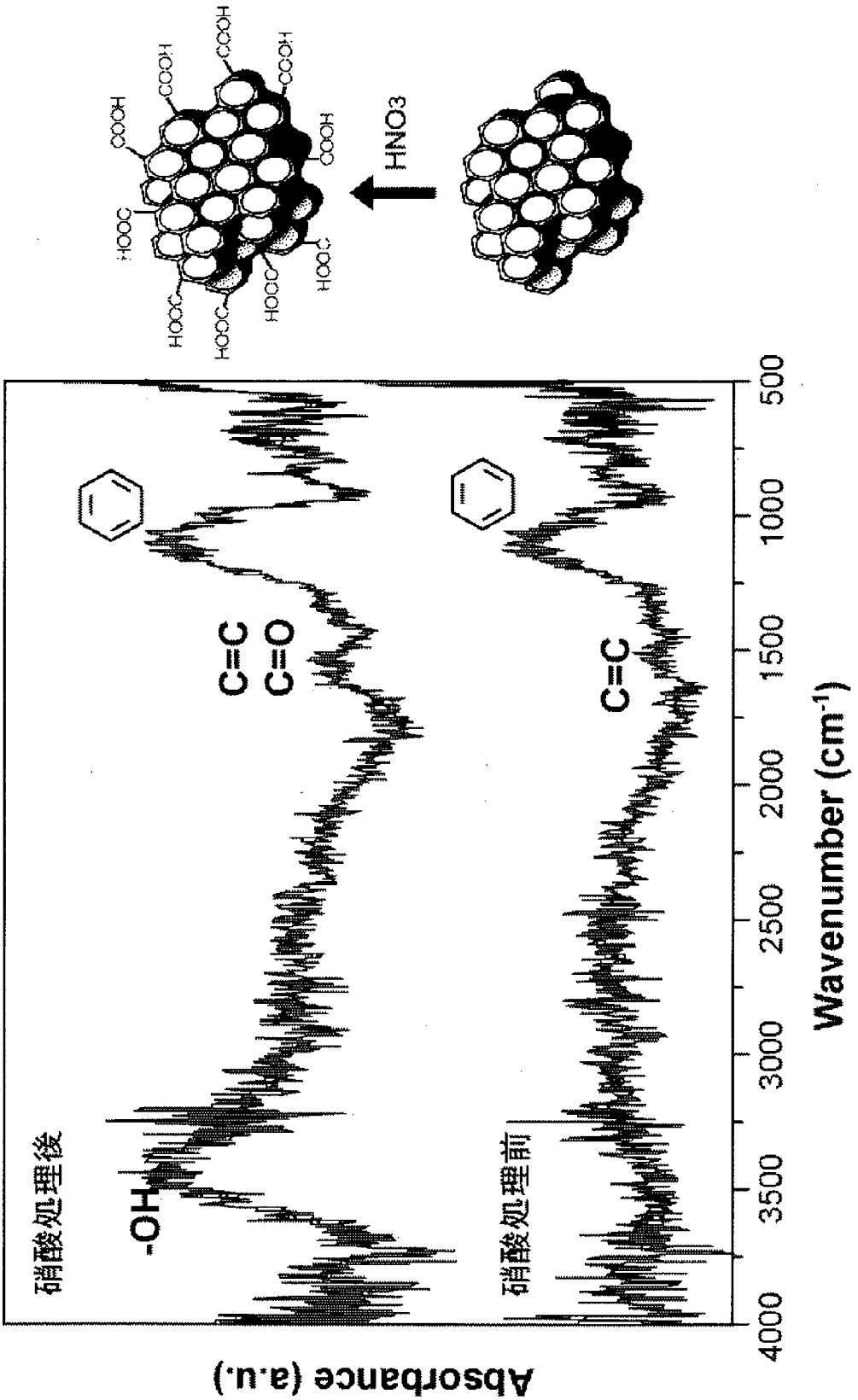
(A)


3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
d (Vp) ／d (log (dp))
0.1
1
10
100
1000
粒径（nm）

(B)

