

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4968061号
(P4968061)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012.4.13)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/17 (2006.01)

G O 9 G 3/38 (2006.01)

G O 9 F 9/30 (2006.01)

G O 9 G 3/20 (2006.01)

G O 2 F 1/17

G O 9 G 3/38

G O 9 F 9/30 3 8 0

G O 9 G 3/20 6 2 1 F

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2007-501519 (P2007-501519)	(73) 特許権者	000001270
(86) (22) 出願日	平成18年1月12日 (2006.1.12)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/300244		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W02006/082697	(74) 代理人	100085501
(87) 国際公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		弁理士 佐野 静夫
審査請求日	平成21年1月6日 (2009.1.6)	(74) 代理人	100128842
(31) 優先権主張番号	特願2005-28671 (P2005-28671)		弁理士 井上 温
(32) 優先日	平成17年2月4日 (2005.2.4)	(72) 発明者	荅口 典之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本国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
		審査官	瀬川 勝久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示素子及びその駆動方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

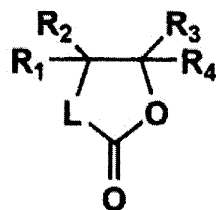
対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質層を有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の白化／黒化駆動操作を行い画素を白化／黒化する表示素子であって、

該電解質層が実質的にヨウ素イオンを含まず、かつ白化駆動時において画素毎の白化駆動は行わず、黒化度合いが異なる少なくとも2つの画素を同時に白化駆動しうるとともに、

前記電解質層が、下記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種と、下記一般式(3)または一般式(4)で表される化合物の少なくとも1種とを含有する表示素子。

【化 1】

一般式(1)

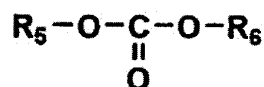


10

〔式中、Lは酸素原子またはCH₂を表し、R₁～R₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

【化 2】

一般式(2)



20

〔式中、R₅、R₆は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

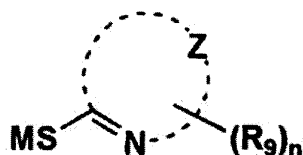
一般式(3)

R₇-S-R₈〔式中、R₇、R₈は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。〕

【化 3】

一般式(4)

30



〔式中、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は含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₉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、カルボキシル基、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R₉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。〕

40

【請求項 2】

前記電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を〔X〕(モル

50

/ k g) とし、前記電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を [A g] (モル / k g) としたとき、下式 (1) で規定する条件を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

式 (1)

$$0 \leq [X] / [A g] \leq 0.01$$

【請求項 3】

前記駆動操作が、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の表示素子。

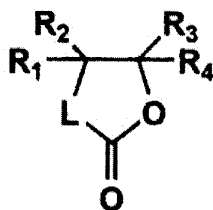
【請求項 4】

対向電極の駆動操作により黒化した黒化度合いが異なる少なくとも 2 つの画素を、画素毎の白化駆動は行わず、同時に白化リセット駆動を行なう表示素子の駆動方法であって、該表示素子が、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行う表示素子であり、対向電極間に、銀または銀を化学構造中に含む化合物を含有し、且つ実質的にヨウ素イオンを含有しない電解質層を有する表示素子の駆動方法において、

該表示素子の電解質層が、更に、下記の一般式 (1) または一般式 (2) で表される化合物の少なくとも 1 種と、下記の一般式 (3) または一般式 (4) で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする表示素子の駆動方法。

【化 1】

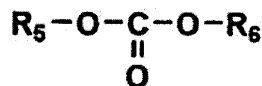
一般式(1)



〔式中、L は酸素原子または C H₂ を表し、R₁ ~ R₄ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

【化 2】

一般式(2)



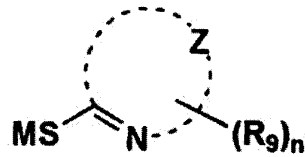
〔式中、R₅、R₆ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

一般式 (3)

R₇ - S - R₈〔式中、R₇、R₈ は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。ただし、S 原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。〕

【化 3】

一般式(4)



〔式中、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は含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₉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、カルボキシル基、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R₉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。〕

【請求項5】

請求項4に記載の表示素子の駆動方法において、前記表示素子の電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を〔X〕（モル/kg）とし、前記電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を〔Ag〕（モル/kg）としたとき、下式（1）で規定する条件を満たす表示素子を用いることを特徴とする表示素子の駆動方法。

式（1）

$$0 \leq [X] / [Ag] \leq 0.01$$

【請求項6】

前記駆動操作が、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の表示素子の駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀の溶解析出を利用した電気化学的な表示素子及びその駆動方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータの動作速度の向上、ネットワークインフラの普及、データストレージの大容量化と低価格化に伴い、従来紙への印刷物で提供されたドキュメントや画像等の情報を、より簡便な電子情報として入手、電子情報を閲覧する機会が益々増大している。

【0003】

このような電子情報の閲覧手段として、従来の液晶ディスプレイやCRT、また近年では、有機ELディスプレイ等の発光型が主として用いられているが、特に、電子情報がドキュメント情報の場合、比較的長時間にわたってこの閲覧手段を注視する必要がある、これらの行為は必ずしも人間に優しい手段とは言い難く、一般に発光型のディスプレイの欠点として、フリッカーで目が疲労する、持ち運びに不便、読む姿勢が制限され、静止画面に視線を合わせる必要が生じる、長時間読むと消費電力が高む等が知られている。

