

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-128200

(P2011-128200A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01)

F 1

G02F 1/15

テーマコード (参考)

2K101

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2009-283862 (P2009-283862)
(22) 出願日 平成21年12月15日 (2009.12.15)

(71) 出願人 000001270
コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(72) 発明者 竹山 朋子
東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内
Fターム(参考) 2K101 AA22 BF02 DA01 EK35

(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】 高い白表示性能を備え、耐光性及び耐熱性に優れた電気化学的な表示素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも電極と、該電極に接するように配置した表示媒体とを有する表示素子において、該表示媒体が、電気化学反応により色調を変化させる表示媒体で、かつ表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子を含有することを特徴とする表示素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも電極と、該電極に接するように配置した表示媒体とを有する表示素子において、該表示媒体が、電気化学反応により色調を変化させる表示媒体で、かつ表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子を含有することを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

前記高分子化合物が、グラフト重合により結合した高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

【請求項 3】

前記表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子は、前記表示媒体組成物の吸収量が $5 \text{ g} / 100 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の表示素子。

【請求項 4】

前記表示媒体が、エレクトロクロミック化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

【請求項 5】

前記表示媒体が、少なくとも電気化学的に析出と溶解を示す金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性に優れた電気化学な表示素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

デジタルコンテンツの閲覧用に、簡便で読みやすい表示素子が求められる。このような表示素子を用いた端末は、電子ペーパーと呼ばれ、各種方式が提案されている。中でも、電気化学的に発色、消色及び変色を起こす電気化学活性化合物を用いた電気化学表示素子は、低い電圧で駆動できること、比較的高い表示コントラストが得られること、化合物の選択により表示色を変えることが可能であることなどから、近年注目されている。

【0003】

電気化学表示素子を電子ペーパーとして用いるためには、紙に近似した白色を表示させるため、表示素子内に白色散乱性の素材を導入することが行われ、特に、二酸化チタン粒子が高い白色散乱性を有している点から広く利用されている。（例えば、特許文献 1 参照。）

しかしながら、二酸化チタン粒子は、光触媒活性を有していることが広く知られている。電気化学な表示素子に含まれる各種化合物が、これらの光触媒活性により分解されることは、表示素子の表示安定性にとっては大きな問題となる。このため、光活性度が低いルチル型の二酸化チタンを用いることにより、この問題を回避する方策が知られているが、電気化学な表示素子は、比較的低い電圧で動作させるとはいえ、電界を印加しているため、この二酸化チタンの光触媒作用を助長する傾向にあり、ルチル型の二酸化チタンでも問題が残る。さらに、電子ペーパーとして用いる場合、昼間の屋外のような強い光の当たる場所での操作、あるいは車のダッシュボードのような高温環境下での保存などにも耐性を付与させる必要がある。本発明者らは、これらの環境下での性能を検討した結果、特に、表示素子が強い光と熱とに曝された場合、表示性能の劣化が著しいことを見出した。その原因は、二酸化チタンの光触媒作用による表示媒体組成物の分解だけではなく、二酸化チタン粒子に付随して持ち込まれる不純物に起因していることが明らかになった。

【0004】

上記課題を解決するため鋭意検討を進めた結果、二酸化チタン粒子の表面を表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆することが効果的であることが分かった。二酸化

10

20

30

40

50

チタン粒子表面を高分子化合物により被覆することは、その分散性の改善を目的として様々な方法が提案されているが、分散性の改善を目的とした高分子は、表示媒体組成物との親和性が高い傾向にあり、本発明の目的を果たすことはできない。例えば、特許文献2に提案されている方法では、ポリオレフィン樹脂は、表示媒体組成物である溶媒と親和し、二酸化チタン粒子表面に付着している不純物が表示媒体内に放出される要因となってしまう。また、特許文献3で提案されているポリマーグラフト方法は、ボールミルを使用するため、製造手段から持ち込まれる不純物が比較的多く存在するという問題があり、未だ有効な手段が見出されていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特許第4232368号公報

【特許文献2】特開昭63-179972号公報

【特許文献3】特開2008-201853号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高い白表示性能を備え、耐光性及び耐熱性に優れた電気化学的な表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0008】

1. 少なくとも電極と、該電極に接するように配置した表示媒体とを有する表示素子において、該表示媒体が、電気化学反応により色調を変化させる表示媒体で、かつ表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子を含有することを特徴とする表示素子。

【0009】

2. 前記高分子化合物が、グラフト重合により結合した高分子化合物であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

30

【0010】

3. 前記表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子は、前記表示媒体組成物の吸収量が5g/100g以下であることを特徴とする前記1または2に記載の表示素子。

【0011】

4. 前記表示媒体が、エレクトロクロミック化合物を含有することを特徴とする前記1から3のいずれか1項に記載の表示素子。

【0012】

5. 前記表示媒体が、少なくとも電気化学的に析出と溶解を示す金属化合物を含有することを特徴とする前記1から4のいずれかに記載の表示素子。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明により、高い白表示性能を備え、耐光性及び耐熱性に優れた電気化学的な表示素子を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】同一基板上に配置した対向する電極と表示媒体（エレクトロクロミック層）とから構成される単一のエレクトロクロミック表示ユニットの一例を示す概略断面図である。

【図2】画素電極の形状と、基板上への配置の一例を示した上面図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0015】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0016】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくとも電極と、該電極に接するように配置された表示媒体とを有する表示素子において、該表示媒体が、電気化学反応により色調を変化させる表示媒体で、かつ表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子を含有することを特徴とする表示素子により、高い白表示性能を備え、光及び熱に対する高い耐性を有する電気化学的な表示素子を実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

【0017】

以下、本発明の表示素子の各構成要素の詳細について、説明する。

【0018】

本発明の表示素子は、電極と、表示媒体とを有し、表示媒体が表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子を含有することを特徴とするものであり、はじめにこれらの構成要素について説明する。

【0019】

《二酸化チタン粒子》

本発明の表示素子は、白色表示を示すために、白色顔料として二酸化チタンを含有する。白色顔料としては、二酸化チタン以外に多々存在するが、本発明においては、白色表示効果の点で、二酸化チタンを用いることを特徴とする。用いることのできる二酸化チタンは、ルチル型でもアナターゼ型でもよい。好ましい平均粒径は0.1～0.5 μmである。

【0020】

《電極》

本発明の表示素子では、少なくとも電極を有し、この電極に接するように表示媒体が配置される。

【0021】

本発明に適用可能な電極を構成する材料としては、電気を通じるものであれば、特に制限されず用いることができる。例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマスなどの金属およびそれらの合金、カーボン等、Indium Tin Oxide (ITO: インジウム錫酸化物)、Indium Zinc Oxide (IZO: インジウム亜鉛酸化物)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素、アルミニウム、シリコン、アモルファスシリコン、BSO (Bismuth Silicon Oxide)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリセレノフェニレン等、およびそれらの修飾化合物を単独あるいは混合して好ましく用いることができる。

【0022】

本発明の表示素子においては、本発明に係る表示媒体は少なくとも一対の電極間に存在する構成を取ることができる。少なくとも一対の電極は、表示媒体を挟んで対向するように配置することもできるが、同一基板上に水平に配置させることも可能である。

【0023】

表示媒体を挟んで対向するように配置する場合、少なくとも一方の電極、特に、鑑賞側電極は、透明性を有することが好ましい。

【0024】

以下、対となる電極を同一基板上に水平に配置させた構成の一例を、図を用いて説明する。

【0025】

図1は、同一基板上に配置した対向する電極と表示媒体（エレクトロクロミック層）とから構成される単一のエレクトロクロミック表示ユニットの一例を示す概略断面図である

10

20

30

40

50

。

【0026】

図1に示す表示素子は、基板1上に、電極3A、3A'、3B、3B'、3C、3C'が所定のパターンで形成され、それを覆う形で表示媒体としてエレクトロクロミック層2が設けられている。電極3Aと3A'、3Bと3B'、3Cと3C'とが、それぞれ対をなす組み合わせの電極対であり、これら電極対に挟まれた領域Aとして表示したエレクトロクロミック層が一画素となる。図1に記載の構成では、各電極対の間には、隣接電極の影響を排除する目的で、所定の距離Bが設けられている。電極3Aと3A'間、3Bと3B'間、3Cと3C'間に、夫々電位差を与えることにより、当該画素部分（領域A）のエレクトロクロミック層2が発色および消色することにより画像表示される。

10

【0027】

《二酸化チタン粒子の高分子化合物による被覆》

本発明においては、表面を表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆した二酸化チタン粒子を含有することの特徴とする。

【0028】

本発明でいう表示媒体組成物に不活性な高分子化合物とは、表示媒体に含まれる各種成分に対し不活性な高分子化合物である。また、本発明でいう不活性とは、化学的な反応、溶解や膨潤を起こさないことを意味する。

【0029】

本発明に適用可能な二酸化チタン粒子表面を被覆する高分子化合物としては、用いられる表示媒体組成物により適宜選択できるが、水溶性高分子のうち、重合度の高いものあるいは光硬化性の樹脂、熱硬化性の樹脂などから選択できる。

20

【0030】

水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン、カラギーナン等の多糖類のような天然化合物や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体やそれらの誘導体等の合成高分子化合物が挙げられる。ゼラチン誘導体としては、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体としては、末端アルキル基変性ポリビニルアルコール、末端メルカプト基変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。さらに、リサーチ・ディスクロージャー及び特開昭64-13546号の(71)頁～(75)頁に記載した化合物、また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマー(例えば、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリル酸カリウム等)との共重合体などから選択できる。これらの高分子は2種以上組み合わせて用いることもできる。

30

。

【0031】

(グラフト重合)

本発明においては、二酸化チタン粒子表面を被覆する表示媒体組成物に不活性な高分子が、グラフト重合を用いて結合した高分子であることが好ましい。グラフト重合により嵩高い層を形成することができ、物理的な接触が阻害されるので、二酸化チタンの光触媒機能が発現しても、不要な反応が起こりにくく、また二酸化チタン粒子上で不要な反応が起こった場合でも、反応により生じる不要物が拡散しにくいいため、効果が大きい。

40

【0032】

本発明で言うグラフト重合とは、二酸化チタン粒子上の反応活性点から任意のモノマーを重合させる処理、もしくは、二酸化チタン粒子上の反応活性点に任意のポリマーを化学結合させる処理のことを言う。結合させる方法は、カップリング反応、ラジカル重合、イオン重合、プラズマ重合、などから選択できる。

50

【0033】

以下、各結合方法の一例を説明する。

【0034】

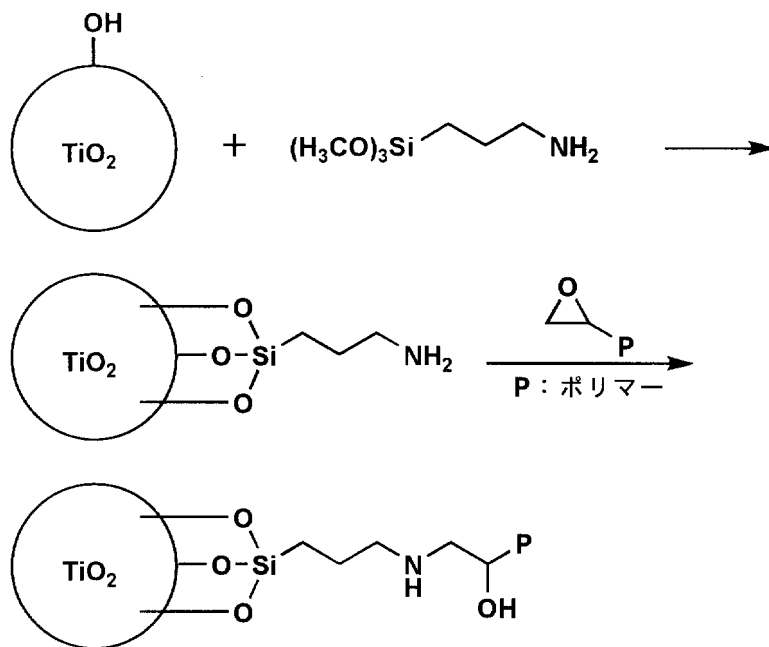
〈カップリング反応の例〉

例えば、二酸化チタン粒子表面へエポキシ樹脂をグラフトする方法は、先ず初めに、二酸化チタン表面へのアミノ基の導入後、導入されたアミノ基とエポキシ樹脂を反応させればよい。例えば、下記の反応式に示す様に、二酸化チタンをトルエン溶媒中、シランカップリング剤の3-アミノトリメトキシシラン（APTMS）で処理することによりアミノ基を導入し、次に、ジメチルスルホキシド（DMSO）溶媒中で、エポキシ樹脂で処理することにより得られる。

10

【0035】

【化1】



20

30

【0036】

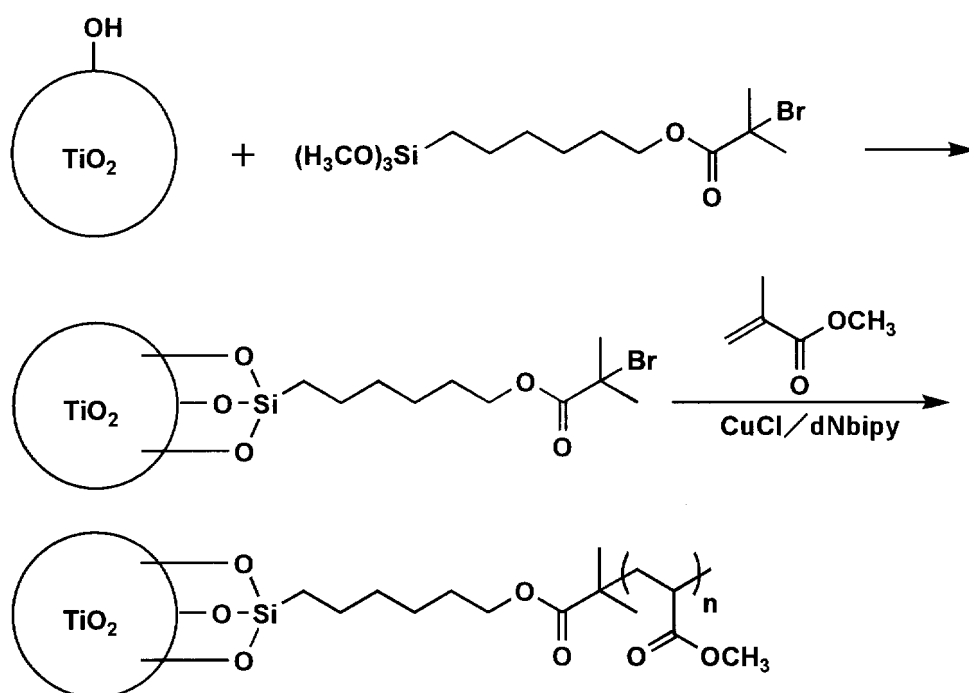
〈ラジカル重合の例〉

例えば、二酸化チタン表面へメタクリル酸メチルをグラフト重合する方法は、先ず初めに、二酸化チタン表面へラジカル開始剤である2-ブロモ-2-メチルプロパン酸-6-(トリメトキシシリル)ヘキシルを導入後、導入されたラジカル開始剤とメタクリル酸メチルを反応させれば良い。例えば、下記の反応式に示す様に、二酸化チタンをメタノール溶媒中、2-ブロモ-2-メチルプロパン酸-6-(トリメトキシシリル)ヘキシルで処理することによりラジカル開始剤を導入し、次に、メタクリル酸メチルを溶媒として、塩化銅及び4,4'-ジ-(5-ノニル)-2,2'-ビピリジンと共に処理することにより得られる。