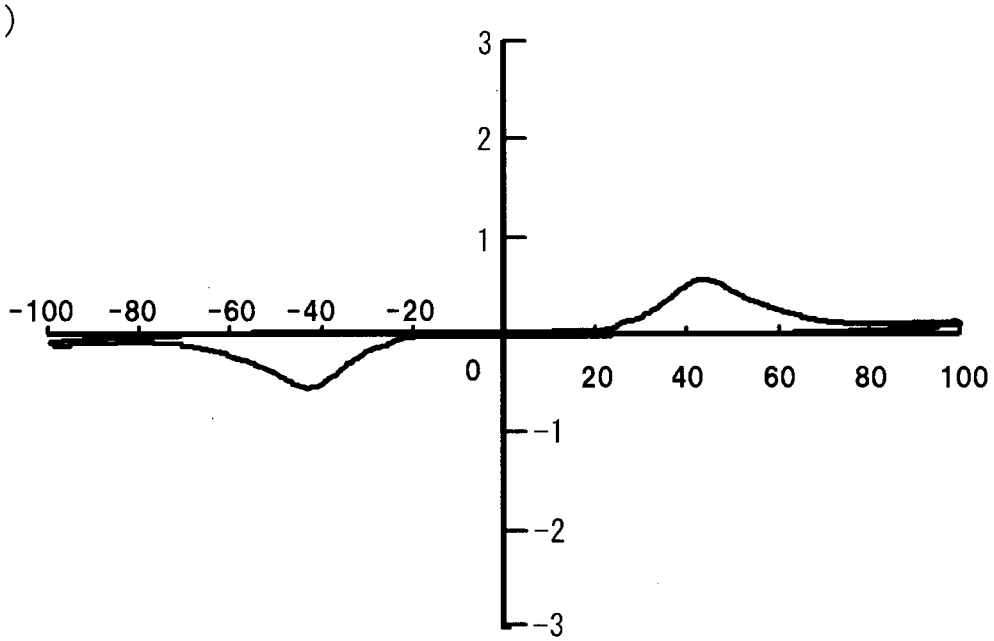

3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
d (Vp) ／d (log (dp))
0.1
1
10
100
1000
粒径（nm）

[図8]

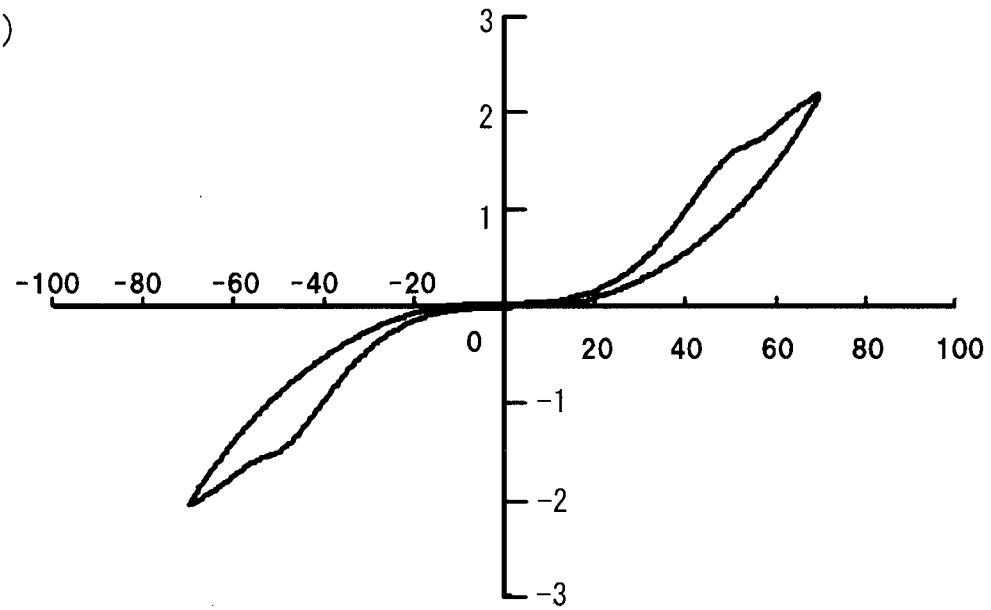

HNO3
COOH
HOOC
硝酸処理後
硝酸処理前
-OH
C=C
C=O
C=C
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

[図9]

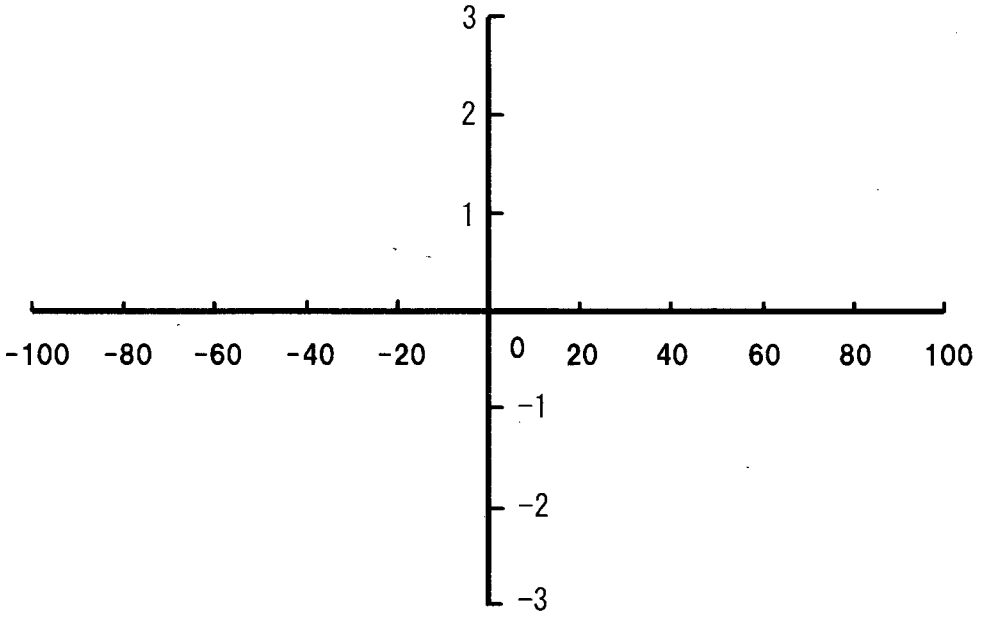
(A)