【0004】

10

20

30

40

50

これらの欠点を補う表示手段として、外光を利用し、像保持の為に電力を消費しない（メモリー性）反射型ディスプレイが知られているが、下記の理由で十分な性能を有しているとは言い難い。

【 0 0 0 5 】

すなわち、反射型液晶等の偏光板を用いる方式は、反射率が約 4 0 % と低く白表示に難があり、また構成部材の作製に用いる製法の多くは簡便とは言い難い。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、また有機物同士の屈折率差を利用しているため、得られる画像のコントラストが十分でない。また、ポリマーネットワーク型液晶は電圧が高いことと、メモリー性を向上させるために複雑な T F T 回路が必要である等の課題を抱えている。また、電気泳動法による表示素子は、1 0 V 以上の高い電圧が必要となり、電気泳動性粒子凝集による耐久性に懸念がある。また、エレクトロクロミック表示素子は、3 V 以下の低電圧で駆動が可能であるが、黒色またはカラー色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、グリーン、レッド等）の色品質が十分でなく、メモリー性を確保するため表示セルに蒸着膜等の複雑な膜構成が必要などの懸念点がある。

10

【 0 0 0 6 】

これら上述の各方式の欠点を解消する表示方式として、金属または金属塩の溶解析出を利用するエレクトロデポジション（以下 E D と略す）方式が知られている。E D 方式は、3 V 以下の低電圧で駆動が可能で、簡便なセル構成、黒と白のコントラストや黒品質に優れる等の利点があり、様々な方法が開示されている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照。）。

【 0 0 0 7 】

20

本発明者は、上記各特許文献に開示されている技術を詳細に検討した結果、従来技術では、黒化駆動時と同様に、白化駆動時においても黒化の度合いに応じた画素毎の白化駆動操作が必要となり、その結果、トータルの画面切り替え時間の遅延を招いてしまうという課題を見だし本発明を成すに至った。

【特許文献 1】米国特許第 4 , 2 4 0 , 7 1 6 号明細書

【特許文献 2】特許第 3 4 2 8 6 0 3 号明細書

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 4 1 2 2 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

30

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、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、表示コントラストが高い表示素子で、画面切り替え時間を短縮した表示素子及びその駆動方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

1 . 対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質層を有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の白化 / 黒化駆動操作を行い画素を白化 / 黒化する表示素子であって、該電解質層が実質的にヨウ素イオンを含まず、かつ白化駆動時において画素毎の白化駆動は行わず、黒化度合いが異なる少なくとも 2 つの画素を同時に白化駆動しうる表示素子。

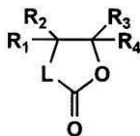
40

2 . 前記電解質層が、下記一般式（ 1 ）または一般式（ 2 ）で表される化合物の少なくとも 1 種と、下記一般式（ 3 ）または一般式（ 4 ）で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする 1 に記載の表示素子。

【 0 0 1 0 】

【化 1】

一般式(1)



【 0 0 1 1 】

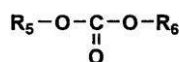
〔式中、Lは酸素原子またはC H₂を表し、R₁～R₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

10

【 0 0 1 2 】

【化 2】

一般式(2)

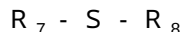


【 0 0 1 3 】

〔式中、R₅、R₆は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

20

一般式(3)

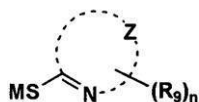


〔式中、R₇、R₈は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。〕

【 0 0 1 4 】

【化 3】

一般式(4)



30

【 0 0 1 5 】

〔式中、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は含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₉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R₉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。〕

40

3. 前記電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を[X] (モル / kg) とし、前記電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を[Ag] (モル / kg) としたとき、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする1または2に記載の表示素子。

50

【 0 0 1 6 】

式 (1)

$$0 \quad [X] / [Ag] \quad 0.01$$

4 . 前記駆動操作が、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

5 . 対向電極の駆動操作により黒化した黒化度合いが異なる少なくとも 2 つの画素を、画素毎の白化駆動は行わず、同時に白化駆動を行なう表示素子の駆動方法において、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行う表示素子であって、対向電極間に、銀または銀を化学構造中に含む化合物を含有し、且つ実質的にヨウ素イオンを含有しない電解質層を有する表示素子を用いることを特徴とする表示素子の駆動方法。

10

6 . 上記 5 に記載の表示素子の駆動方法において、前記表示素子の電解質層が、上記一般式 (1) または一般式 (2) で表される化合物の少なくとも 1 種と、上記一般式 (3) または一般式 (4) で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする表示素子の駆動方法。

7 . 上記 5 または 6 に記載の表示素子の駆動方法において、前記表示素子の電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を $[X]$ (モル / k g) とし、前記電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を $[Ag]$ (モル / k g) としたとき、上式 (1) で規定する条件を満たす表示素子を用いることを特徴とする表示素子の駆動方法。

20

8 . 前記駆動操作が、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させることを特徴とする 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の表示素子の駆動方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、簡便な部材構成で、低電圧駆動が可能で、表示コントラストが高い表示素子であって、かつ画面切り替え時間を短縮した表示素子及びその駆動方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