40

【0037】

【化 2】



10

20

【0038】

本発明において、好ましい重合度は、500以上、50万以下であり、より好ましくは、1000以上、5万以下である。

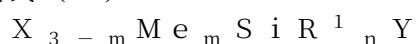
【0039】

(シランカップリング剤)

シランカップリング剤としては、下記一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【0040】

一般式(1)



上記一般式(1)において、Xは無機質材料と加水分解により化学結合するOR²基(R²はエーテル結合を有してもよいアルキル基またはアシル基である)またはハロゲン原子であり、R¹は任意の炭化水素基であり、Yは有機化合物と化学結合する有機官能基である。mは0~2の整数であり、nは0または1を表す。

【0041】

一般式(1)において、Yで表される有機化合物と化学結合する有機官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリル基、アルキルアクリル基、アクリルアミド基、アルキルアクリルアミド基、(メタ)アクリル基、アルキル(メタ)アクリル基、(メタ)アクリルアミド基、アルキル(メタ)アクリルアミド基、アミノ基、エポキシ基、ウレイド基、イソシアネート基、スチリル基、ブテニル基、メルカプト基、スルフィド等が挙げられる。

40

【0042】

一般式(1)において、XがOR²基の場合、R²としては炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~4のアシル基が好ましい。R²としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基等が挙げられる。

【0043】

一般式(1)において、R¹で表される炭化水素基としては、炭素数1~10の炭化水

50

素基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-デシル基、フェニル基等が挙げられる。

【0044】

一般式(1)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、ビニルトリート-ブトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、O-(ビニロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、ビニルトリクロルシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-フェニル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチルルメチルジメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、p-スチルルメチルジエトキシシラン、p-スチリルトリプロポキシシラン、p-スチリルトリメチルプロポキシシラン、スチルルエチルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、1-メトキシ-3-(トリメチルシロキシ)ブタジエン、3-(N-スチルルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド等が挙げられる。中でも3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、が好ましい。

【0045】

(有機化合物)

本発明において、シランカップリング剤で処理した二酸化チタン粒子にグラフトする高分子化合物を構成する有機化合物は、非水性溶媒に応じて適宜選択すればよい。例えば、ビニル芳香族、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、オレフィン、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、脂肪酸ビニルエステル(例えば酢酸ビニル等)、フッ素基含有不飽和単量体並びにこれらのオリゴマーが挙

げられる。これらの有機化合物はいずれも単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0046】

ビニル芳香族としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。

【0047】

(メタ)アクリル酸の誘導体としては、(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、カルボキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート等のジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0048】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。

20

【0049】

オレフィンとしては、炭素数が2~20のものが好ましく、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の α -オレフィン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等のジオレフィン等が挙げられる。

30

【0050】

アルキルアミノ基を含有する不飽和単量体としては、例えばN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

40

【0051】

フッ素基含有不飽和単量体として、例えば、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のハイドロフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル；パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル； α -(トリフルオロメチル)アクリル酸等のハイドロフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル基含有ビニル；ハイドロフルオロアルキル基含有ビニル等が挙げられる。

【0052】

(シランカップリング剤の二酸化チタン表面への導入方法)

50

シランカップリング剤を二酸化チタン表面に導入する方法としては、直接処理法とインテグラルブレンド法が知られている。直接処理法は、二酸化チタンを直接シランカップリング剤で処理した処理済フィラーを樹脂に混合する方法であり、インテグラルブレンド法は、シランカップリング剤の原液を、樹脂と二酸化チタンのコンパウンド通に直接添加する方法である。

【0053】

直接処理法の手順としては、(1) 乾式処理法、(2) 湿式法がある。

【0054】

(1) 乾式処理法は、最も汎用に使用されている方法で、シランカップリング剤水溶液を、ヘンシェルミキサー等で攪拌されている二酸化チタンに滴下あるいはスプレー噴霧し、処理後、乾燥させる方法である。

10

【0055】

(2) 湿式法は、二酸化チタンを水またはアルコール水溶液に分散し、スラリー状にしたところに、シランカップリング剤を添加、攪拌後ろ過して、乾燥させる方法である。

【0056】

乾式処理法の改善案として、ボールミルを利用した二酸化チタン表面へのシランカップリング剤の導入方法およびその後のグラフト重合方法が、特開2008-201853号公報に記載されている。

【0057】

(高分子化合物の屈折率)

20

本発明に用いられる二酸化チタンを被覆する高分子化合物は、二酸化チタン粒子の白色散乱性能を阻害しないことが好ましい。従って、有色の高分子化合物は好ましくなく、無色あるいは二酸化チタン粒子に近似した屈折率を有する化合物が好ましい。

【0058】

好ましい屈折率の範囲は、表示媒体の溶媒あるいは分散媒の屈折率 $\leq$ 高分子の屈折率 $\leq$ 二酸化チタン粒子の屈折率である。

【0059】

(表示媒体組成物の吸収量)

本発明においては、表面が表示媒体組成物に不活性な高分子化合物により被覆されている二酸化チタン粒子は、前記表示媒体組成物の吸収量が5 g / 100 g 以下であることが好ましい。

30

【0060】

すなわち、本発明者は、これら高分子の表示媒体組成物に対する不活性度を評価するために、表示媒体組成物の吸収量を測定することが適していることを見出した。これは、二酸化チタンを除く表示媒体組成物を混合した中に、所定量の二酸化チタン粒子を混合し、24時間経過の後に二酸化チタン粒子を取り出し、その質量を測定し、元の二酸化チタン質量100 g に対し増えた質量で求められる。この吸収量が5 g / 100 g 以下であれば、本発明に好適であり、より好適には1 g / 100 g 以下である。

【0061】

次いで、本発明の表示素子を構成するその他の要素について説明する。

40

【0062】

《基板》

本発明の表示素子に適用可能な基板としては、ガラス、金属、セラミック、樹脂等、公知の各種基板を挙げることができる。

【0063】

表示素子で用いる透明基板としては、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート等）、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、ポリアセタール樹脂、フッ素樹脂、セルロース誘導体、ポリオレフィンなどの高分子のフィルムや板状基板、ガラス基板などが用

50

いられる。

【0064】

また、本発明でいう基板は、上記素材による基板上に、電極となる導電性層や、絶縁層などの各種機能層を有するものを包含する。

【0065】

《電解質》

本発明に係る表示媒体には、表示媒体中に電解質を含有させることができる。本発明でいう電解質は、狭義には、溶媒中に溶解した際に陽イオンと陰イオンに電離する物質そのものをさすが、本発明における電解質は、このような狭義の電解質以外に、溶媒、その他必要に応じて各種化合物等を含有させた混合物も電解質と称する。

10

【0066】

(狭義の電解質)

本発明において用いられる狭義の電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。

【0067】

塩類としては、特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩；4級アンモニウム塩；環状4級アンモニウム塩；4級ホスホニウム塩などが使用できる。

【0068】

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

20

【0069】

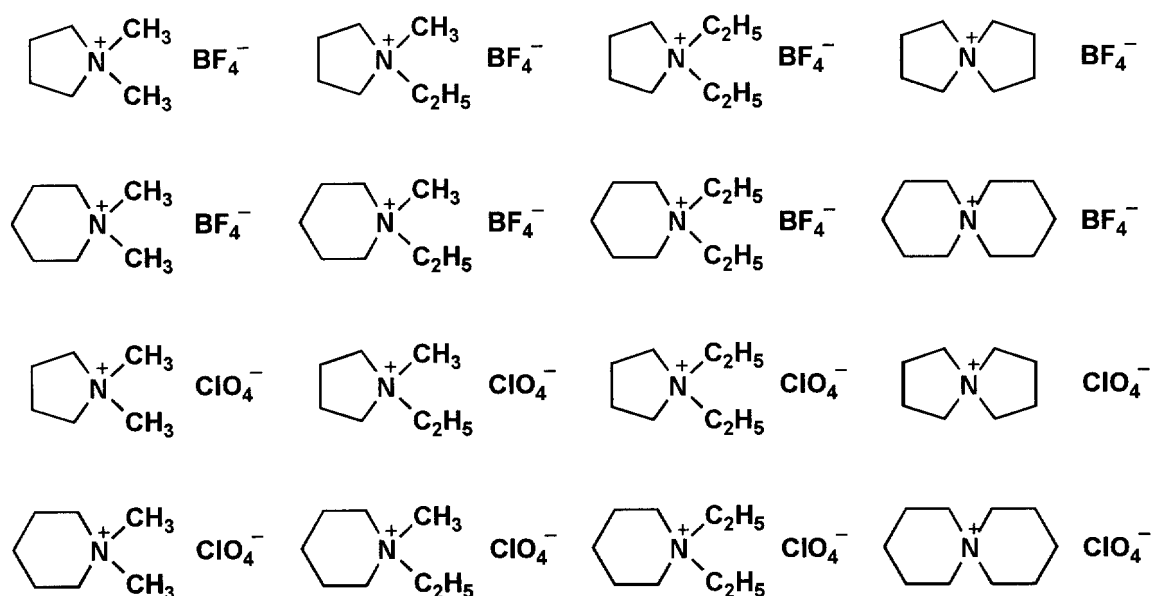
また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、

30

更には、

【0070】

【化 3】



10

20

【0071】

等が挙げられる。

【0072】

また、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に用いることができる。

30

【0073】

〔リチウム塩〕

本発明に係る電解質においては、リチウム塩を好適に用いることができる。

【0074】

リチウム塩としては、任意のリチウム化合物を用いることができるが、リチウム塩のアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{B}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 等が挙げられる。アニオンとしては、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CF_3SO_3^- がより好ましい。

40

【0075】

代表的な支持電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiCF_3CO_2 、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などが挙げられる。これらは一種または二種以上を混合してもよい。

【0076】

これらのリチウム塩の使用量は任意であるが、一般的には、電解質塩は溶媒中に上限としては20M以下、好ましくは10M以下、さらに好ましくは5M以下存在していること

50

が望ましく、下限としては通常 0.01 M 以上、好ましくは 0.05 M 以上、さらに好ましくは 0.1 M 以上存在していることが望ましい。

【0077】

《エレクトロクロミック化合物》

本発明の表示素子においては、表示媒体が電気化学反応により色調を変動させる化合物であるエレクトロクロミック化合物（以下、単に EC 化合物ともいう）を含有することが好ましく、この構成とすることによりエレクトロクロミック方式の表示素子とすることができる。

【0078】

本発明に適用可能なエレクトロクロミック化合物としては、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により発色又は消色する作用を示す限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが出来る。EC 化合物としては、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化クロム、酸化マンガン、プルシアンブルー、窒化インジウム、窒化錫、窒化塩化ジルコニウム等の無機化合物に加え、有機金属錯体、導電性高分子化合物及び有機色素が知られている。

【0079】

エレクトロクロミック特性を示す有機金属錯体としては、例えば、金属ービピリジル錯体、金属フェナントロリン錯体、金属ーフタロシアニン錯体、希土類ジフタロシアニン錯体、フェロセン系色素などが挙げられる。

【0080】

エレクトロクロミック特性を示す導電性高分子化合物としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリフェニレンジアミン、ポリベンジジン、ポリアミノフェノール、ポリビニルカルバゾール、ポリカルバゾール及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0081】

また、例えば、特開 2007-112957 号公報に記載されているような、ビスターピリジン誘導体と金属イオンから成る高分子材料もエレクトロクロミック特性を示す。

【0082】

エレクトロクロミック特性を示す有機色素としては、ビオロゲン等ピリジニウム系化合物、フェノチアジン等アジン系色素、スチリル系色素、アントラキノン系色素、ピラゾリン系色素、フルオラン系色素、ドナー／アクセプター型化合物類（例えば、テトラシアノキノジメタン、テトラチアフルバレン）等が挙げられる。その他、酸化還元指示薬、pH 指示薬として知られている化合物を用いる事もできる。

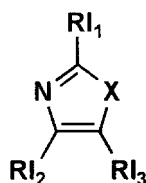
【0083】

中でも、下記一般式（L）で示されるロイコ色素であるエレクトロクロミック化合物は、発色性とメモリー性の点で、より好ましい。

【0084】

【化 4】

一般式(L)



【0085】

上記一般式 (L) において、 $R1_1$ は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R1_2$ 、 $R1_3$ は各々水素原子または置換基を表す。 X は $>N-R1_4$ 、酸素原子または硫黄原子を表し、 $R1_4$ は水素原子、または置換基を表す。

【0086】

$R1_1$ が置換基を有するアリール基を表す場合、置換基としては特に制限は無く、例えば以下のような置換基が挙げられる。

【0087】

アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレタン基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基等）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基（例えば、ホスホノエチル基、ホスホノプロピル基、ホスホノオキシエチル基）等を挙げることができる。また、これらの基はさらにこれらの基で置換されていてもよい。

【0088】

$R1_1$ としては、置換もしくは無置換のフェニル基が好ましく、更に好ましくは置換もしくは無置換の2-ヒドロキシフェニル基または4-ヒドロキシフェニル基である。

【0089】

$R1_2$ 、 $R1_3$ で表される置換基としては特に制限は無く、前記 $R1_1$ のアリール基上への置換基として例示した置換基等が挙げられる。好ましくは $R1_2$ 、 $R1_3$ は置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環基である。 $R1_2$ 、 $R1_3$ は互いに連結して、環構造を形成しても良い $R1_2$ 、 $R1_3$ の組み合わせとしては、双方共に置換基を有しても良いフェニル基、複素環基である場合、若しくは何れか一方が置換基を有しても良いフェニル基、複素環基であり、他方が置換基を有しても良いアルキ

ル基の組み合わせである。

【0090】

Xとして好ましくは $>N-R_{14}$ である。 R_{14} として好ましくは、水素原子、アルキル基、芳香族基、複素環基、アシル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のアリール基、アシル基である。

【0091】

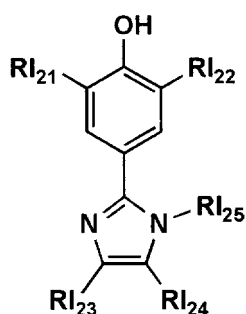
前記一般式(L)で表されるエレクトロクロミック化合物であるアゾール系色素の中でも、特に、下記一般式(L2)で表されるイミダゾール系色素が好ましい。

【0092】

【化5】

10

一般式(L2)



20

【0093】

上記一般式(L2)において、 R_{121} 、 R_{122} は各々脂肪族基、脂肪族オキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、スルホンアミド基またはスルファモイル基を表し、 R_{123} は芳香族基または芳香族複素環基を表し、 R_{124} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または芳香族複素環基を表し、 R_{125} は水素原子、脂肪族基、芳香族基またはアシル基を表す。

30

【0094】

これら R_{121} から R_{125} で表される基は、更に任意の置換基で置換されていても良い。ただし、 R_{121} から R_{125} で表される基の少なくとも1つは、その部分構造として $-COOH$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ または $-Si(OR)_3$ (Rは、アルキル基を表す)を有する。