3
2
1
-100
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
-1
-2
-3

(B)

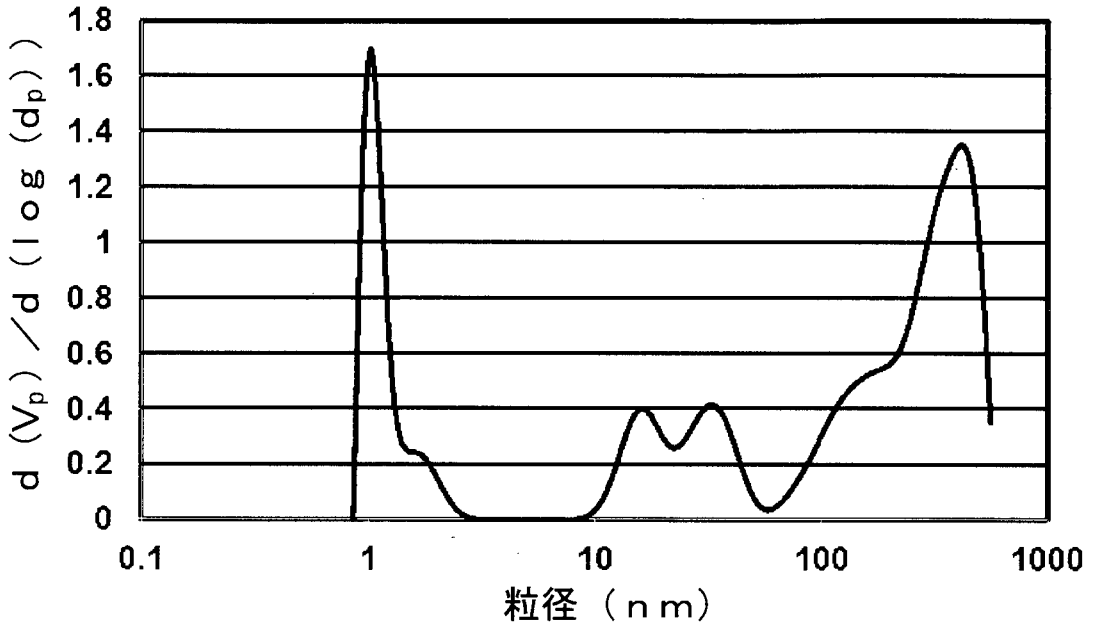

3
2
1
-100
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
-1
-2
-3

[図10]