30

【図 1】本発明の表示素子の基本的な構成を示す概略断面図である。

【図 2】2 × 2 画素によるモノクロ表示の一例を示す模式図である。

【図 3】従来の方法による表示及び白化を行う駆動電圧波形の一例を示す波形図である。

【図 4】本発明の表示素子に適用した駆動方法における駆動電圧波形の一例を示す波形図である。

【図 5】本発明の表示素子に適用した駆動方法における駆動電圧波形の他の一例を示す波形図である。

【符号の説明】

【 0 0 1 9 】

- 1 対向電極
- 2 電解質層
- 3 電源
- 4 アース

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質層を有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の駆動操作を行う表示素子であって、該電解質層が実質的にヨウ素イオンを含まず

50

、かつ該駆動操作が、白化駆動時において画素毎の白化駆動は行わず、黒化度合いが異なる少なくとも２つの画素を同時に白化駆動（白化リセット駆動）を行なう操作に係る、表示素子及びそれを用いる駆動方法により、簡便な部材構成で、低電圧駆動が可能で、表示コントラストが高い表示素子であって、かつ画面切り替え時間を短縮した表示素子を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【００２２】

以下、本発明の表示素子の詳細について説明する。

【００２３】

本発明の表示素子は、対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質層を有し、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行うＥＤ方式の表示素子である。

10

【００２４】

従来、ＥＤ方式の駆動法として、黒化時すなわち銀還元時の駆動法については多くの例が知られているが、白化時すなわち銀酸化時の駆動法、さらにマトリックス電極を有する多画素表示素子の全画素を白表示の初期状態に戻す（本発明では白化リセットと言う）方法についての具体的開示例は少ない。また、近い例として、前記特許文献３（特開２００３－２４１２２７号公報）の駆動例があるが、これには白化リセット駆動は黒化に消費した電気量に応じて画素毎に反転させる駆動操作例が開示されているのみである。本発明者はこの特許文献３の電解液構成では、各画素において過度の白化電圧を印加すると、電解液に含まれるヨウ素酸化体に起因すると推定される黄色物のステインが生成することを見

20

【００２５】

〔銀または銀を化学構造中に含む化合物〕

本発明に係る銀または銀を化学構造中に含む化合物とは、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。

30

【００２６】

〔セルの基本構成〕

図１は、本発明の表示素子の基本的な構成を示す概略断面図である。

【００２７】

図１において、本発明の表示装置は、一对の対向電極１の間に電解質層２を保持し、電源３から対向電極１に電圧または電流を印加することにより、電解質層２中に含まれる銀の溶解反応、または析出反応を生じさせ、銀を含む化合物の光の透過、吸収の光学的性質の違いを利用して表示状態を変更する表示素子である。

【００２８】

〔駆動方法〕

本発明の表示素子及びその駆動方法においては、駆動方法として、黒化度合いが異なる少なくとも２つの画素を同時に白化リセット駆動を行なう事の特徴とする。

40

【００２９】

電気析出特性を利用した本発明の表示素子においては、三角波電圧をカラム電極－ロウ電極間に印加した場合、電流－電圧過渡応答特性を示す。透明カラム電極－ロウ電極間にゼロからマイナス側に電圧を加えていくと、しばらくは銀は析出せず、析出閾値電圧を越えたところでカラム電極への銀の析出が始まる。

【００３０】

銀の析出は、三角波電圧の頂点に相当する書き込み電圧を越え、次第に電圧が下がっても続き、析出閾値電圧を下回っても続く。銀の析出が終わるのは、印加電圧が溶解閾値電

50

圧まで下がった時である。一方、逆極性（プラス）の電圧をカラム電極 - ロウ電極間に印加すると、銀の溶解が始まり、溶解最大電圧に到達した時点で析出していた銀は消失する。

【 0 0 3 1 】

上記のような電流 - 電圧過渡応答特性を示す表示素子の駆動において、最も単純には、アドレス駆動の際に析出閾値電圧を越える電圧を加えて銀を析出させ、画素の書き込みを行うことが考えられるが、書き込み濃度にムラが生じたり、アドレス期間が長時間化し、画像の書き換え時間が増大するという問題が生ずる。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、データアドレス期間の直後にデータ維持パルスを加え、これにより、着色画素に析出する銀の量をアドレスパルスとは独立に制御することも可能である。以下、説明の簡略化のため、図 2 に示す様な 2×2 画素から構成されるモノクロ表示を例にして、駆動電圧波形について説明する。

【 0 0 3 3 】

図 3 は、カラム電極にマイナス電圧を加えて析出閾値電圧より大きくなるとカラム電極上に銀が析出し、プラス電圧を加えると銀が溶解するような電気析出表示素子において、従来の方法により表示及び消去を行う駆動電圧波形の一例を示すものである。

【 0 0 3 4 】

図 3 は、各ロウ電極 A_1 、 A_2 に加えられるロウ電圧、各カラム電極 B_1 、 B_2 に加えられるカラム電圧を示している。

【 0 0 3 5 】

表示に際しては、各ロウ電極 A_1 、 A_2 には析出閾値電圧よりも小さい電圧である走査電圧を加え、各カラム電極 B_1 、 B_2 にも析出閾値電圧より小さい信号書き込み用のアドレスパルス電圧を加えて、上から順に選択操作する。このとき、銀を析出させる画素にのみ析出閾値電圧より大きい電圧が印加され、透明カラム電極上に銀を析出させて核が形成される。