【0095】

一般式(L2)において、 R_{121} 、 R_{122} で表される基としては、アルキル基(特に分岐アルキル基)、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基が好ましい。 R_{123} としては置換若しくは無置換のフェニル基、5員もしくは6員環複素環基(例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基等)が好ましい。 R_{124} としては置換若しくは無置換のフェニル基、5員もしくは6員環複素環基、アルキル基が好ましい。 R_{125} としては、特に、水素原子またはアリール基が好ましい。

40

【0096】

本発明の表示素子においては、上記一般式(L)または(L2)で表される化合物が、電極表面と化学吸着または物理吸着する吸着性基を有していることが好ましい。本発明でいう化学吸着とは、電極表面との化学結合による比較的強い吸着状態であり、本発明でいう物理吸着とは、電極表面と吸着物質との間に働くファンデルワールス力による比較的弱い吸着状態である。

【0097】

本発明において、吸着性基としては化学吸着性の基である方が好ましく、化学吸着する

50

吸着性基としては、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OH})_2$ または $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (Rは、アルキル基を表す) が好ましい。

【0098】

また、一般式(L2)で表される化合物を電極上に固定する際、これら $\text{R1}_{21} \sim \text{R1}_{25}$ で示される基の少なくともひとつに、部分構造として、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$ または $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (Rは、アルキル基を表す) を有することが好ましく、特に、 R1_{23} 若しくは R1_{24} で示される基の部分構造として $-\text{Si}(\text{OR})_3$ (Rは、アルキル基を表す) を有することが好ましい。

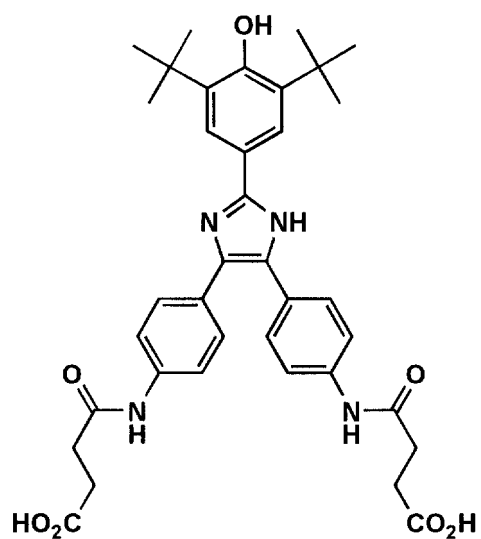
【0099】

以下、一般式(L2)で表されるEC色素の具体的化合物例、及び一般式(L2)には該当しないが、一般式(L)に含まれるエレクトロクロミック色素の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

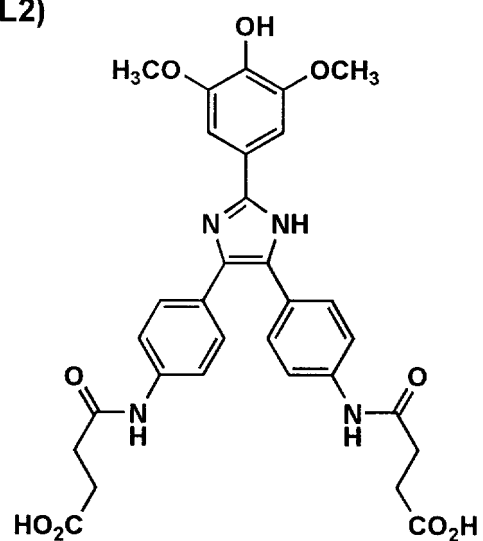
【0100】

【化 6】

(L1)

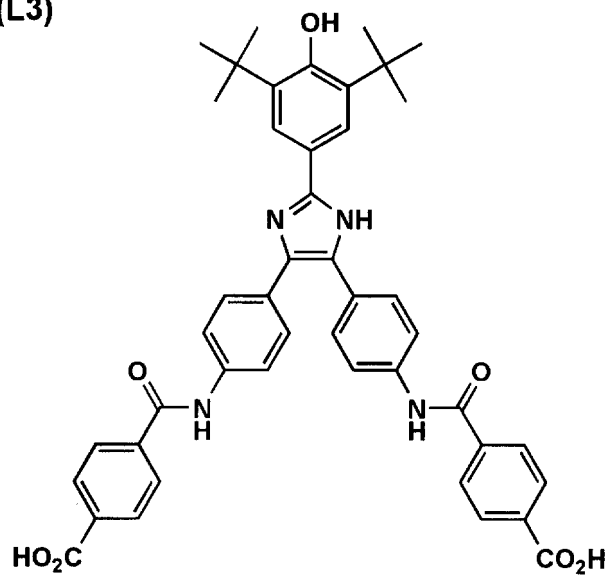


(L2)

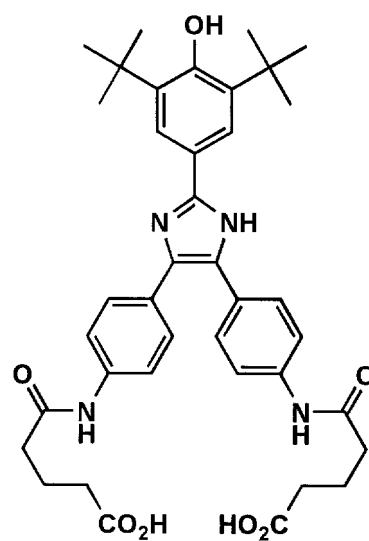


10

(L3)



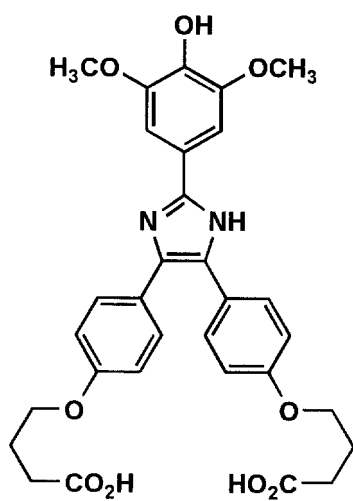
(L4)



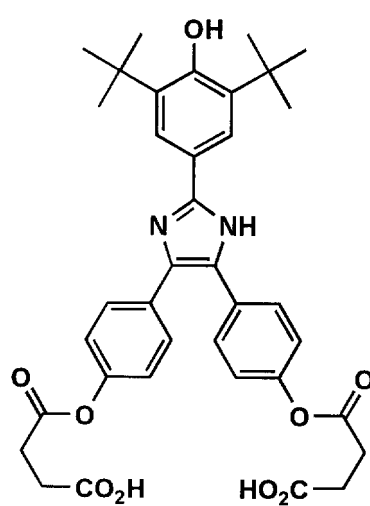
20

30

(L5)



(L6)



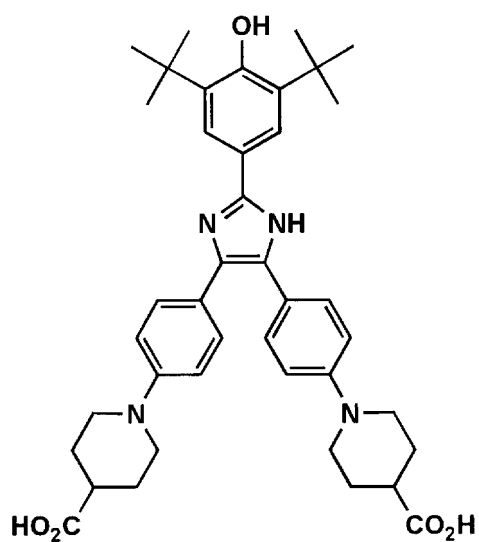
40

【 0 1 0 1 】

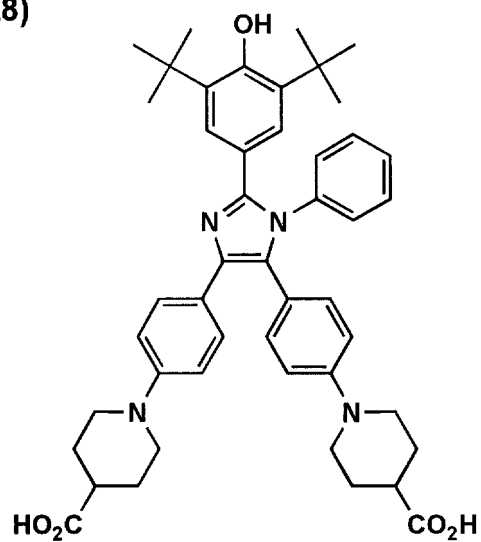
50

【化 7】

(L7)

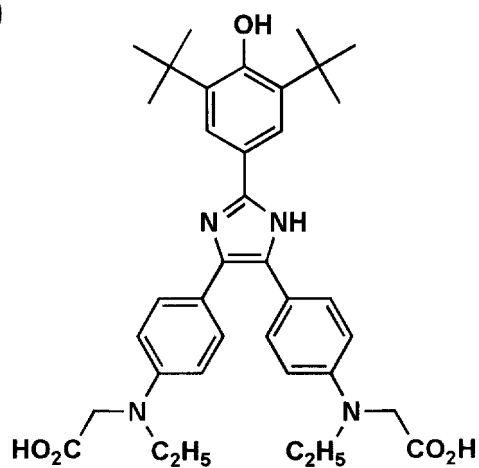


(L8)

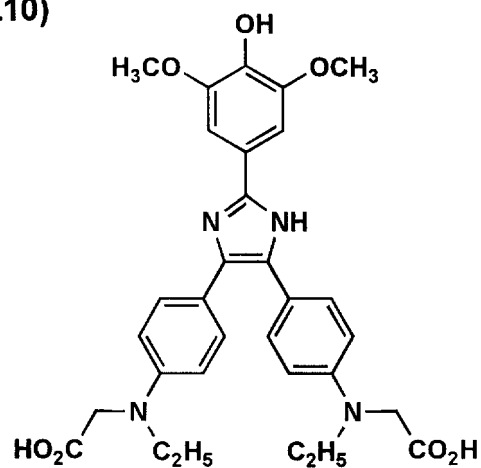


10

(L9)



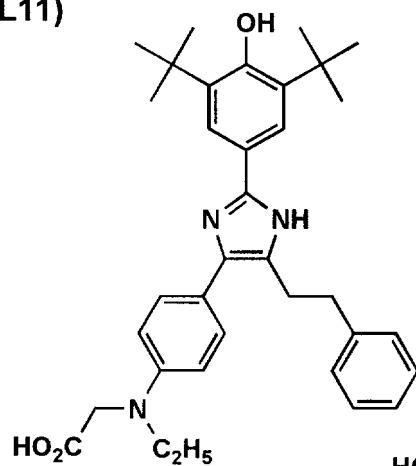
(L10)



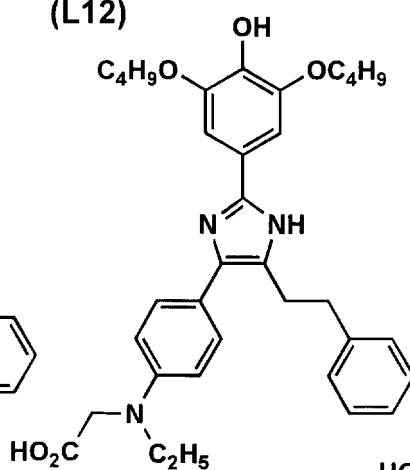
20

30

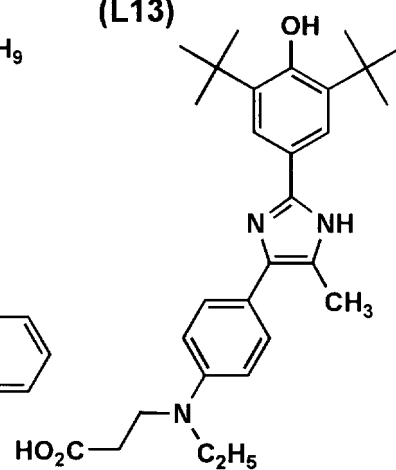
(L11)



(L12)



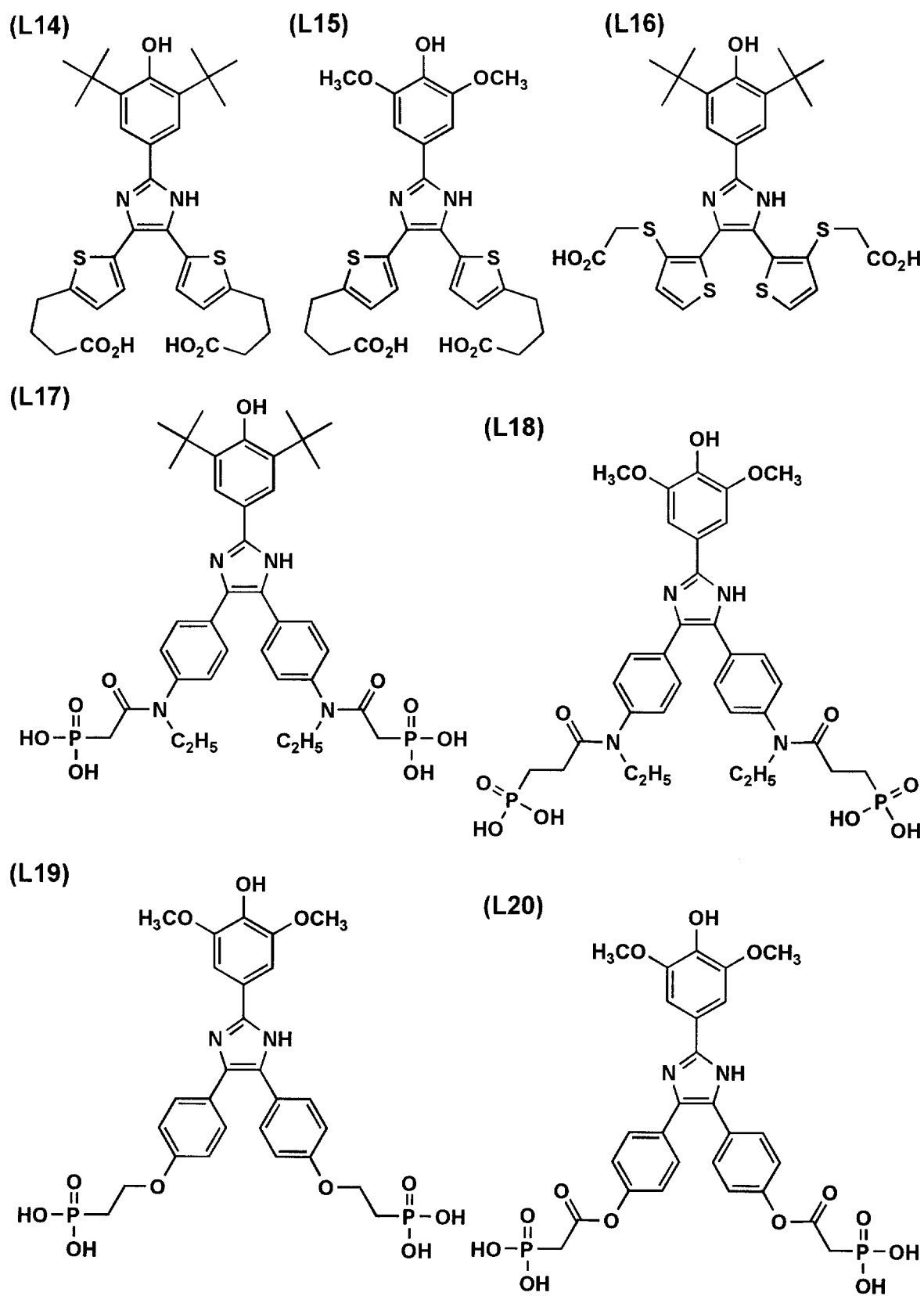
(L13)