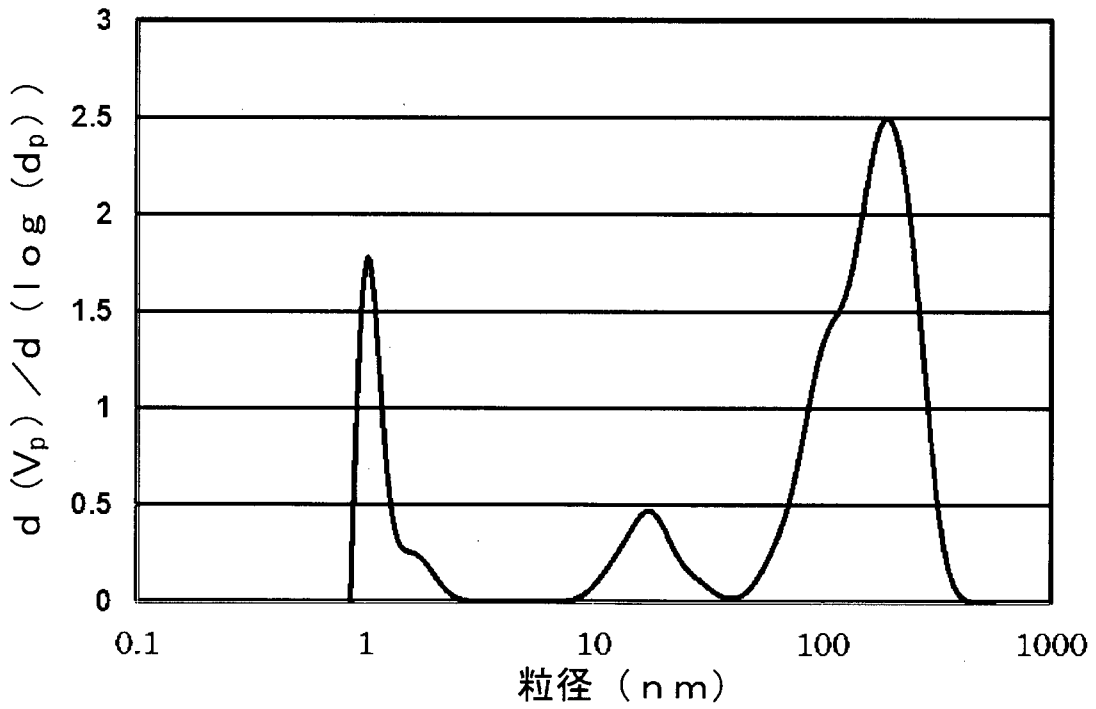


[図11]

（A）

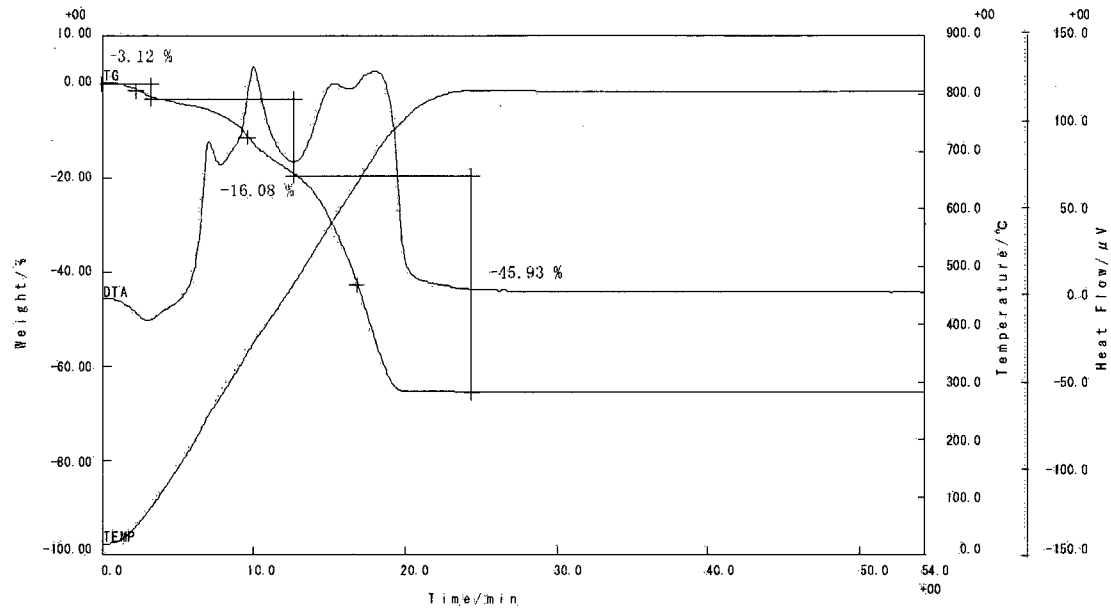

d (Vp) ／d (log (dp))
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.1
1
10
100
1000
粒径（nm）

（B）

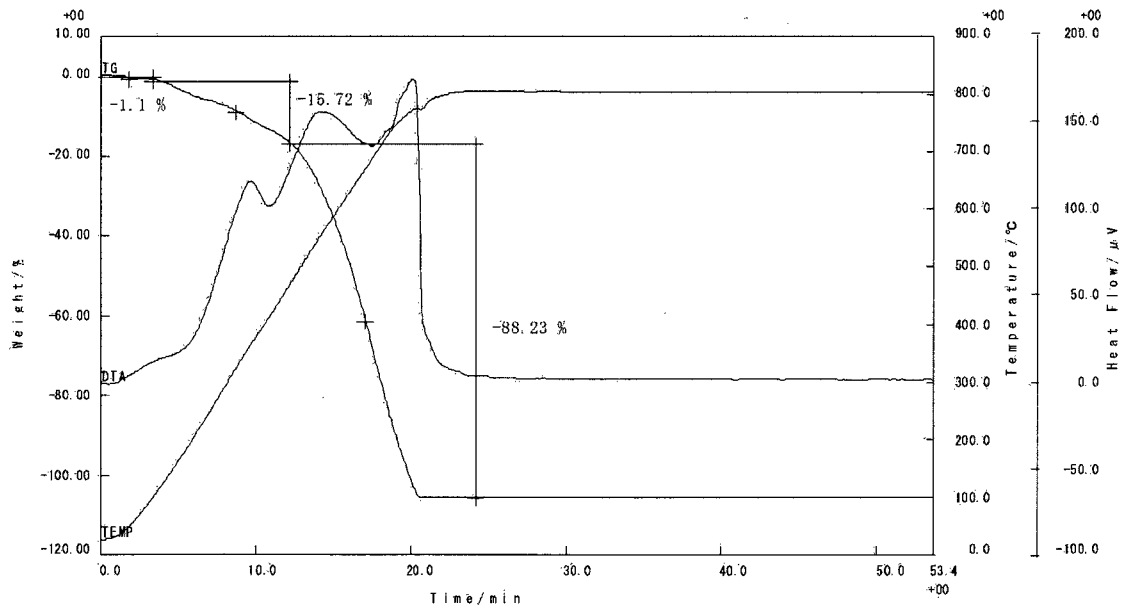

d (Vp) ／d (log (dp))
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
粒径（nm）