【 0 0 3 6 】

例えば、画素 (A_1 、 B_1) では、カラム電極 B_1 のアドレスパルス電圧と、ロウ電極 A_1 のアドレスパルス電圧とが重なり、その結果、これらの電圧差により閾値電圧を越える電圧が加わり、銀の析出が行われ、黒表示がなされる。一方、画素 (A_1 、 B_2) 等では、カラム電極のアドレスパルス電圧とロウ電極のアドレスパルス電圧とが重なる期間が無く、析出閾値電圧を下回る電圧が加わるのみである。したがって、銀の析出は起こらないため白表示となる。

【 0 0 3 7 】

次いで、データアドレス期間の後、データ維持期間においてロウ電極 A_1 、 A_2 、・・・にデータ維持パルス電圧を印加することも可能である。このデータ維持パルス電圧を印加することで、銀の析出量を制御し、各画素における着色濃度を均一なものとすることができる。データ維持パルス電圧を印加すると、析出閾値電圧を上回る電圧が印加されて銀の析出が起こった画素でのみ析出が継続される。析出閾値電圧を上回る電圧が印加されていない画素では、データ維持パルス電圧 V_{sus} を印加しても析出は起こらず、非着色状態が保たれる。

【 0 0 3 8 】

また、黒表示を表示した画像 (A_1 、 B_1) を白表示に変換する際には、カラム電極のアドレスパルス電圧とロウ電極のアドレスパルス電圧をそれぞれ正、負を逆転させることにより、析出した銀が再度溶解して白表示されるが、図 3 に示すような電圧印加パターンで行われている従来の駆動方法では、黒表示と同様の操作で黒表示から白表示への変化、すなわち白化駆動操作においては、それぞれの黒表示画像に対し、独立に行っているため、黒表示から白表示への反転に時間を要するという問題を抱えていた。すなわち、黒化表示の際の印加した電圧に対応する白化表示の為の電圧印加をそれぞれの画素で行う為、全ての画素の白化表示への完了まで時間を要するという問題を抱えていた。

【 0 0 3 9 】

本発明の表示素子及びその駆動方法においては、上記のような課題を踏まえ、黒化度合いが異なる少なくとも2つの画素を同時に白化リセット駆動を行なう事を特徴とする。

【 0 0 4 0 】

図4は、本発明の表示素子に適用した駆動方法における駆動電圧波形の一例を示す波形図である。

【 0 0 4 1 】

図4において、図3と同様の方法により黒表示を行った後、白表示への変換（白化リセット）は、ロウ電極（ A_1 、 A_2 ）のスキヤニングは行わすが、カラム電極（ B_1 、 B_2 ）の電圧選択は行わずに、一様に白化リセットに必要なアドレスパルス電圧（+電圧）を印加して白化を行う。この結果、カラム電極（ B_1 、 B_2 ）の各々についての選択を行わないこと、また周辺画素への電荷の流れ込みのため、駆動時間の短縮を図ることができる。

10

【 0 0 4 2 】

また、図5は、本発明の表示素子に適用した駆動方法における駆動電圧波形の他の一例を示す波形図である。

【 0 0 4 3 】

図5において、図3と同様の方法により黒表示を行った後、白表示への変換（白化リセット）は、ロウ電極（ A_1 、 A_2 ）及びカラム電極（ B_1 、 B_2 ）のスキヤンを行わずに、ロウ電極（ A_1 、 A_2 ）の全てに負のアドレスパルス電圧を、またカラム電極（ B_1 、 B_2 ）には正のアドレスパルス電圧を同時に印加して白化を行う。この結果、ロウ電極（ A_1 、 A_2 ）及びカラム電極（ B_1 、 B_2 ）の各々についてのアドレスパルス電圧の選択とスキヤンを行わないこと、また周辺画素への電荷の流れ込みのため、駆動時間の大幅な短縮を図ることができる。

20

【 0 0 4 4 】

本発明の表示素子及びその駆動方法においては、表示素子の電解質層が、前記一般式（1）または一般式（2）で表される化合物の少なくとも1種と、前記一般式（3）または一般式（4）で表される化合物の少なくとも1種とを含有することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

はじめに、本発明に係る一般式（1）で表される化合物について説明する。

【 0 0 4 6 】

前記一般式（1）において、Lは酸素原子または CH_2 を表し、 $R_1 \sim R_4$ 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。

30

【 0 0 4 7 】

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は、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。

40

【 0 0 4 8 】

以下、本発明に係る一般式（1）で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

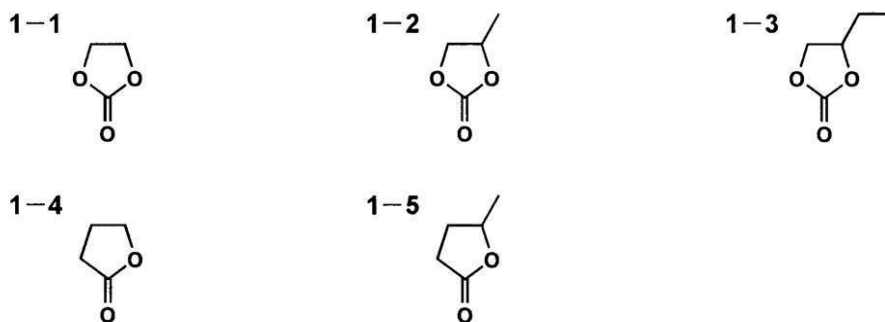
【 0 0 4 9 】

また、上記一般式（1）で表される化合物は、市販されている昭和電工株式会社製のプロピレンカーボネート、関東化学株式会社製の炭酸プロピレンなどの様に、入手することができる。また、合成する場合は、A I S T Today 2003、05 Vol. 3 - 5により合成することができる。