40

【 0 1 0 2 】

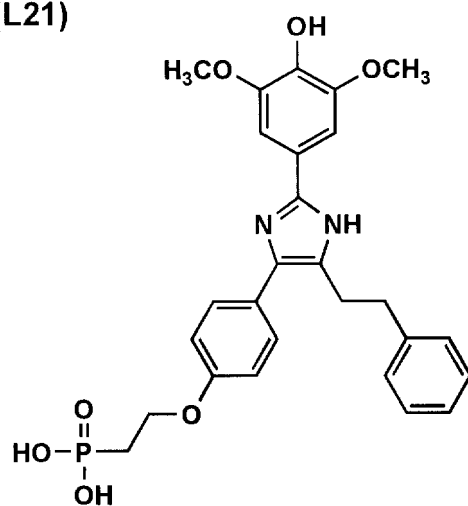
【化 8】



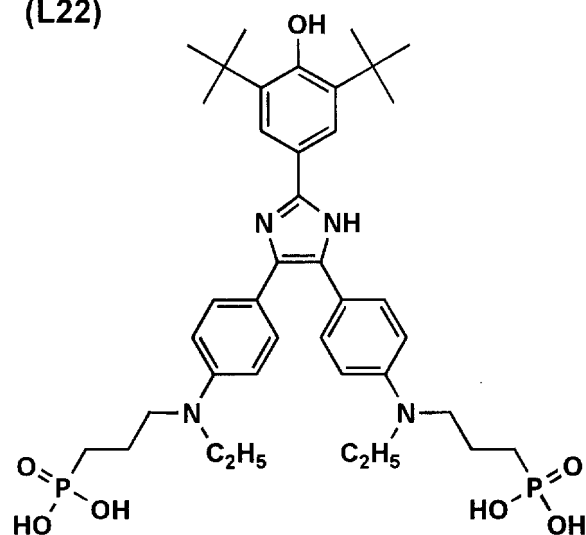
【 0 1 0 3 】

【化 9】

(L21)

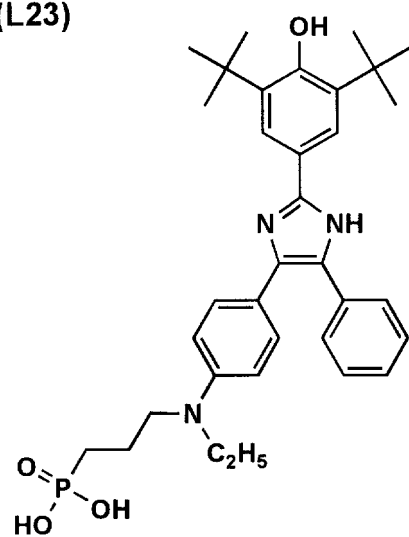


(L22)

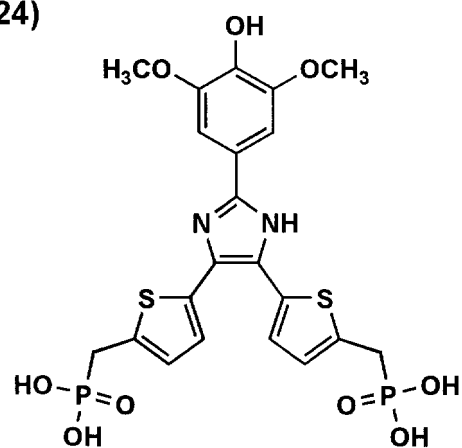


10

(L23)



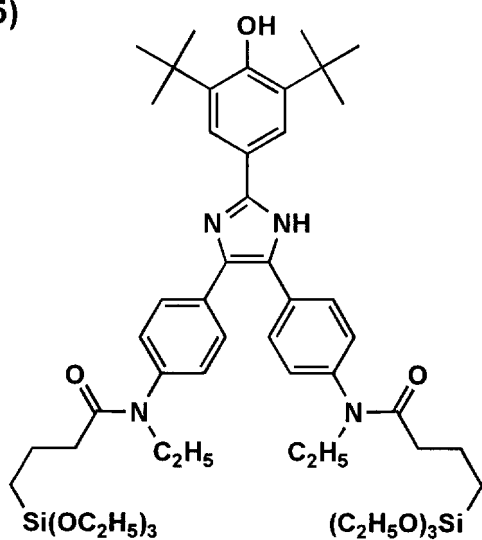
(L24)



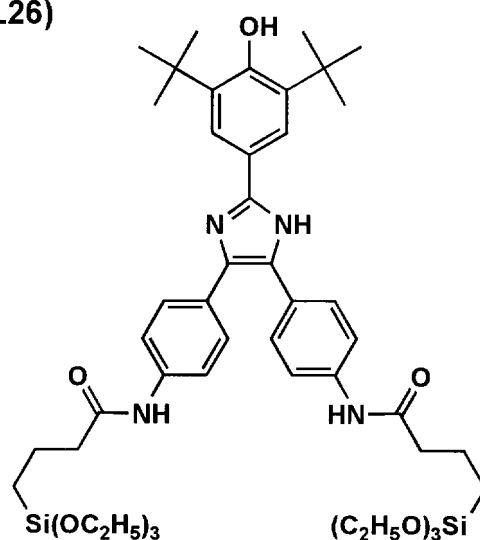
20

30

(L25)



(L26)

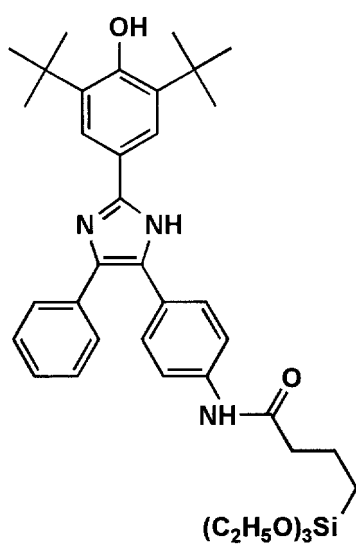


40

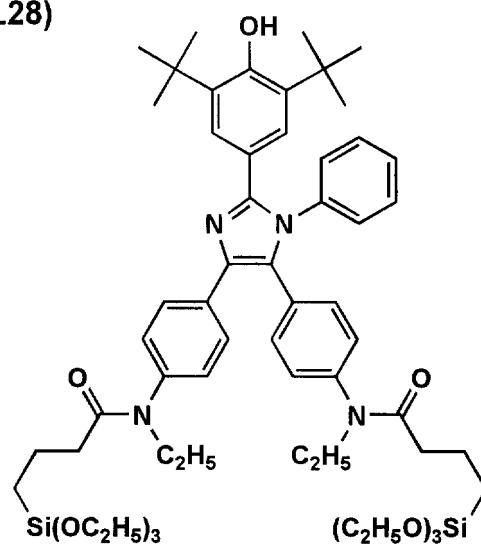
【 0 1 0 4 】

【化 10】

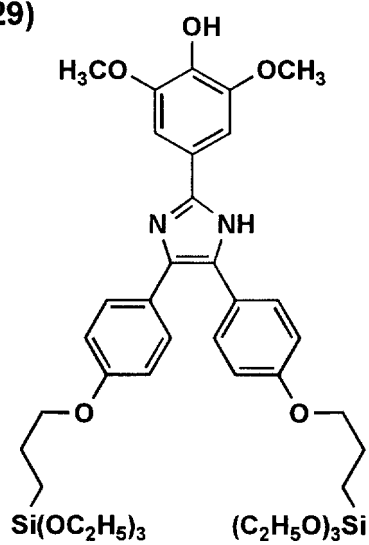
(L27)



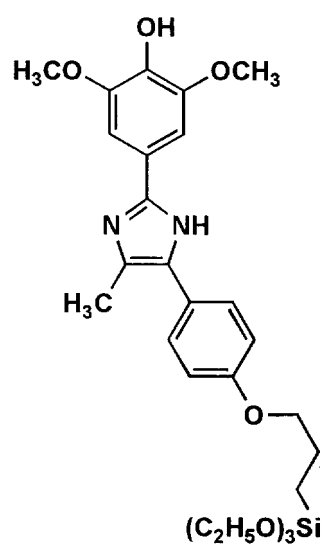
(L28)



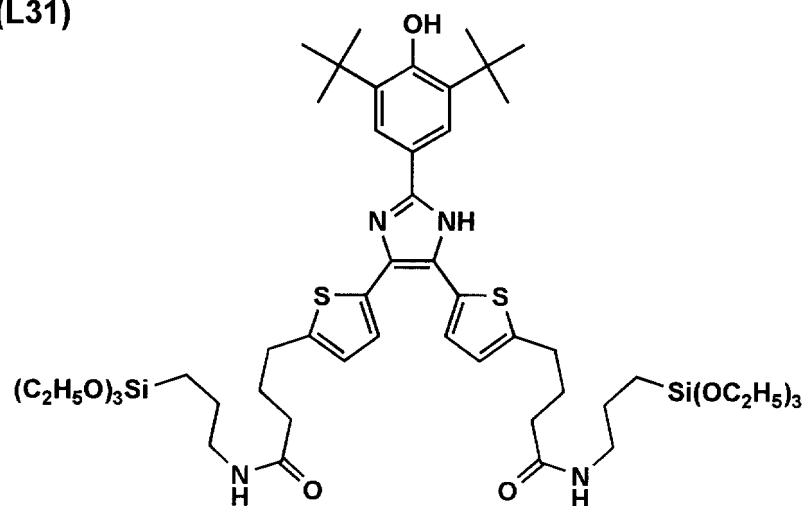
(L29)



(L30)



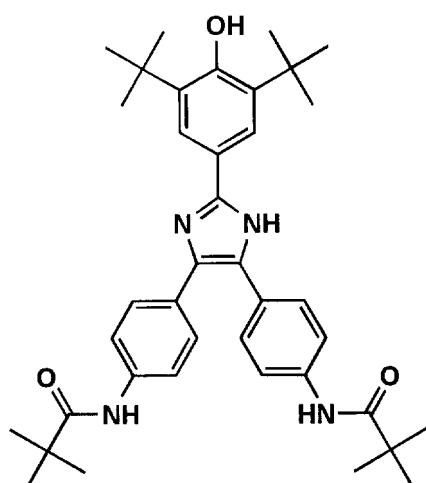
(L31)



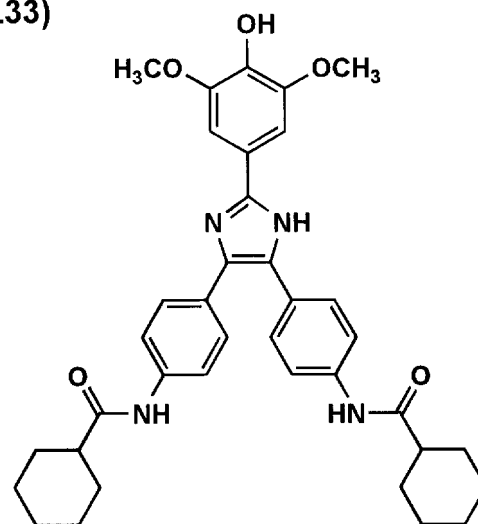
【 0 1 0 5 】

【化 1 1】

(L32)

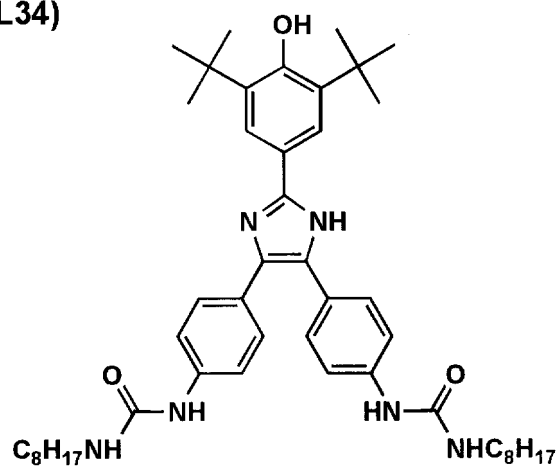


(L33)

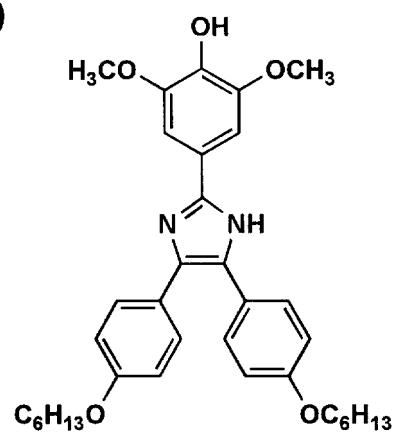


10

(L34)



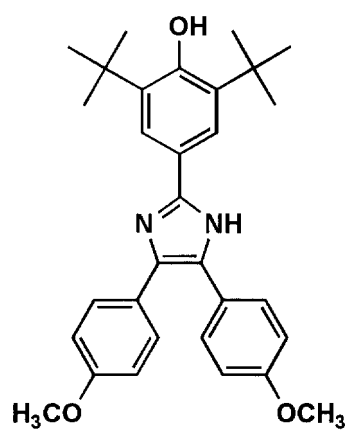
(L35)



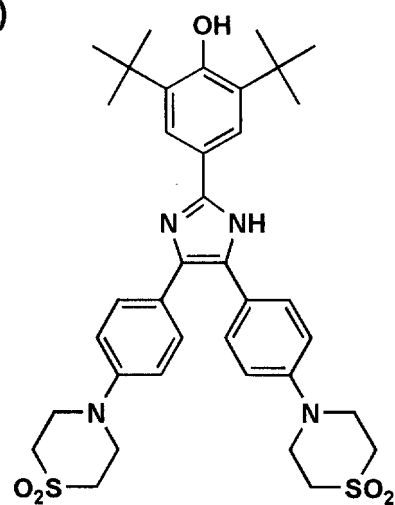
20

30

(L36)



(L37)

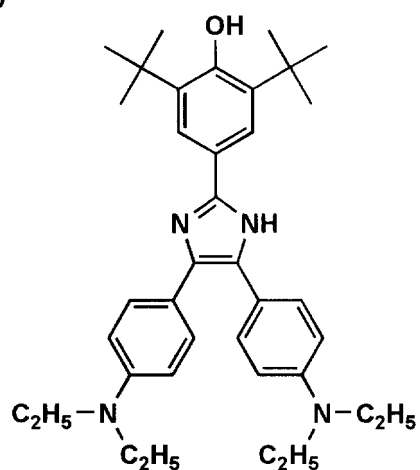


40

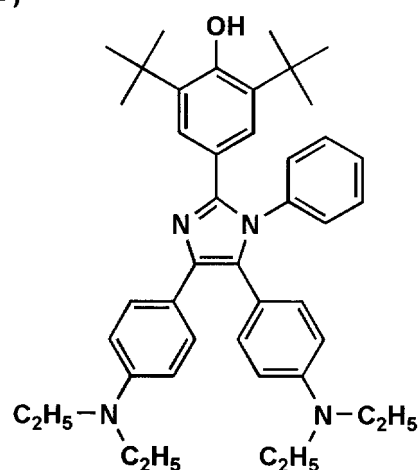
【0 1 0 6】

【化 1 2】

(L38)