[図12]

(A)

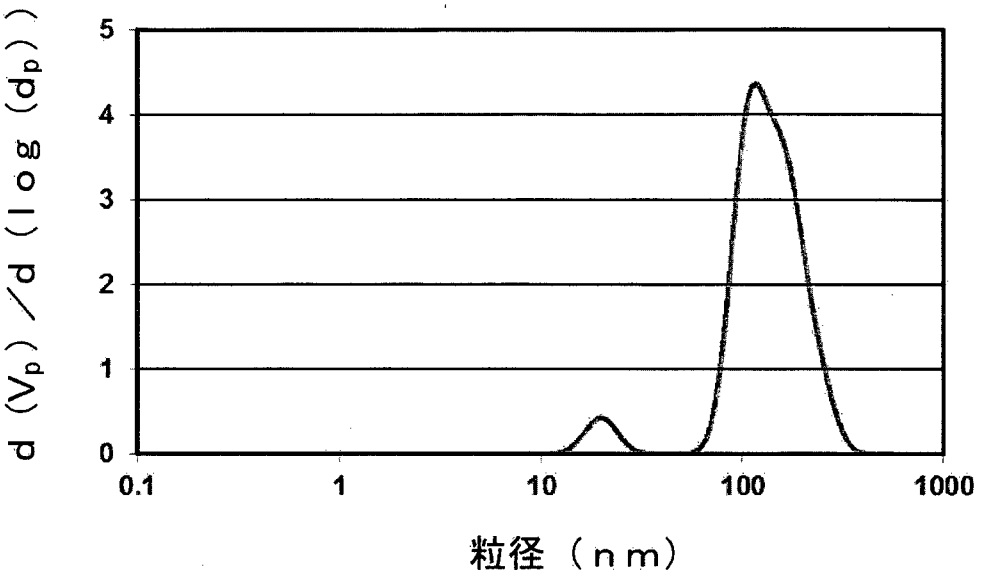

-3.12 %
TG
-16.08 %
-45.93 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

(B)

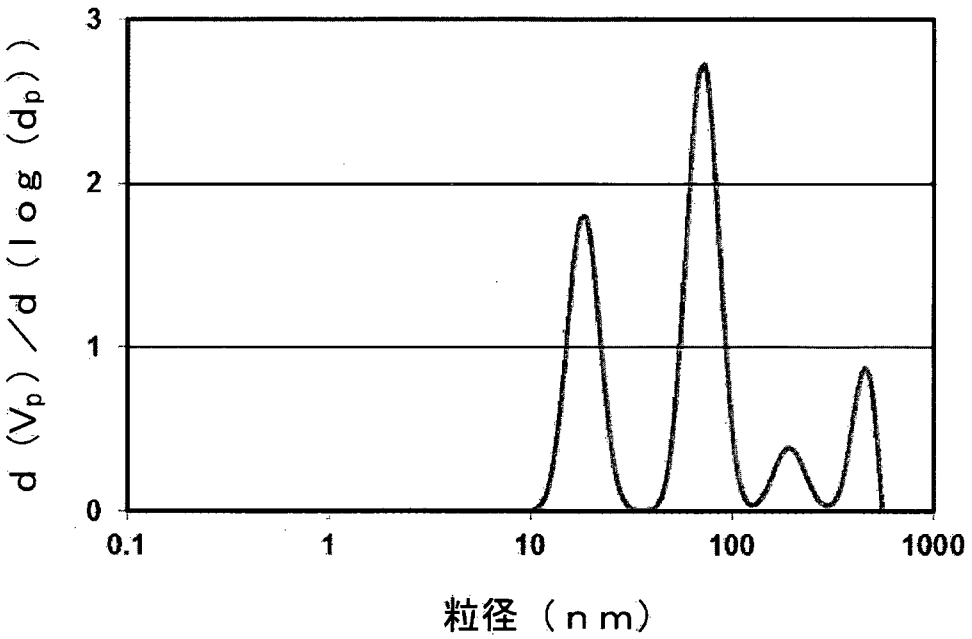

TG
-1.1 %
-15.72 %
-88.23 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

[図13]

(A)