50

【 0 0 5 0 】

【 化 4 】



10

【 0 0 5 1 】

次いで、本発明に係る一般式（２）で表される化合物について説明する。

【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

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。

20

【 0 0 5 4 】

以下、本発明に係る一般式（２）で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

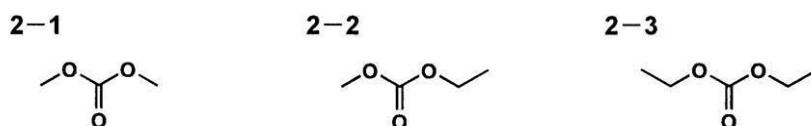
【 0 0 5 5 】

また、上記一般式（２）で表される化合物は、市販されている丸善石油株式会社製のエチレンカーボネート、関東化学株式会社製の炭酸エチレンなどの様に、入手することができる。また、合成する場合は、AIST Today 2003、05 Vol. 3-5により合成することができる。

30

【 0 0 5 6 】

【 化 5 】



40

【 0 0 5 7 】

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

【 0 0 5 8 】

本発明に係る一般式（１）及び一般式（２）で表される化合物は電解質溶媒の１種であるが、本発明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-

50

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 以下、かつ沸点が120 以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。

【0059】

さらに本発明で用いることのできる溶媒としては、J . A . R i d d i c k , W . B . B u n g e r , T . K . S a k a n o , “ O r g a n i c S o l v e n t s ” , 4 t h e d . , J o h n W i l e y & S o n s (1 9 8 6) 、 Y . M a r c u s , “ I o n S o l v a t i o n ” , J o h n W i l e y & S o n s (1 9 8 5) 、 C . R e i c h a r d t , “ S o l v e n t s a n d S o l v e n t E f f e c t s i n C h e m i s t r y ” , 2 n d e d . , V C H (1 9 8 8) 、 G . J . J a n z , R . P . T . T o m k i n s , “ N o n a q u e o u s E l e c t r o l y t e s H a n d b o o k ” , V o l . 1 , A c a d e m i c P r e s s (1 9 7 2) に記載の化合物を挙げることができる。

【0060】

本発明において、電解質溶媒は単一種であっても、混合物であってもよいが、エチレンカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。エチレンカーボネートの添加量は、全電解質溶媒質量の10質量%以上、90質量%以下が好ましい。特に好ましい電解質溶媒は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの質量比が7/3以上3/7以下の混合溶媒である。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。

【0061】

本発明においては、上記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物と共に、前記一般式(3)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0062】

前記一般式(3)において、R₇、R₈は各々置換または無置換の炭化水素基を表し、これらには芳香族の直鎖基または分岐基が含まれる。また、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、ハロゲン原子を含んでも良い。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。

【0063】

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、ヒドロキシル基、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。

【0064】

一般に、銀の溶解析出を生じさせるためには、電解質層中で銀を可溶化することが必要である。例えば、銀と配位結合を生じさせたり、銀と弱い共有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のが一般的である。前記化学構造種として、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシル基、イミノ基等が知られているが、本発明においては、チオエーテル基も銀溶剤として、有用に作用し、共存化合物への影響が少なく、溶媒への溶解度が高い特徴がある。

【0065】

以下、本発明に係る一般式(3)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。

【0066】

10

20

30

40

50

また、上記一般式(3)で表される化合物は、市販されている和光純薬工業株式会社製の3-チア-1、5-ペンタンジオールなどの様に、入手することができる。また、合成する場合は、米国特許第4126459号明細書、特開2003-267899号公報に記載の方法により合成することができる。

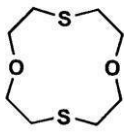
【0067】

- 3-1: $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3-2: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3-3: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3-4: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3-5: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 10
- 3-6: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3-7: $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3-8: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3-9: $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3-10: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3-11: $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3-12: $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3-13: $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 20
- 3-14: $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-15: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-16: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-17: $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3-18: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-19: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-20: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3-21: $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3-22: $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 30
- 3-23: $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3-24: $\text{H}_2\text{N}(=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
- 3-25: $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
- 3-26: $\text{H}_2\text{NHN}(\text{O}=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}_2$
- 3-27: $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O}=\text{O})\text{CH}_3$
- 3-28: $\text{H}_2\text{NO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ 40
- 3-29: $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- 3-30: $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHO}_2\text{SCH}_3$
- 3-31: $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$
- 3-32: $\text{H}_2(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$
- 3-33: $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$
- 3-34: $\{(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$