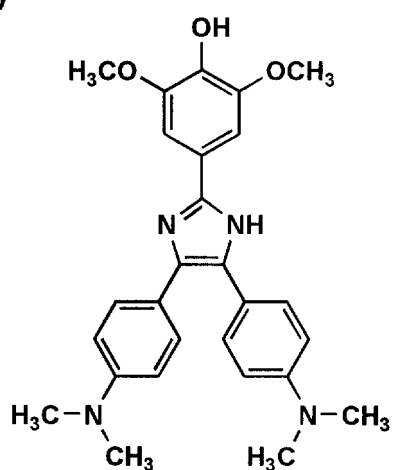


(L39)

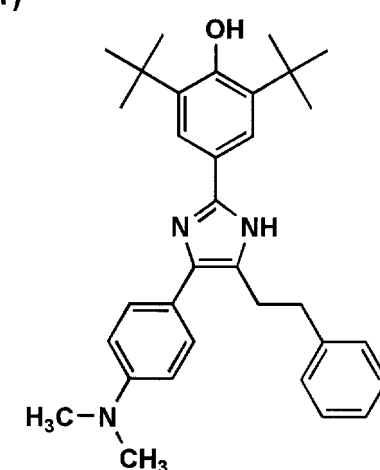


10

(L40)



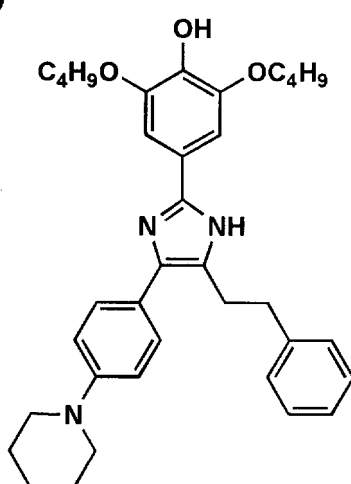
(L41)



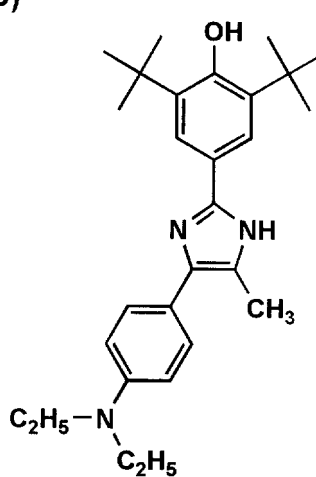
20

30

(L42)



(L43)

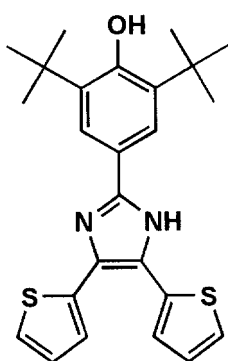


40

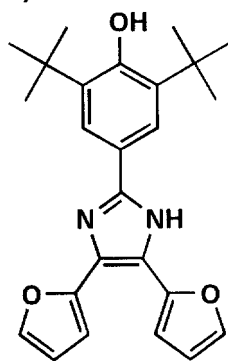
【 0 1 0 7】

【化 1 3】

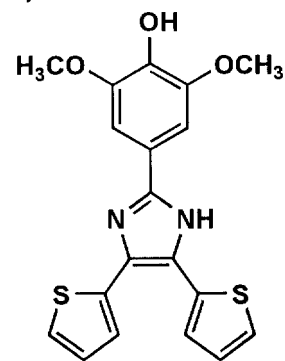
(L44)



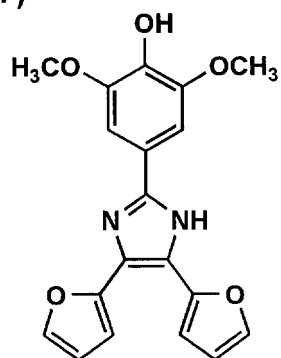
(L45)



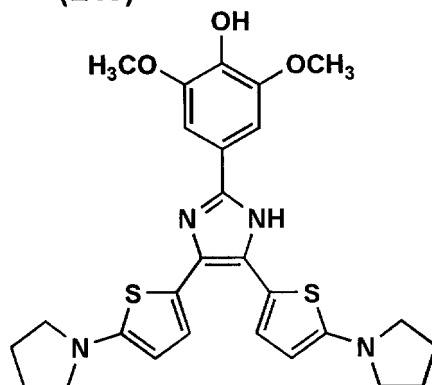
(L46)



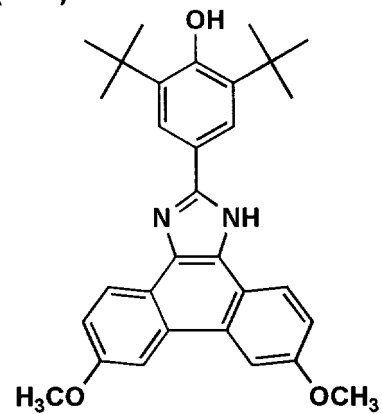
(L47)



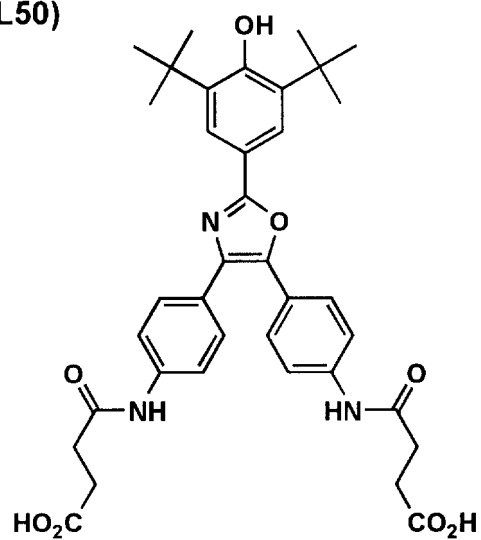
(L48)



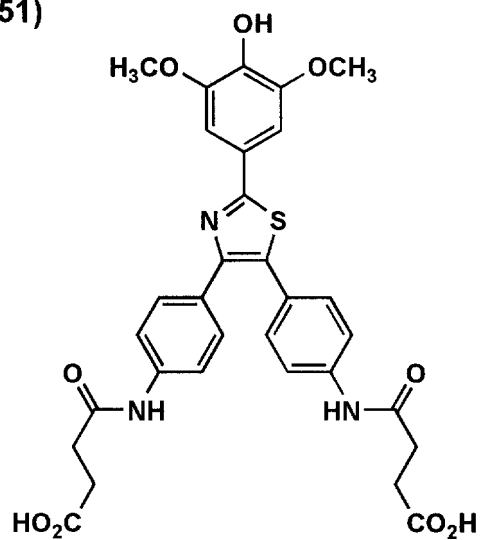
(L49)



(L50)



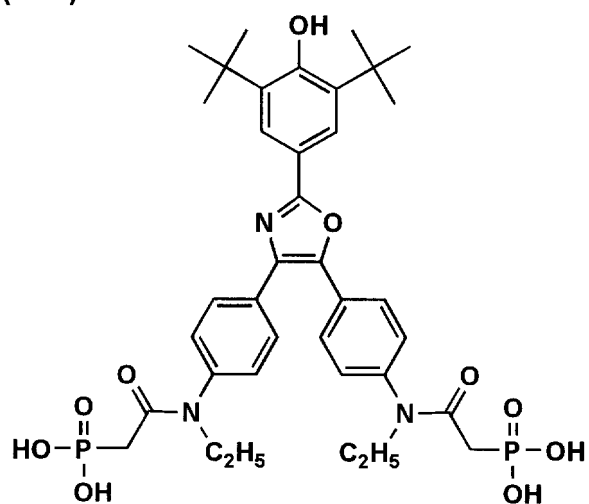
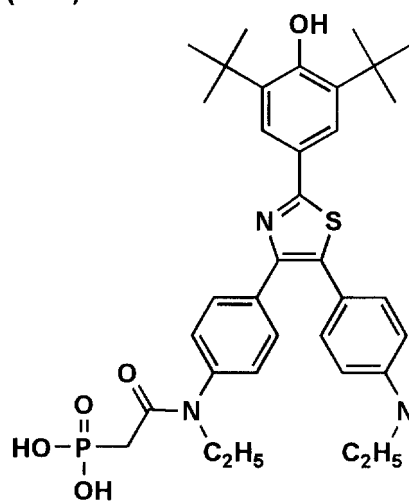
(L51)



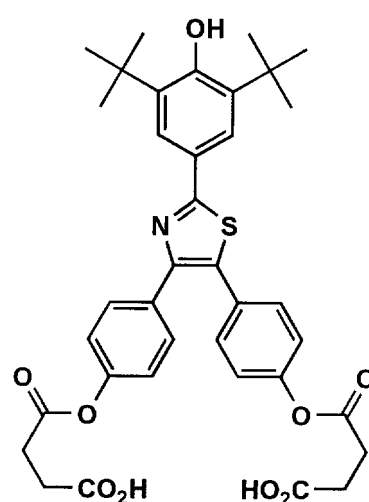
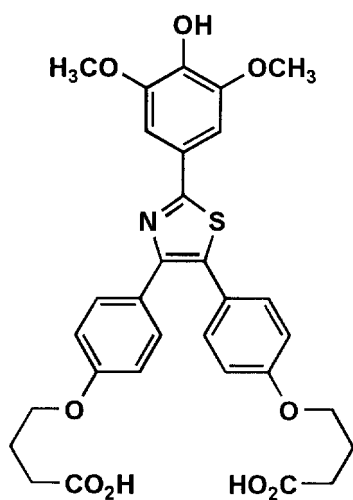
【0108】

10

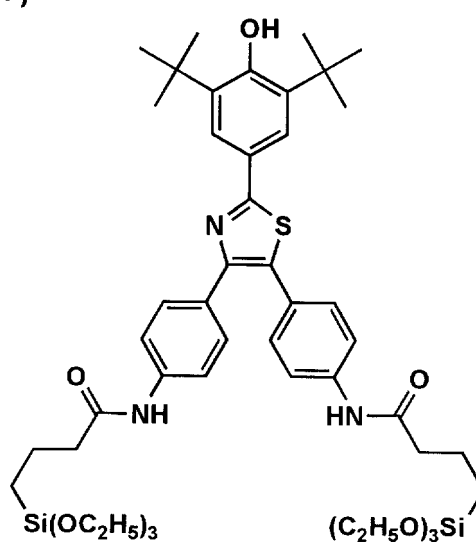
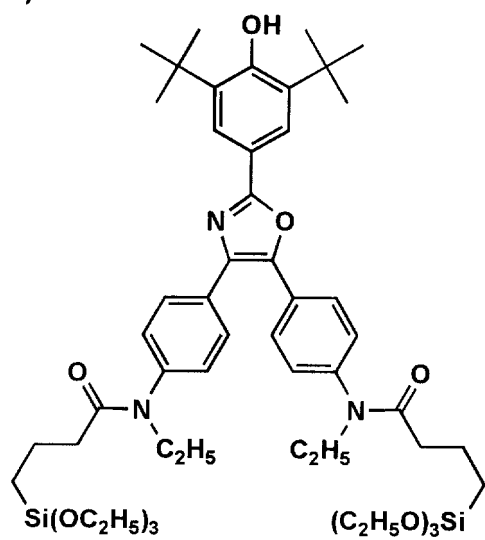
(L53)



(L55)



(L57)



20

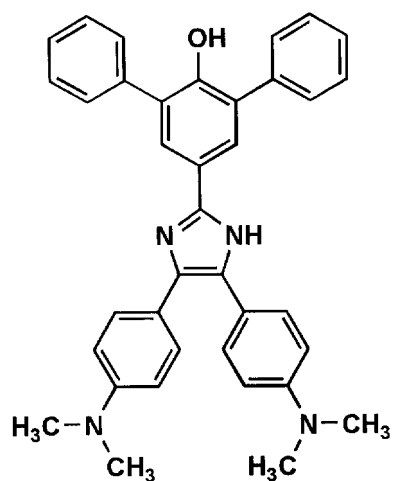
30

40

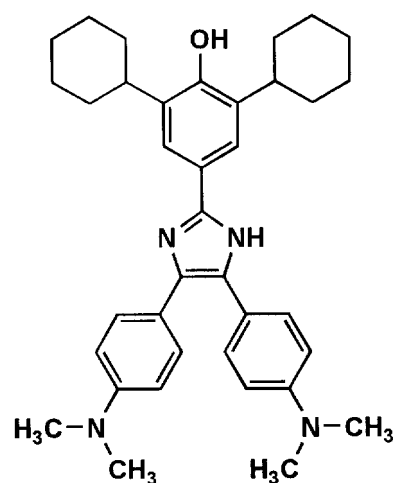
【 0 1 0 9 】

【化 1 5】

(L58)

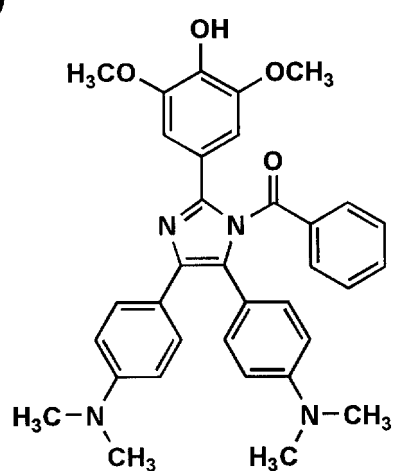


(L59)

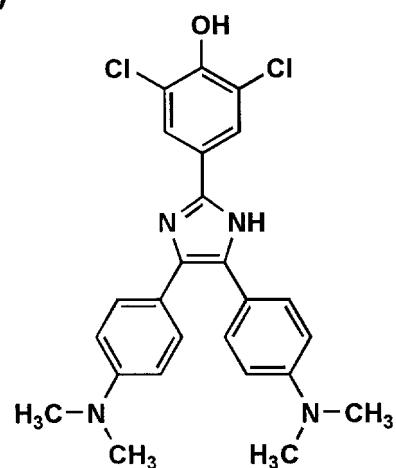


10

(L60)



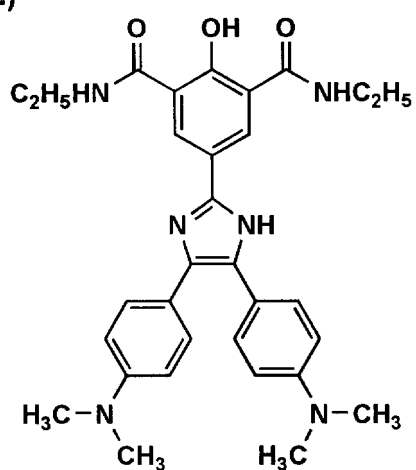
(L61)