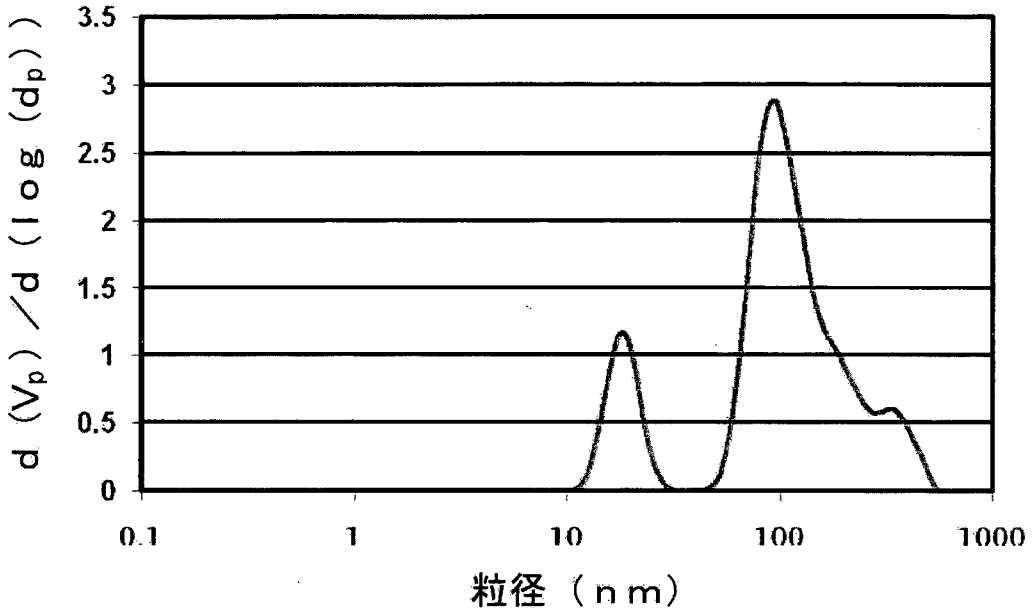

d (Vp) /d (log (dp))
5
4
3
2
1
0
0.1
1
10
100
1000
粒径 (nm)

(B)

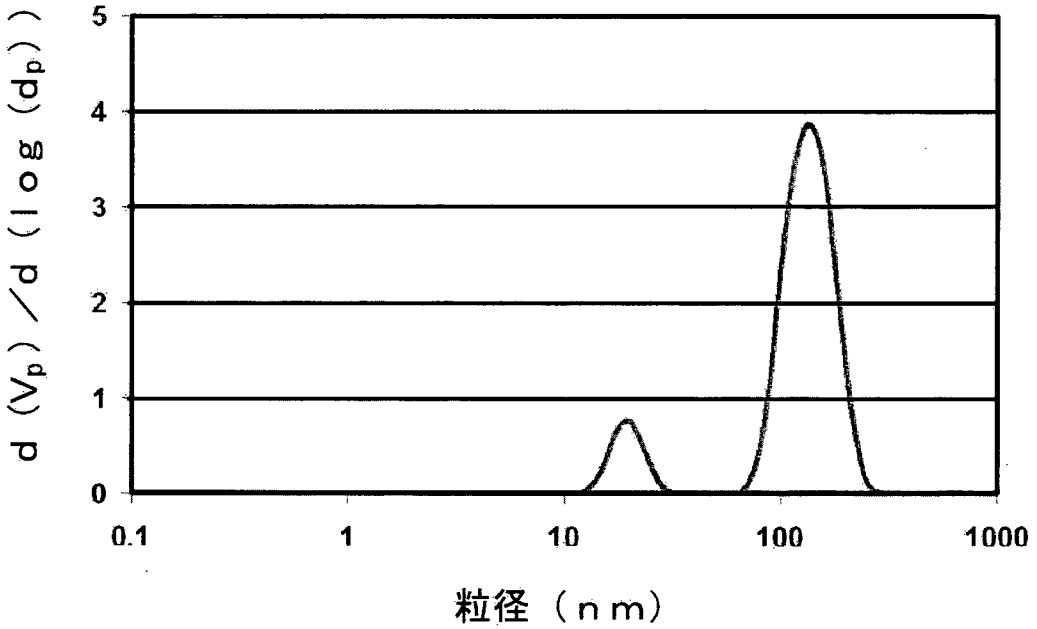

d (Vp) /d (log (dp))
3
2
1
0
0.1
1
10
100
1000
粒径 (nm)

[図14]

(A)