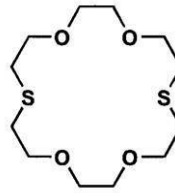
【0068】

【化6】

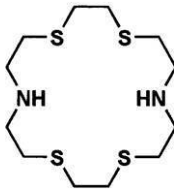
3-35



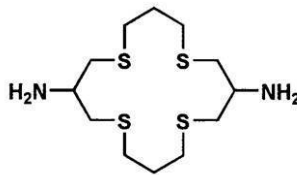
3-36



3-37

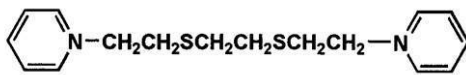


3-38



10

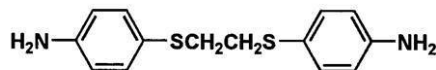
3-39



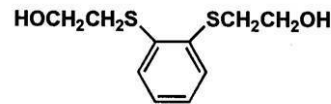
3-40



3-41



3-42

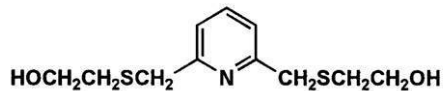


20

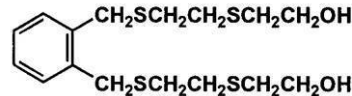
【0069】

【化7】

3-43

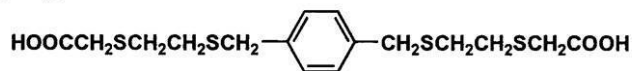


3-44

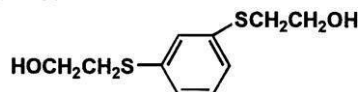


30

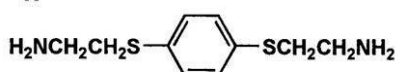
3-45



3-46



3-47



40

【0070】

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(3-2)が好ましい。

【0071】

次いで、本発明に係る一般式(4)で表される化合物について説明する。

【0072】

前記一般式(4)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はイミダゾール環類を除く含窒素複素環を表す。nは0~5の整数を表し、R₉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

50

、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、カルボキシル基、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_9 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。

【0073】

一般式(4)の 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、 NH_4 、 $N(CH_3)_4$ 、 $N(C_4H_9)_4$ 、 $N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$ 、 $N(CH_3)_3C_{16}H_{33}$ 、 $N(CH_3)_3CH_2C_6H_5$ 等が挙げられる。

10

【0074】

一般式(4)の Z で表され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、ベンゾセレナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0075】

一般式(4)の R_9 で表される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、ヨウ素原子等が挙げられ、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、ベンジル等の各基が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等の各基が挙げられ、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の各基が挙げられ、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が挙げられ、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が挙げられ、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が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ等が挙げられ、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等の各基が挙げられ、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられ、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、モルホリルカルバモイル等の各基が挙げられ、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の各基が挙げられ、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の各基が挙げられ、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の各基が挙げられ、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が挙げられ、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の各基が挙げられ、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の各基が挙げられ、アリールオ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が挙げられ、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、ブチロイル等の各基が挙げられ、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が挙げられ、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の各基が挙げられ、複素環基としては、例えば、オキサゾール

20

30

40

50

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。

【 0 0 7 6 】

次に、一般式（４）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。

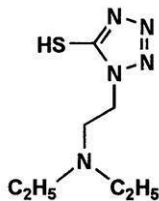
【 0 0 7 7 】

また、上記一般式（４）で表される化合物は、市販されている東京化成工業株式会社製の２－メルカプト－ベンズオキサゾールなどの様に、入手することができる。また、合成する場合は、特開平１－４７３９号公報、同１－１５９６４５号公報、同３－１０１７２８号公報に記載の方法により合成することができる。

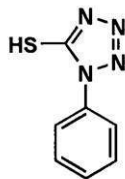
【 0 0 7 8 】

【化８】

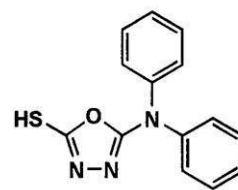
4-1



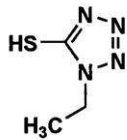
4-2



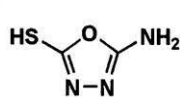
4-3



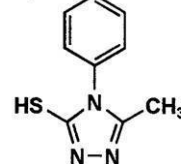
4-4



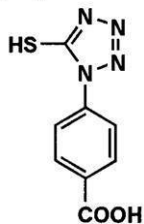
4-5



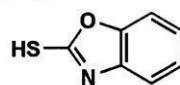
4-6



4-7



4-8



【 0 0 7 9 】

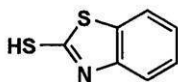
10

20

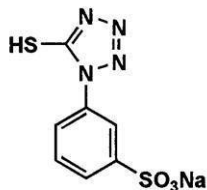
30

【化 9】

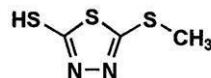
4-9



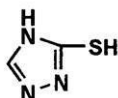
4-10



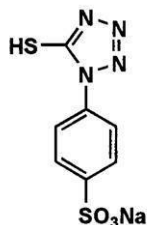
4-11



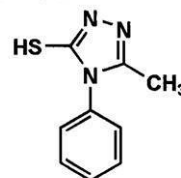
4-12



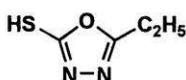
4-13



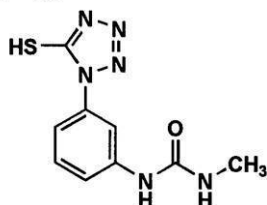
4-14



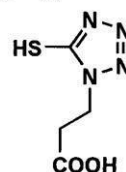
4-15



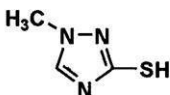
4-16



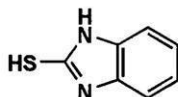
4-17



4-18



4-19



【0080】

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（4-12）、（4-18）が好ましい。

【0081】

本発明の表示素子及びその駆動方法においては、表示素子の電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を $[X]$ （モル/kg）とし、前記電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を $[Ag]$ （モル/kg）としたとき、下式（1）で規定する条件を満たすことが好ましい。