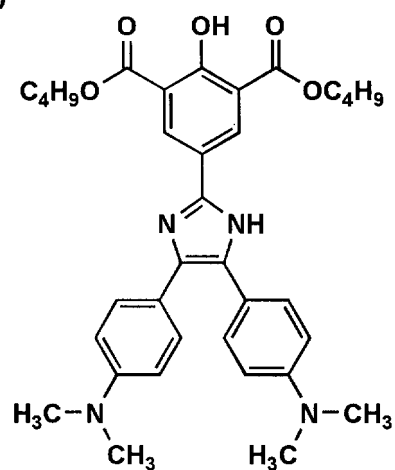
20

30

(L62)



(L63)

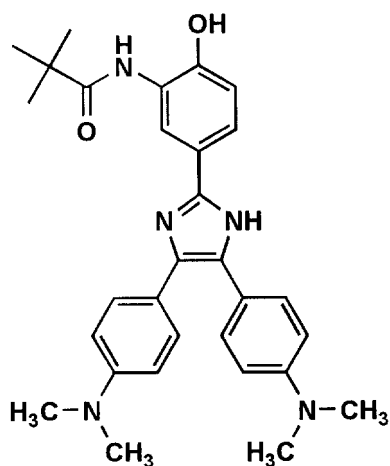


40

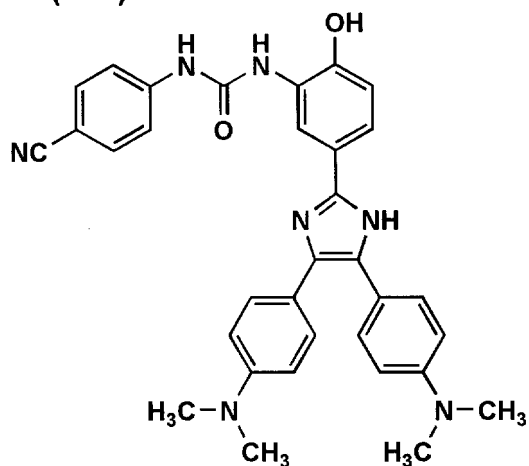
【 0 1 1 0 】

【化 1 6】

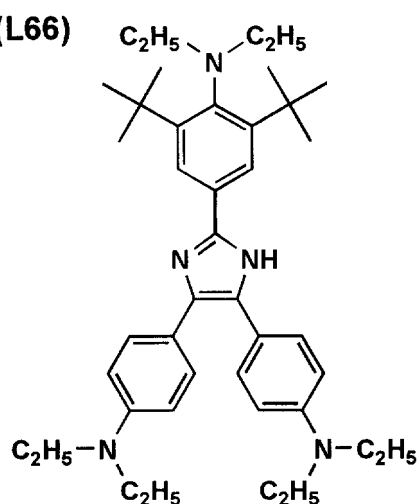
(L64)



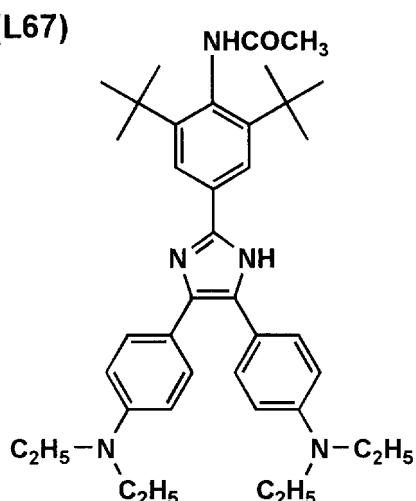
(L65)



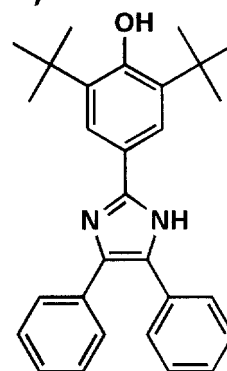
(L66)



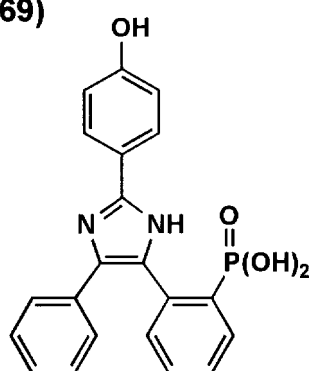
(L67)



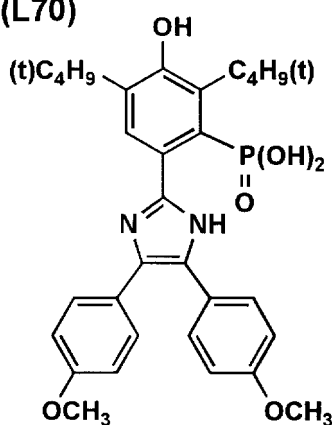
(L68)



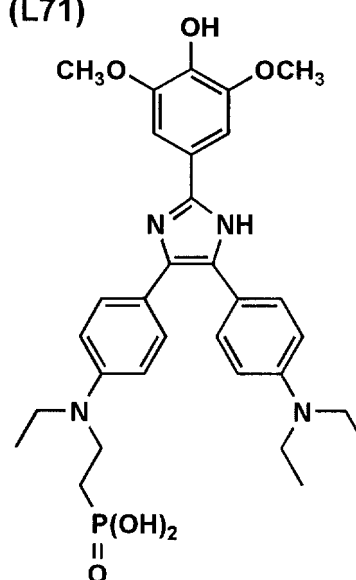
(L69)



(L70)



(L71)



【0111】

《電氣的に溶解、析出を行う金属化合物》

本発明の表示素子におけるEC化合物として、電気化学的に溶解と析出を示す金属化合

10

20

30

40

50

物を用いることもできる。

【0112】

このような金属種としては、銀、ビスマス、銅、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛等であり、更には黒色表示が良好に行える点で好ましいのは銀、ビスマスであり、特に、その黒色表示性から銀が好ましい。これら金属種は、金属塩化合物の形態、好ましくは銀塩化合物で添加されることが好ましい。

【0113】

本発明に好ましく適用できる銀塩化合物としては、銀または、銀を化学構造中に含む化合物、例えば、酸化銀、硫化銀、金属銀、銀コロイド粒子、ハロゲン化銀、銀錯体化合物、銀イオン等の化合物の総称であり、固体状態や液体への可溶化状態や気体状態等の相の状態種、中性、アニオン性、カチオン性等の荷電状態種は、特に問わない。

10

【0114】

本発明の表示素子においては、ヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、酸化銀、硫化銀、クエン酸銀、酢酸銀、ベヘン酸銀、p-トルエンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、メルカプト類との銀塩、イミノジ酢酸類との銀錯体、等の公知の銀塩化合物を用いることができる。これらの中でハロゲンやカルボン酸や銀との配位性を有する窒素原子を有しない化合物を銀塩として用いるのが好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸銀が好ましい。

【0115】

本発明に係る非水系電解質に含まれる金属イオン濃度は、 $0.2 \text{ モル} / \text{kg} \leq [\text{Metal}] \leq 2.0 \text{ モル} / \text{kg}$ が好ましい。金属イオン濃度が $0.2 \text{ モル} / \text{kg}$ 以上であれば、十分な濃度の銀溶液となり所望の駆動速度を得ることができ、 $2 \text{ モル} / \text{kg}$ 以下であれば析出を防止し、低温保存時での電解質液の安定性が向上する。

20

【0116】

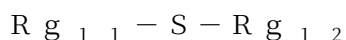
《銀塩溶媒》

本発明において、EC化合物として銀を用いる場合、銀塩溶媒として、下記一般式（G-1）または一般式（G-2）で表される化合物を含有することが好ましい。

【0117】

〈一般式（G-1）または一般式（G-2）で表される化合物〉

一般式（G-1）



30

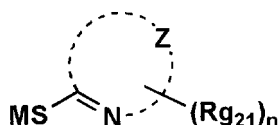
上記一般式（G-1）において、 Rg_{11} 、 Rg_{12} は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。また、これらの炭化水素基は、1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子またはハロゲン原子を含んでも良く、 Rg_{11} と Rg_{12} が互いに連結し、環状構造を取っても良い。

【0118】

【化17】

一般式(G-2)

40



【0119】

上記一般式（G-2）において、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を構成するのに必要な原子群を表す。nは0～5の整数を表し、Rg

50

g_{21} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、ヒドロキシ基または複素環基を表し、 n が 2 以上の場合、それぞれの $R_{g_{21}}$ は同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して縮合環を形成してもよい。

10

【0120】

本発明に好ましく適用することができる上記一般式 (G-1) で表されるチオエーテル化合物及び一般式 (G-2) で表されるメルカプト化合物は、金属種 (特に銀) の溶解析出を促進するための銀塩溶剤として機能する化合物である。

【0121】

銀塩溶剤とは、非水系電解質中で銀を可溶化できる化合物であり、例えば、銀と配位結合を生じさせ、銀と弱い供給結合を生じさせるような、銀と相互作用を示す化学構造種を含む化合物等と共存させて、銀または銀を含む化合物を可溶化物に変換する手段を用いるものが一般的である。化学構造種として、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシ基、イミノ基等が知られているが、本発明においては、一般式 (G-1) で表されるチオエーテル基を含有する化合物及び一般式 (G-2) で表されるメルカプトアゾール類は、銀溶剤として有用に作用し、かつ共存化合物への影響が少なく溶媒への溶解度が高い特徴がある。

20

【0122】

上記一般式 (G-1) において、 $R_{g_{11}}$ 、 $R_{g_{12}}$ は各々置換または無置換の炭化水素基を表すが、これらの炭化水素基では、1 個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子を含んでも良く、 $R_{g_{11}}$ と $R_{g_{12}}$ が互いに連結し、環状構造を取っても良い。

【0123】

炭化水素基に置換可能な基としては、例えば、アミノ基、グアニジノ基、4 級アンモニウム基、ヒドロキシ基、ハロゲン化合物、カルボン酸基、カルボキシレート基、アミド基、スルフィン酸基、スルホン酸基、スルフェート基、ホスホン酸基、ホスフェート基、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

30

【0124】

以下、本発明において適用可能な一般式 (G-1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

【0125】

G1-1: $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

G1-2: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

G1-3: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

G1-4: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

40

G1-5: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

G1-6: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

G1-7: $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G1-8: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$

G1-9: $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G1-10: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$

G1-11: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$

50

G 1-12 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G 1-13 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

G 1-14 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-15 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-16 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-17 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-18 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 10

G 1-19 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-20 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

G 1-21 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-22 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

G 1-23 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 20

G 1-24 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$

G 1-25 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$

G 1-26 : $\text{H}_2\text{NHN}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}_2$

G 1-27 : $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{C})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$

G 1-28 : $\text{H}_2\text{NO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$

G 1-29 : $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 30

G 1-30 : $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHO}_2\text{SCH}_3$

G 1-31 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$

G 1-32 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$

G 1-33 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH}=\text{C})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{=NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$

G 1-34 : $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$

【0126】

10

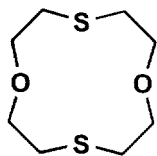
20

30

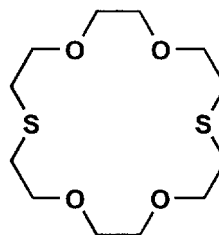
40

【化 1 8】

G1-35

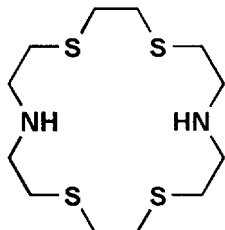


G1-36

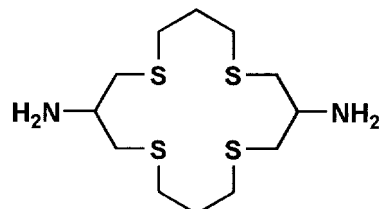


10

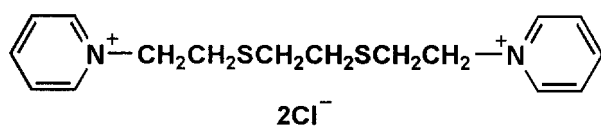
G1-37



G1-38



G1-39

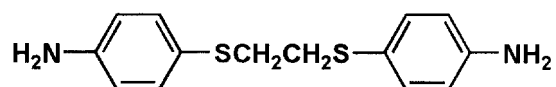


G1-40

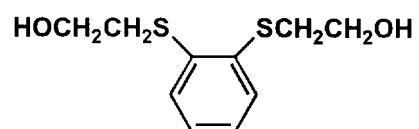


20

G1-41



G1-42

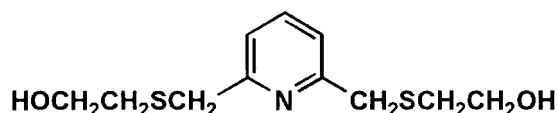


30

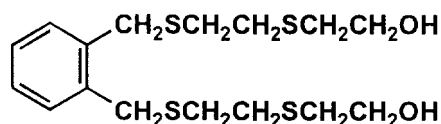
【 0 1 2 7】

【化 19】

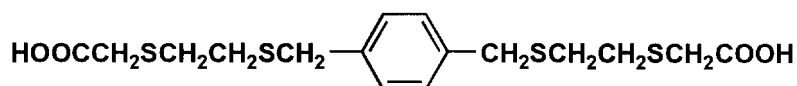
G1-43



G1-44

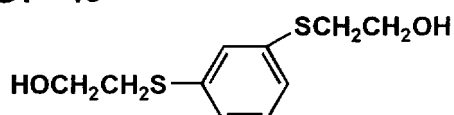


G1-45

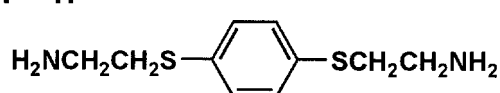


10

G1-46



G1-47



【0128】

20

上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果をいかに発揮できる観点から、特に、例示化合物 G1-2、G1-3 が好ましい。

【0129】

次いで、一般式 (G-2) で表される化合物について説明する。

【0130】

前記一般式 (G-2) において、M で表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag 等が挙げられ、4 級アンモニウムとしては、例えば、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺、N(C₄H₉)₄⁺、N(CH₃)₃C₁₂H₂₅⁺、N(CH₃)₃C₁₆H₃₃⁺、N(CH₃)₃CH₂C₆H₅⁺ 等が挙げられる。

【0131】

30

Z を構成成分とする含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセリナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0132】

R_{g21} で表される具体的な基としては、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル等、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等、アルキルカルボンアミド基としては、例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチロイルアミノ等、アリールカルボンアミド基としては、例えば、ベンゾイルアミノ等、アルキルスルホンアミド基としては、例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等、アリールスルホンアミド基としては、例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ等、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等、アルキルカルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ピペリジルカルバモイル、モルホルルカルバモイル等、アリールカルバモイル基としては、例えば、フェニルカルバモイル、メチルフェニ

40

50

ルカルバモイル、エチルフェニルカルバモイル、ベンジルフェニルカルバモイル等、アルキルスルファモイル基としては、例えば、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル、ピペリジルスルファモイル、モルホリルスルファモイル等、アリールスルファモイル基としては、例えば、フェニルスルファモイル、メチルフェニルスルファモイル、エチルフェニルスルファモイル、ベンジルフェニルスルファモイル等、アルキルスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等、アリールスルホニル基としては、例えば、フェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル等、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等、アリーロキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル等、アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル等、アリールカルボニル基としては、例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等、アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ等、複素環基としては、例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有するものを含む。