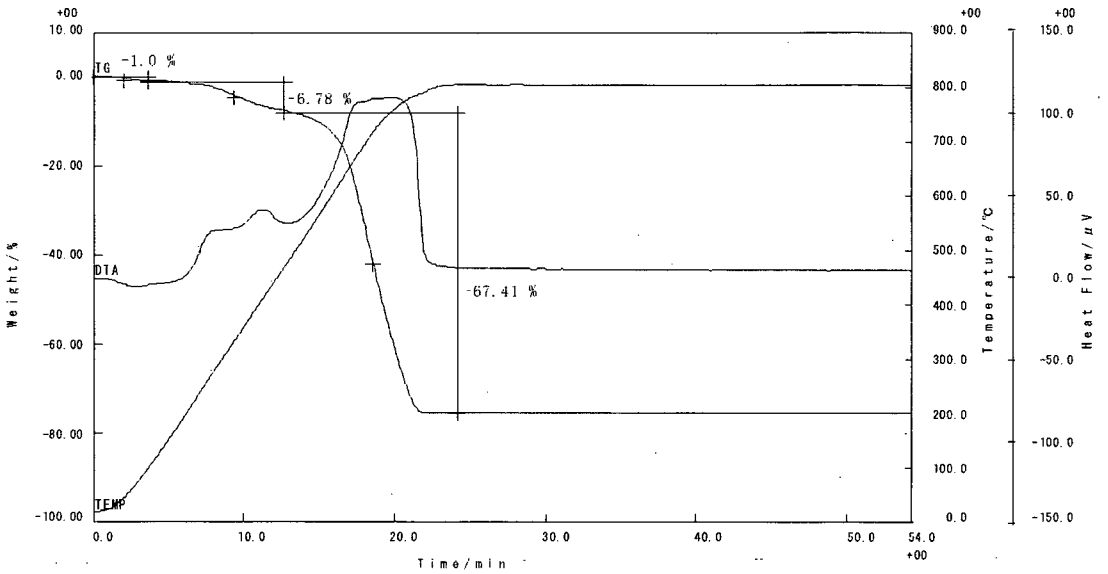

d (Vp) ／d (log (dp))
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.1
1
10
100
1000
粒径 (nm)

(B)

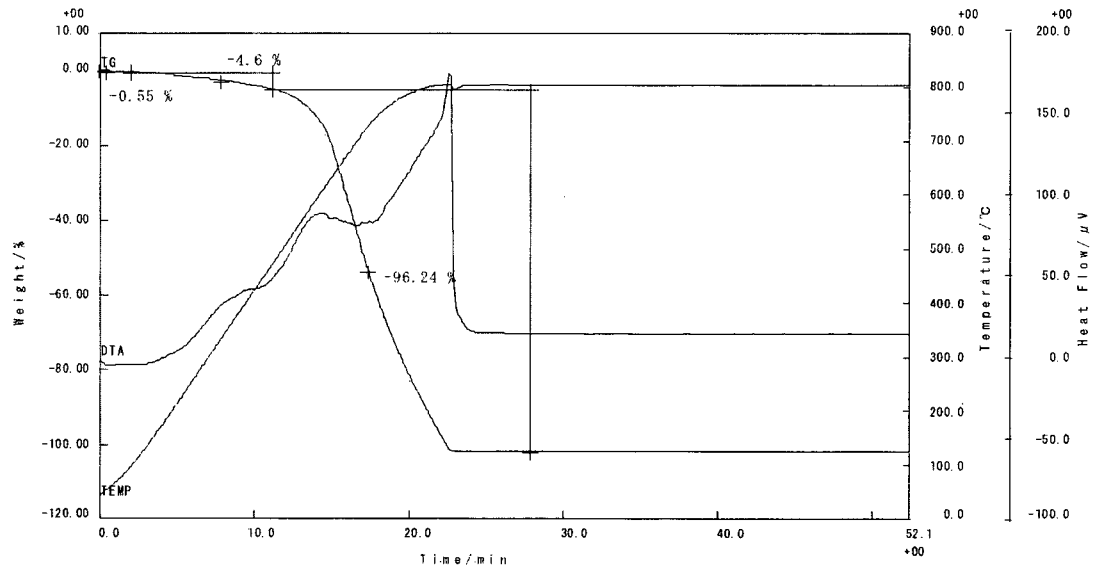

d (Vp) ／d (log (dp))
5
4
3
2
1
0
0.1
1
10
100
1000
粒径 (nm)

[図15]

(A)