【0082】

式（1）

$$0 \leq [X] / [Ag] \leq 0.01$$

本発明でいうハロゲン原子とは、ヨウ素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子のことをいう。 $[X] / [Ag]$ が0.01よりも大きい場合は、銀の酸化還元反応時に、 $X^- \rightarrow X_2$ が生じ、 X_2 は黒化銀と容易にクロス酸化して黒化銀を溶解させ、メモリー性を低下させる要因の1つになるので、ハロゲン原子のモル濃度は銀のモル濃度に対してできるだけ低い方が好ましい。本発明においては、 $0 \leq [X] / [Ag] \leq 0.001$ がより好ましい。ハロゲンイオンを添加する場合、ハロゲン種については、メモリー性向上の観点から、各ハロゲン種モル濃度総和が $[I] < [Br] < [Cl] < [F]$ の順であることが好ましい。

【0083】

その中でも、本発明においては、特に、電解質層に実質的にヨウ素イオンを含有しないことを特徴とする。

【 0 0 8 4 】

本発明でいう実質的にヨウ素イオンを含有しないとは、表示素子の電解質層中のヨウ素イオンまたはヨウ素原子のモル濃度を $[I]$ (モル / k g) とし、電解質層に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を $[Ag]$ (モル / k g) としたとき、下式 (2) で規定する条件を満たすことをいう。

【 0 0 8 5 】

式 (1)

$$0 \leq [I] / [Ag] \leq 0.001$$

上記で規定するヨウ素イオン量とすることにより、各画素において過度の白化電圧を印加した場合でも、電解質液に含まれるヨウ素酸化体による黄色物のステインの影響を排除することができる。

10

【 0 0 8 6 】

(電 解 質 - 銀 塩)

本発明に係る表示素子においてはヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、酸化銀、硫化銀、クエン酸銀、酢酸銀、ベヘン酸銀、p - トルエンスルホン酸銀、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。

【 0 0 8 7 】

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

20

【 0 0 8 8 】

(電 解 質 材 料)

本発明に係る表示素子において、電解質が液体である場合には、以下の化合物を電解質中に含むことができる。カリウム化合物として KCl 、 KI 、 KBr 等、リチウム化合物として $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等、テトラアルキルアンモニウム化合物として過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライド等が挙げられる。また、特開 2003 - 187881 号公報の段落番号 [0 0 6 2] ~ [0 0 8 1] に記載の熔融塩電解質組成物も好ましく用いることができる。さらに、 I^- / I_3^- 、 Br^- / Br_3^- 、キノン / ハイドロキノン等の酸化還元対になる化合物を用いることができる。

30

【 0 0 8 9 】

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

【 0 0 9 0 】

パーフルオロスルホン酸を含むフッ化ビニル系高分子、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、トリフェニルアミン類、ポリビニルカルバゾール類、ポリメチルフェニルシラン類、 Cu_2S 、 Ag_2S 、 Cu_2Se 、 $AgCrSe_2$ 等のカルコゲニド、 CaF_2 、 PbF_2 、 SrF_2 、 LaF_3 、 $TlSn_2F_5$ 、 CeF_3 等の含 F 化合物、 Li_2SO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 等の Li 塩、 ZrO_2 、 CaO 、 Cd_2O_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 $AgBr$ 、 AgI 、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr$ 、 CuI 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiAlF_4$ 、 $AgSBr$ 、 $C_5H_5NHAg_5I_6$ 、 $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$ 、 $Rb_3Cu_7Cl_{10}$ 、 LiN 、 Li_5NI_2 、 Li_6NBr_3 等の化合物が挙げられる。

40

【 0 0 9 1 】

また、支持電解質としてゲル状電解質を用いることもできる。電解質が非水系の場合、特開平 11 - 185836 号公報の段落番号 [0 0 5 7] ~ [0 0 5 9] に記載のオイル

50

ゲル化剤を用いことができる。

【0092】

（電解質添加の白色粒子）

本発明に係る表示素子においては、電解質層が白色粒子を含むことが好ましい。

【0093】

上記白色粒子としては、例えば、二酸化チタン（アナターゼ型あるいはルチル型）、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラス、有機化合物としてポリエチレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂などが単体または複合混合で、または粒子中に屈折率を変化させるボイドを有する状態で使用されてもよい。

【0094】

本発明では、上記白色粒子の中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛が好ましく用いられる。また、無機酸化物（ Al_2O_3 、 $AlO(OH)$ 、 SiO_2 等）で表面処理した二酸化チタン、これらの表面処理に加えて、トリメチロールエタン、トリエタノールアミン酢酸塩、トリメチルシクロシラン等の有機物処理を施した二酸化チタンを用いることができる。