10

【0133】

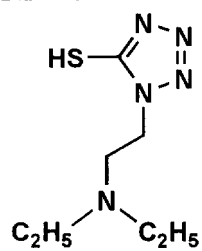
20

次に、一般式（G-2）で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

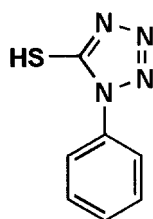
【0134】

【化 2 0】

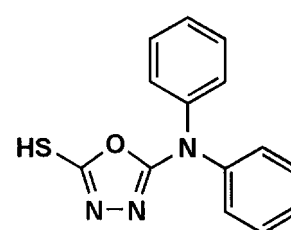
G2-1



G2-2

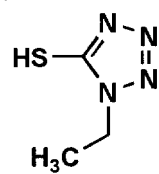


G2-3

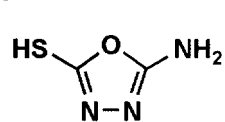


10

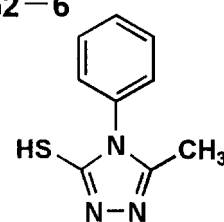
G2-4



G2-5

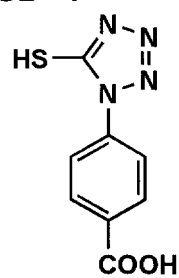


G2-6

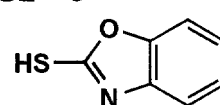


20

G2-7



G2-8

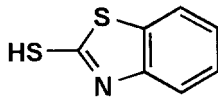


【 0 1 3 5】

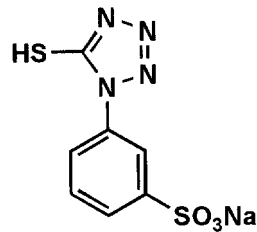
30

【化 2 1】

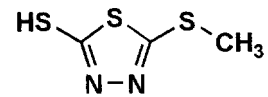
G2-9



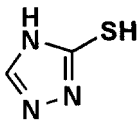
G2-10



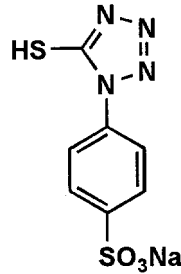
G2-11



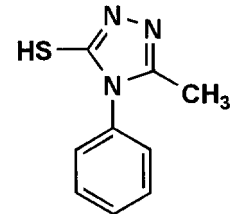
G2-12



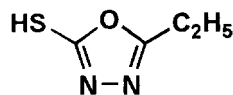
G2-13



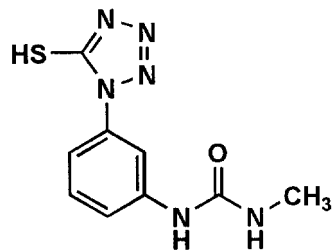
G2-14



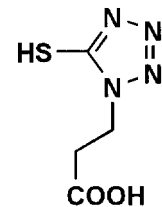
G2-15



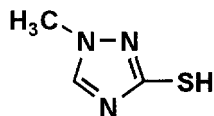
G2-16



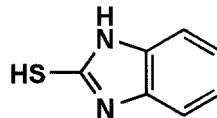
G2-17



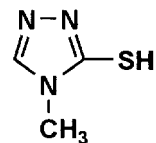
G2-18



G2-19



G2-20



【0136】

上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果を好適に発揮できる観点から、特に、例示化合物 G 2-12、G 2-13、G 2-18、G 2-20 が好ましい。

【0137】

〔溶媒〕

本発明に係る表示媒体には、溶媒としては、一般に電気化学セルや電池に用いられ、電気化学的な酸化還元反応により可逆的に溶解析出する金属塩化合物、プロモーター等各種添加剤を溶解できる溶媒を使用することができる。

【0138】

具体的には、無水酢酸、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、アセチルアセトン、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、γ-ブチ

10

20

30

40

50

ロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、プロピオニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、メチルピロリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、エチルジメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリス(トリフフロロメチル)ホスフェート、トリス(ペンタフフロロエチル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルホスフェート、テトラメチル尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、4-メチル-2-ペンタノン、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート、及びエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のポリエチレングリコール類などが使用可能である。

10

【0139】

さらに、常温溶融塩も溶媒として使用可能である。前記常温溶融塩とは、溶媒成分が含まれないイオン対のみからなる常温において溶融している(即ち液状の)イオン対からなる塩であり、通常、融点が20℃以下であり、20℃を越える温度で液状であるイオン対からなる塩を示す。常温溶融塩はその1種を単独で使用するができ、また2種以上を混合しても使用することもできる。

20

【0140】

本発明に用いる表示媒体溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が好ましく、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジオキサラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、スルホラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートが好ましい。溶媒はその1種を単独で使用しても良いし、また2種以上を混合して使用しても良い。

【0141】

〈一般式(S1)、(S2)で表される化合物〉

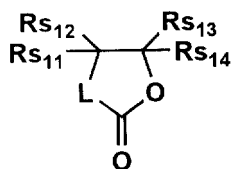
30

本発明において、特に好ましく用いられる溶媒は、下記一般式(S1)または(S2)で表される化合物である。

【0142】

【化22】

一般式(S1)



40

【0143】

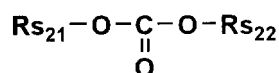
上記一般式(S1)において、Lは酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs₁₁からRs₁₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

【0144】

50

【化 2 3】

一般式(S2)



【0145】

10

一般式 (S2) において、 Rs_{21} 、 Rs_{22} は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

【0146】

はじめに、一般式 (S1) で表される化合物の詳細について説明する。

【0147】

前記一般式 (S1) において、L は酸素原子または CH_2 を表し、 Rs_{11} から Rs_{14} は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表し、これらの置換基は更に任意の置換基で置換されていても良い。

【0148】

20

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

【0149】

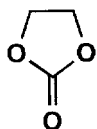
以下、一般式 (S1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

30

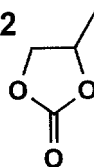
【0150】

【化 2 4】

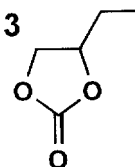
S1-1



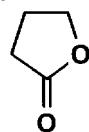
S1-2



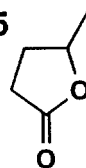
S1-3



S1-4



S1-5



40

【0151】

50

次いで、本発明に係る一般式（S2）で表される化合物の詳細について説明する。

【0152】

前記一般式（S2）において、 R_{S2-1} 、 R_{S2-2} は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

【0153】

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

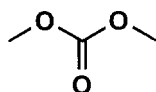
【0154】

以下、一般式（S2）で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

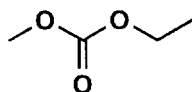
【0155】

【化25】

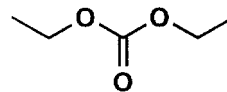
S2-1



S2-2



S2-3



【0156】

上記例示した一般式（S1）及び一般式（S2）で表される化合物の中でも、特に、例示化合物（S1-1）、（S1-2）、（S2-3）が好ましい。

【0157】

本発明に係る一般式（S1）、（S2）で表される化合物は表示媒体溶媒の1種であるが、本発明の表示素子においては、本発明の目的効果を損なわない範囲でさらに別の溶媒を併せて用いることができる。具体的には、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ブタノール、1-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、エタノール、メタノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、水等が挙げられる。これらの溶媒の内、凝固点が -20°C 以下、かつ沸点が 120°C 以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。

【0158】

さらに本発明で用いることのできる溶媒としては、J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", 4th ed., John Wiley & Sons (1986)、Y. Marcus, "I

on Solvation”, John Wiley & Sons (1985)、C. Reichardt, “Solvents and Solvent Effects in Chemistry”, 2nd ed., VCH (1988)、G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, “Nonaqueous Electrolytes Handbook”, Vol. 1, Academic Press (1972)に記載の化合物を挙げることができる。

【0159】

本発明において、表示媒体溶媒は単一種であっても、溶媒の混合物であってもよいが、エチレンカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。エチレンカーボネートの添加量は、全表示媒体溶媒質量の10質量%以上、90質量%以下が好ましい。特に好ましい表示媒体溶媒は、プロピレンカーボネート／エチレンカーボネートの質量比が7／3～3／7の混合溶媒である。プロピレンカーボネート比が7／3より大きいとイオン伝導性が劣り応答速度が低下し、3／7より小さいと低温時に電解質が析出しやすくなる。

10

【0160】

《電解質添加の増粘剤》

本発明の表示素子においては、電解質に増粘剤を使用することができ、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（アルキレングリコール）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類、疎水性透明バインダとして、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げられる。

20

【0161】

これらの増粘剤は2種以上を併用して用いてもよい。また、特開昭64-13546号公報の71～75頁に記載の化合物を挙げることができる。これらの中で好ましく用いられる化合物は、各種添加剤との相溶性と白色粒子の分散安定性向上の観点から、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ヒドロキシプロピルセルロース類、ポリアルキレングリコール類である。

30

【0162】

《その他の添加剤》

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

40

【0163】

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

【0164】

これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を、

50

下記表 1 に示す。

【 0 1 6 5 】

【表 1】

添加剤	RD17643		RD18716	RD308119	
項目	ページ	分類	ページ	ページ	分類
化学増感剤	23	III	648右上	996	III
増感色素	23	IV	648、649	996～998	IV
減感色素	23	IV	—	998	IV
染料	25、26	VIII	649、650	1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648右上	—	—
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649右上	1006、1007	VI
増白剤	24	VIII	—	998	V
硬膜剤	26	XXI	651左	1004、1005	X
界面活性剤	26、27	XI	650右	1005、1006	XI
帯電防止剤	27	XII	650右	1006、1007	XIII
可塑剤	27	XII	650右	1006	XII
スベリ剤	27	XII	—	—	—
マット剤	28	XVI	650右	1008、1009	XVI
バインダ	26	XXII	—	1003、1004	IX
支持体	28	XVII	—	1009	XVII

【 0 1 6 6 】

《表示素子のその他の構成要素》

本発明の表示素子には、必要に応じて、シール剤、柱状構造物、スペーサー粒子を用いることができる。

【 0 1 6 7 】

シール剤は外に漏れないように封入するためのものであり封止剤とも呼ばれ、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、エンチオール系樹脂、シリコン系樹脂、変性ポリマー樹脂等の、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型、嫌気硬化型等の硬化タイプを用いることができる。

【 0 1 6 8 】

柱状構造物は、基板間の強い自己保持性（強度）を付与し、例えば、格子配列等の所定のパターンに一定の間隔で配列された、円柱状体、四角柱状体、楕円柱状体、台形柱状体等の柱状構造物を挙げることができる。また、所定間隔で配置されたストライプ状のものでもよい。この柱状構造物はランダムな配列ではなく、等間隔な配列、間隔が徐々に変化する配列、所定の配置パターンが一定の周期で繰り返される配列等、基板の間隔を適切に保持でき、且つ、画像表示を妨げないように考慮された配列であることが好ましい。柱状構造物は表示素子の表示領域に占める面積の割合が 1 ～ 40 % であれば、表示素子として実用上十分な強度が得られる。

【 0 1 6 9 】

一対の基板間には、該基板間のギャップを均一に保持するためのスペーサーが設けられていてもよい。このスペーサーとしては、樹脂製または無機酸化物製の球体を例示できる。また、表面に熱可塑性の樹脂がコーティングしてある固着スペーサーも好適に用いられる。基板間のギャップを均一に保持するために柱状構造物のみを設けてもよいが、スペーサー及び柱状構造物をいずれも設けてもよいし、柱状構造物に代えて、スペーサーのみを

スペース保持部材として使用してもよい。スペーサーの直径は柱状構造物を形成する場合はその高さ以下、好ましくは当該高さに等しい。柱状構造物を形成しない場合はスペーサーの直径がセルギャップの厚みに相当する。

【0170】

《表示素子の駆動方法》

本発明の表示素子の駆動操作は、単純マトリックス駆動であっても、アクティブマトリックス駆動であってもよい。本発明でいう単純マトリックス駆動とは、複数の正極を含む正極ラインと複数の負極を含む負極ラインとが対向する形で互いのラインが垂直方向に交差した回路に、順次電流を印加する駆動方法のことを言う。単純マトリックス駆動を用いることにより、回路構成や駆動ICを簡略化でき安価に製造できるメリットがある。アクティブマトリックス駆動は、走査線、データライン、電流供給ラインが基盤目状に形成され、各基盤目に設けられたTFT回路により駆動させる方式である。画素毎にスイッチングが行えるので、階調やメモリー機能などのメリットがあり、例えば、特開2004-29327号の図5に記載されている回路を用いることができる。

【0171】

《商品適用》

本発明の表示素子は、電子書籍分野、IDカード関連分野、公共関連分野、交通関連分野、放送関連分野、決済関連分野、流通物流関連分野等の用いることができる。具体的には、ドア用のキー、学生証、社員証、各種会員カード、コンビニストア用カード、デパート用カード、自動販売機用カード、ガソリンステーション用カード、地下鉄や鉄道用のカード、バスカード、キャッシュカード、クレジットカード、ハイウェイカード、運転免許証、病院の診察カード、電子カルテ、健康保険証、住民基本台帳、パスポート、電子ブック等が挙げられる。

【実施例】

【0172】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0173】

《表示媒体の調製》

〔表示媒体1の調製：比較例〕

ジメチルホルムアミド(DMF)20質量部に、二酸化チタン粒子(平均粒径約0.25 μ m)を0.2質量部分散させ、これにポリアクリル酸(平均分子量:5000)0.3質量部を溶解したDMF10質量部を添加した後、攪拌、混合して分散液を調製した。次いで、この分散液を水熱反応容器(三愛科学社製、HU-50)中で、180℃で6時間の重合反応を行い、反応終了後、反応容器温度が50℃以下になるまで冷却し、溶液を取り出した後、水120質量部を添加して攪拌混合した。

【0174】

次いで、エバポレータでDMFおよび水を除去した後、再度、水20質量部を添加してポリアクリル酸結合二酸化チタン水溶液を得た。この水溶液に、2モル/Lの塩酸1質量部を添加してポリアクリル酸結合二酸化チタン微粒子を沈殿させ、遠心後に上澄み液を除去することにより、未反応のポリアクリル酸を分離した。再度水を添加して洗浄を行い、遠心後に水を除去した。50mMリン酸緩衝液(pH7.0)を10質量部添加した後、200Hzで30分間超音波処理を行い、ポリアクリル酸結合二酸化チタン微粒子を分散させた。超音波処理後、0.45 μ mのフィルターで濾過して、脱塩カラムPD10で脱塩した後、100℃で乾燥して、ポリアクリル酸結合二酸化チタンを得た。

【0175】

次いで、ジメチルスルホキシド2.5質量部中に、ヨウ化ナトリウム0.09質量部、ヨウ化銀0.075質量部を加えて完全に溶解させた後に、上記ポリアクリル酸で処理した二酸化チタン粒子を3質量部加え攪拌し、次いでポリビニルピロリドン(平均分子量1