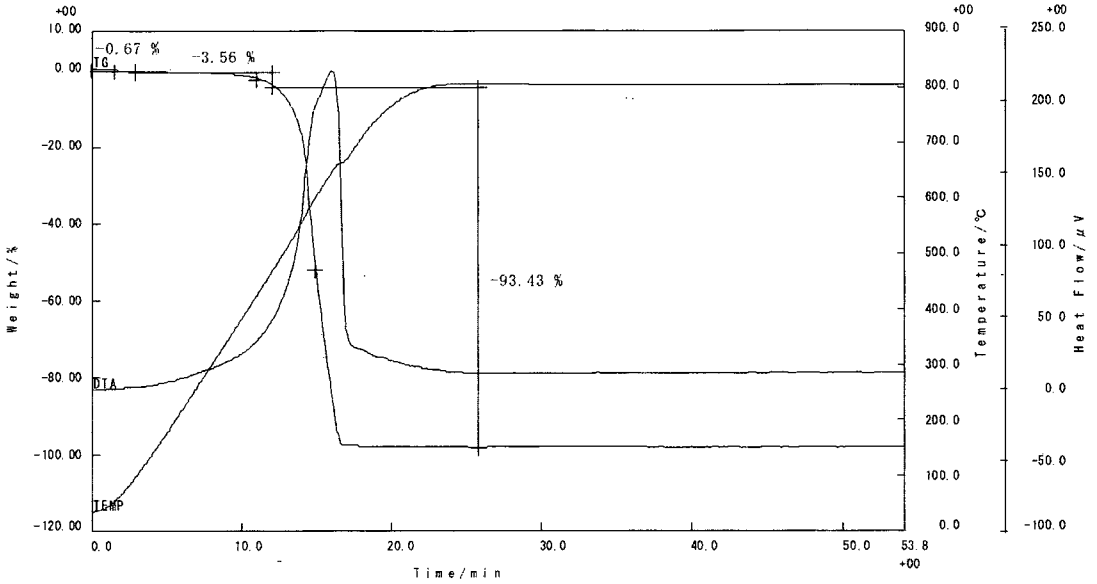

TG -1.0 %
-6.78 %
-67.41 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

(B)

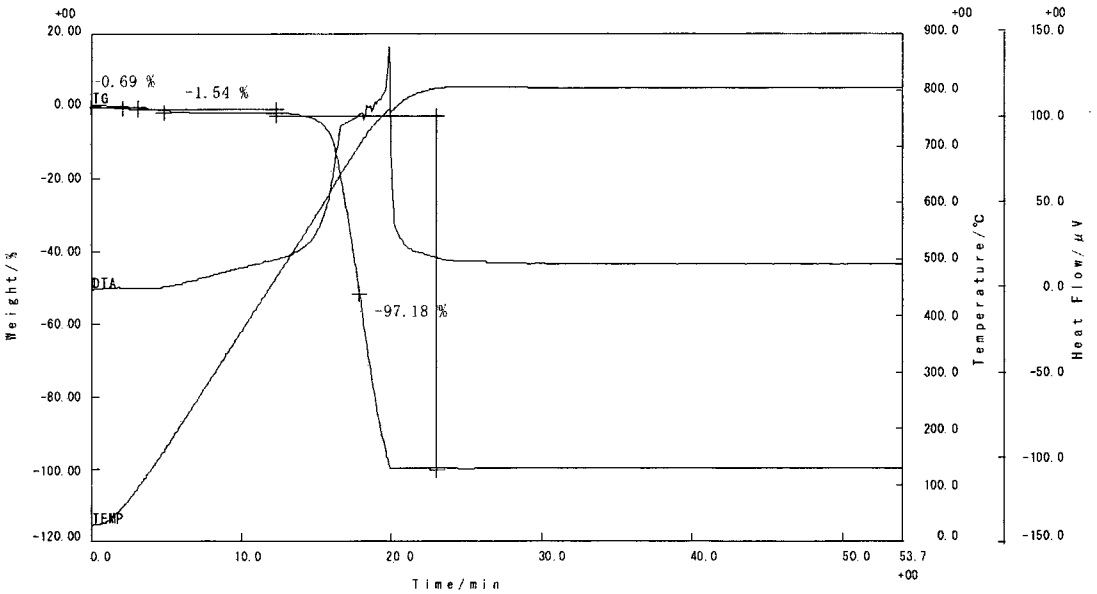

TG
-0.55 %
-4.6 %
-96.24 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

[図16]

(A)


-0.67 %
-3.56 %
TG
-93.43 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

(B)


-0.69 %
-1.54 %
TG
-97.18 %
DTA
TEMP
Weight/%
Temperature/℃
Heat Flow/μV
Time/min

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/063191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/167(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)
G02F1/167

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 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2009-244328 A (Brother Industries, Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text; all drawings & WO 2009/119156 A1	1-22
A	JP 2008-83266 A (Brother Industries, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-22
A	JP 2004-354890 A (Canon Inc.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-22

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 August, 2011 (03.08.11)	16 August, 2011 (16.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/063191

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 2008-8951 A (National University Corporation Hokkaido University, Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-22

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６３１９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/167(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.　G02F1/167

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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
A	JP 2009-244328 A (ブラザー工業株式会社) 2009.10.22, 全文全図 & WO 2009/119156 A1	1-22
A	JP 2008-83266 A (ブラザー工業株式会社) 2008.04.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22

☑　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	国際調査報告の発送日
０３．０８．２０１１	１６．０８．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｌ　４００９
小濱　健太
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	関連する請求項の番号
A	JP 2004-354890 A（キヤノン株式会社）2004.12.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-8951 A (国立大学法人　北海道大学、三洋化成工業株式会社）2008.01.17, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22