5, 000) を 0.1 質量部添加して 120℃ に加熱しながら 1 時間攪拌し、表示媒体 1 を得た。

【0176】

〔表示媒体 2 の調製：比較例〕

二酸化チタン粒子（平均粒径約 0.25 μm）90 質量部を水 500 ml に加え、均一に分散させて分散液を調製した。

【0177】

次いで、三井石油化学社製の酸化ポリオレフィン 4202-E を 1.5 g、キシロールを 5 g、イソプロピルアルコールを 5 g 加えて、加熱溶解した。これに、KOH 水溶液を 1.5 当量加えて中和し、上記分散液に添加、攪拌して完全に乳化させ、次いで 15% の硫酸アルミニウム水溶液 1.0 ml を滴下し、10 分間攪拌を続けた。

10

【0178】

これを吸引ろ過器で脱水した後、105℃ で 16 時間乾燥し、ポリオレフィン樹脂で表面処理した二酸化チタン粒子を得た。

【0179】

次いで、上記表示媒体 1 の調製において、ポリアクリル酸で表面処理した二酸化チタン粒子に代えて、上記調製したポリオレフィン樹脂で表面処理した二酸化チタン粒子を用いた以外は同様にして、表示媒体 2 を得た。

【0180】

〔表示媒体 3 の調製：比較例〕

20

二酸化チタン粒子（平均粒径約 0.25 μm）30 質量部を十分乾燥して、ドラムドライヤー型の回転金属反応器にて脱気した。該反応器中で酸化チタン粒子を攪拌しながら、四塩化チタン蒸気の 0.014 質量部と窒素ガスとの混合ガスを反応器中に導入し、15 分攪拌を続けた後、ジエチルアルミニウムクロリド蒸気の 0.08 質量部と窒素ガスとの混合ガスを反応器中に導入してさらに 15 分間攪拌した。次いで、攪拌を続けたまま反応器中にエチレンガスを導入して、反応器内を 303 kPa に昇圧させ、そのままエチレンガスの導入を続け、反応器内を 80℃ で 303 kPa に保ちながら 20 分間反応させ、ポリエチレンで被覆した二酸化チタン粒子を得た。

【0181】

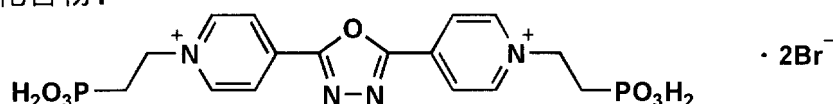
次いで、1 モル/L の過塩素酸リチウムのポリカーボネート溶液の 2.5 質量部に、エレクトロクロミック化合物として、EC 化合物 1 を 0.2 モル/L となるように溶解させた。この液に、上記ポリエチレンで被覆した二酸化チタン粒子を 2.5 質量部添加し、超音波分散で分散し、これにポリエチレングリコール（平均分子量 50 万）を 4 質量部相当加え、加熱溶解して、表示媒体 3 を調製した。

30

【0182】

【化 26】

EC 化合物 1



40

【0183】

〔表示媒体 4 の調製：本発明〕

ポリビニルアルコールとして PVA-117（クラレ社製）の 3 質量% 水溶液 10 質量部を 40℃ に保ち、これに二酸化チタン粒子（平均粒径 0.25 μm）30 質量部を添加し、ゆっくり攪拌した。この分散液を攪拌しながら、γ-ブチロラクトンを徐々に添加し、PVA-117 を二酸化チタン粒子表面に析出させた。次いで、40 質量部の γ-ブチ

50

ロラク톤を添加した状態で、攪拌を約3時間続け、次いで80℃に加熱して緩やかに水分を蒸発させ、PVA-117で被覆した二酸化チタン粒子のγ-ブチロラクトン分散液を得た。

【0184】

次いで、γ-ブチロラクトン2.5質量部中に、ヨウ化ナトリウム0.09質量部、ヨウ化銀0.075質量部を加えて完全に溶解させた後、ポリビニルピロリドン（平均分子量15,000）を0.1質量部添加して120℃で加熱しながら1時間攪拌し、これに上記PVA-117で被覆した酸化チタン粒子分散液を、二酸化チタン粒子の質量が2質量部となるように添加し、表示媒体4を得た。

【0185】

〔表示媒体5の調製：本発明〕

ポリビニルアルコールとしてPVA-235（クラレ社製）の3質量%水溶液の10質量部を40℃に保ち、これに二酸化チタン粒子（平均粒径0.25μm）30質量部を添加し、ゆっくり攪拌した。この分散液を攪拌しながら、γ-ブチロラク톤を徐々に添加し、PVA-235を二酸化チタン粒子表面に析出させた。40質量部のγ-ブチロラク톤を添加した状態で、攪拌を約3時間続け、二酸化チタン粒子を取り出し、乾燥させて、PVA-235で被覆した二酸化チタン粒子を得た。

【0186】

次いで、プロピレンカーボネートの2.5質量部中に、例示化合物（G1-2）を0.09質量部、p-トルエンスルホン酸銀を0.075質量部加えて完全に溶解させた後に、上記PVA-235で処理した二酸化チタン粒子を3質量部加え攪拌し、次いでポリエチレングリコール（平均分子量4万）を0.1質量部添加して120℃に加熱しながら1時間攪拌し、表示媒体5を得た。

【0187】

〔表示媒体6の調製：本発明〕

紫外線遮断下において、紫外線硬化型樹脂として日立化成工業株式会社製のヒタロイド7851の2質量部に二酸化チタン粒子（平均粒径0.25μm）を20質量部添加し、混練した。これをボールミルにて粉碎し、攪拌しながら紫外線を照射し、これを洗浄、ろ過して、ヒタロイド7851で被覆した二酸化チタン粒子を得た。

【0188】

次いで、上記表示媒体5の調製において、PVA-235で処理した二酸化チタン粒子に代えて、上記調製したヒタロイド7851で被覆した二酸化チタン粒子を用いた以外は同様にして、表示媒体6を調製した。

【0189】

〔表示媒体7の調製：本発明〕

紫外線遮断下において、紫外線硬化型樹脂として株式会社スリーボンド製のスリーボンド3042Bの2質量部に二酸化チタン粒子（平均粒径0.25μm）を20質量部添加し、混練した。これをボールミルにて粉碎し、攪拌しながら紫外線を照射し、これを洗浄、ろ過してスリーボンド3042Bで被覆した二酸化チタン粒子を得た。

【0190】

次いで、上記表示媒体5の調製において、PVA-235で処理した二酸化チタン粒子に代えて、上記調製したスリーボンド3042Bで被覆した二酸化チタン粒子を用いた以外は同様にして、表示媒体7を調製した。

【0191】

〔表示媒体8の調製：本発明〕

特開2008-201853号公報の実施例2に記載した方法に準拠し、二酸化チタン粒子（平均粒径0.25μm）を用いて、シランカップリング剤を介してポリスチレングラフトを導入した二酸化チタン粒子を調製した。

【0192】

次いで、上記表示媒体5の調製において、PVA-235で処理した二酸化チタン粒子

10

20

30

40

50

に代えて、上記調製したポリスチレングラフトを導入した二酸化チタン粒子を用いた以外は同様に、表示媒体 8 を調製した。

【0193】

〔表示媒体 9 の調製：本発明〕

メタノール 40 質量部に、シランカップリング剤である 3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシランを 3 質量部滴下、溶解、攪拌し、これに二酸化チタン（平均粒径 0.25 μm）9 質量部を添加した。80℃に加熱し、攪拌を続け、二酸化チタン粒子表面にシランカップリング剤を導入した。これをろ過して取り出した二酸化チタン粒子を、メタクリル酸メチル 30 質量部中に塩化銅 0.5 質量部、4,4'-ジ（5-ノニル）-2,2'-ビピリジン 2 質量部添加した溶液に加え、窒素雰囲気下、65℃で 24 時間攪拌し、グラフト重合を行った。得られた二酸化チタン粒子は水を用いて洗浄し、乾燥させ、表面にメタクリル酸メチルグラフトを導入した二酸化チタン粒子を得た。

10

【0194】

次いで、上記表示媒体 5 の調製において、PVA-235 で処理した二酸化チタン粒子に代えて、上記調製した表面にメタクリル酸メチルグラフトを導入した二酸化チタン粒子を用いた以外は同様に、表示媒体 9 を調製した。

【0195】

〔表示媒体 10 の調製：本発明〕

γ-ブチロラクロンに、過塩素酸リチウムを 0.1 モル/L 溶解させ、エレクトロクロミック化合物として EC 化合物 1 を 0.2 モル/L となるように添加、溶解させた。この液に、表示媒体 7 の調製で用いたスリーボンド 3042B で被覆した二酸化チタン粒子を 2.5 質量部添加し、超音波分散で分散し、これにポリエチレングリコール（平均分子量 50 万）を 4 質量部相当加え、加熱溶解して、表示媒体 10 を調製した。

20

【0196】

〔表示媒体 11 の調製：本発明〕

上記表示媒体 10 の作製において、EC 化合物 1 を同モルの例示化合物（L1）に変更し、更に表示媒体 7 の調製で用いたスリーボンド 3042B で被覆した二酸化チタン粒子を、同量の表示媒体 6 の調製で用いたヒタロイド 7851 で被覆した二酸化チタン粒子に変更した以外は同様に、表示媒体 11 を調製した。

【0197】

〔表示媒体 12 の調製：本発明〕

上記表示媒体 10 の作製において、表示媒体 7 の調製で用いたスリーボンド 3042B で被覆した二酸化チタン粒子に代えて、同量の表示媒体 8 の調製で用いたポリスチレングラフトを導入した二酸化チタン粒子に変更した以外は同様に、表示媒体 12 を調製した。

30

【0198】

〔表示媒体 13 の調製：本発明〕

上記表示媒体 11 の作製において、表示媒体 6 の調製で用いたヒタロイド 7851 で被覆した二酸化チタン粒子に代えて、表示媒体 8 の調製で用いたポリスチレングラフトを導入した二酸化チタン粒子に変更した以外は同様に、表示媒体 13 を調製した。

40

【0199】

〔表示媒体 14 の調製：本発明〕

ジメチルスルホキシド 5.0 質量部に、エレクトロクロミック化合物として例示化合物（L1）を 0.8 質量部、トリフェニルホスフィン 0.30 質量部、テトラブチルアンモニウムパークロライドを 0.05 質量部、p-トルエンスルホン酸銀（トシル酸銀）を 0.30 質量部、例示化合物（G1-13）を 0.4 質量部添加、溶解した後、ポリエチレングリコール（平均分子量 50 万）を 2 質量部添加、加熱、溶解し、これに、表示媒体 9 の調性で用いた表面にメタクリル酸メチルグラフトを導入した二酸化チタン粒子を 2.5 質量部添加、分散して、表示媒体 14 を調製した。

【0200】

50

《電極の作製》

〔電極 1 の作製〕

市販のITO膜付きガラス（ガラス厚み1.5mm）を、公知の方法でエッチングし、ピッチ145μm、電極幅130μmの電極を形成し、電極1を得た。

【0201】

〔電極 2 の作製〕

厚さ1.5mmで10cm×10cmのガラス基板上に、公知の方法を用いて、電極厚み0.8μm、ピッチ145μm、電極間隔130μmの銀-パラジウム電極を形成して、電極2を得た。

【0202】

〔電極 3 の作製〕

厚み0.7mmのガラス基板上に、図2に示す画素電極の配置パターンからなる銀-パラジウム電極をスパッタリングにより形成し、電極3を作製した。画素電極対の間隔は130μm、隣接する画素電極対の間隔は10μm、各電極のサイズは幅5μm、長さ140μm、厚み2μmとした。

【0203】

《表示素子の作製》

下記の方法に従って、表示素子1～14を作製した。

【0204】

〔表示素子1～12、14の作製〕

周辺部を、平均粒径が40μmのガラス製球形ビーズ状スペーサーを体積分率として10%含むオレフィン系封止剤で縁取りした電極2の上に、表示媒体1～12、14をそれぞれ注入し、電極1を貼り合せ、加熱押圧した後、紫外線で硬化して、表示素子1～12、14を作製した。

【0205】

〔表示素子13の作製〕

周辺部を、平均粒径が40μmのガラス製球形ビーズ状スペーサーを体積分率として10%含むオレフィン系封止剤で縁取りした電極3の上に、表示媒体13を注入し、厚み0.7mmのガラス基板を貼り合せ、加熱押圧した後紫外線にて硬化し、表示素子13を得た。

【0206】

《表示素子の評価》

上記作製した各表示素子について、下記の各評価を行った。

【0207】

〔耐光性の評価〕

室温で、5万ルクス昼光光源下に1ヶ月、各表示素子を放置した後に、駆動評価を行った。

【0208】

1.5Vの電圧をかけ、白と着色のコントラストが5となる電圧印加時間を求め、この条件で千回の書き換え（表示と消去の繰返し）を行った。

【0209】

次いで、下式に従って千回の書き換えの後のコントラスト変化率を求め、下記の基準に従って、耐光性を評価した。評価ランクが△以上であれば、実用上許容される品質であると判定した。

【0210】

コントラストは、着色表示の反射率／白色表示（画像消去時）の反射率とし、エレクトロクロミック素子の場合は最大反射を示す波長で測定し、黒表示は、550nmでの反射率を求めた。

【0211】

コントラスト変化率＝千回後のコントラスト／初期コントラスト（＝5）×100（％

10

20

30

40

50

)

- ◎：コントラスト変化率が、９０％以上である
 ○：コントラスト変化率が、７５％以上、９０％未満である
 △：コントラスト変化率が、５０％以上、７５％未満である
 ×：コントラスト変化率が、５０％未満である
 ××：千回の書き換え前に駆動できなくなった

〔耐光・耐熱性の評価〕

上記耐光性の評価を行った各表示素子を、湿度６０％ＲＨ、温度８５℃の環境下に２４時間放置した後、耐光性の評価と同様に行き換え評価を行った後、同様にしてコントラスト変化率の測定を行い、上記と同様の基準で耐光・耐熱性の評価を行った。

10

【０２１２】

以上により得られた結果を、表２に示す。

【０２１３】

【表２】

表示素子 番号	耐光性	耐光・耐熱性	備考
１	×	××	比較例
２	×	××	比較例
３	△	×	比較例
４	○	△	本発明
５	○	○	本発明
６	○	○	本発明
７	◎	○	本発明
８	○	○	本発明
９	◎	○	本発明
１０	◎	○	本発明
１１	◎	◎	本発明
１２	◎	○	本発明
１３	◎	◎	本発明
１４	◎	◎	本発明

20

30

【０２１４】

表２に記載した結果より明らかな様に、本発明の表示素子は、比較例に対し、光と熱に対する耐久性が格段に向上していることが分かる。

【０２１５】

特に、表示素子７と８、表示素子１０と１１を比較した場合、一般式（Ｌ）で表されるエレクトロクロミック化合物を用いた場合に、耐久性がより一層向上していることが分かる。

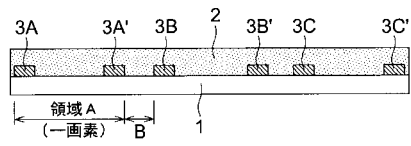
40

【符号の説明】

【０２１６】

- １ 基板
- ２ 表示媒体（エレクトロクロミック層）
- ３Ａ、３Ａ'、３Ｂ、３Ｂ'、３Ｃ、３Ｃ'、３Ｄ、３Ｄ' 電極

【図 1】



【図 2】