【0095】

これらの白色粒子のうち、高温時の着色防止、屈折率に起因する素子の反射率の観点から、酸化チタンまたは酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

【0096】

（電解質添加の増粘剤）

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

【0097】

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。

【0098】

（電解質層のその他の添加剤）

本発明に係る表示素子の構成層には、保護層、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバー光カット層、バック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、マツト剤等を、必要に応じて含有させることができる。

【0099】

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と略する場合あり）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。

【0100】

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

【0101】

添加剤	RD 17643	RD 18716	RD 308119
	頁 分類	頁 分類	頁 分類
化学増感剤	23 III	648 右上	96 III
増感色素	23 IV	648 ~ 649	996 ~ 8 IV
減感色素	23 IV		998 IV
染料	25 ~ 26 VIII	649 ~ 650	1003 VIII
現像促進剤	29 XXI	648 右上	
カブリ抑制剤・安定剤			
	24 IV	649 右上	1006 ~ 7 VI
増白剤	24 V		998 V
硬膜剤	26 X	651 左	1004 ~ 5 X
界面活性剤	26 ~ 7 XI	650 右	1005 ~ 6 XI
帯電防止剤	27 XII	650 右	1006 ~ 7 XIII
可塑剤	27 XII	650 右	1006 XII
スベリ剤	27 XII		
マツト剤	28 XVI	650 右	1008 ~ 9 XVI
バインダー	26 XXII		1003 ~ 4 IX
支持体	28 XVII		1009 XVII

（層構成）

本発明に係る表示素子の対向電極間の構成層について、更に説明する。

【0102】

当該表示素子に係る構成層として、正孔輸送材料を含む構成層を設けることができる。正孔輸送材料として、例えば、芳香族アミン類、トリフェニレン誘導体類、オリゴチオフェン化合物、ポリピロール類、ポリアセチレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリトルイジン誘導体、CuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等を挙げることができる。

【0103】

（基板）

本発明に係る表示素子に用いることのできる基板としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアセタール類、ポリスチレン等の合成プラスチックフィルムも好ましく使用できる。また、シンジオタクチック構造ポリスチレン類も好ましい。これらは、例えば、特開昭62-117708号、特開平1-46912、同1-178505号の各公報に記載されている方法により得ることができる。更に、ステンレス等の金属製基盤や、バライタ紙、及びレジンコート紙等の紙支持体

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

10

【0104】

(電極)

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

20

【0105】

また、本発明に係る表示素子は、対向電極の少なくとも1種が透明電極であることが好ましい。透明電極としては、透明で電気を通じるものであれば特に制限はない。例えば、Indium Tin Oxide(ITO:インジウム錫酸化物)、Indium Zinc Oxide(IZO:インジウム亜鉛酸化物)、酸化スズ(FTO)、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素、アルミニウム、シリコン、アモルファスシリコン、BSO(Bismuth Silicon Oxide)等が挙げられる。電極をこのように形成するには、例えば、基板上にITO膜をスパッタリング法等でマスク蒸着するか、ITO膜を全面形成した後、フォトリソグラフィ法でパターンニングすればよい。表面抵抗値としては、 $100\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10\Omega/\square$ 以下がより好ましい。透明電極の厚みは特に制限はないが、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であるのが一般的である。

30

【0106】

(表示素子のその他の構成要素)

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

【0107】

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。

40

【0108】

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

50

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。

【0109】

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。

10

【0110】

(スクリーン印刷)

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

20

【0111】

以上のようにして柱状構造物等を基板上に形成した後は、所望によりスペーサーを少なくとも一方の基板上に付与し、一対の基板を電極形成面を対向させて重ね合わせ、空セルを形成する。重ね合わせた一対の基板を両側から加圧しながら加熱することにより、貼り合わせて、表示セルが得られる。表示素子とするには、基板間に電解質組成物を真空注入法等によって注入すればよい。あるいは、基板を貼り合わせる際に、一方の基板に電解質組成物を滴下しておき、基板の貼り合わせと同時に液晶組成物を封入するようにしてもよい。

30

【0112】

(表示素子駆動方法)

本発明に係る表示素子の画素の黒化においては、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させる駆動操作を行なうことが好ましい。この駆動操作を行なうことにより、書き込みエネルギーの低下や、駆動回路負荷の低減や、画面としての書き込み速度を向上させることができる。一般に電気化学分野の電極反応において過電圧が存在することは公知である。例えば、過電圧については「電子移動の化学 - 電気化学入門」(1996年 朝倉書店刊)の121ページに詳しい解説がある。本発明の表示素子も電極と電解質中の銀との電極反応と見なすことができるので、銀溶解析出においても過電圧が存在することは容易に理解できる。過電圧の大きさは交換電流密度が支配するので、本発明のように黒化銀が生成した後に析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続できるということは、黒化銀表面の方が余分な電気エネルギーが少なく容易に電子注入が行なえると推定される。

40

【0113】

50

本発明に係る表示素子の駆動操作は、単純マトリックス駆動であっても、アクティブマトリックス駆動であってもよい。本発明でいう単純マトリックス駆動とは、複数の正極を含む正極ラインと複数の負極を含む負極ラインとが対向する形で互いのラインが垂直方向に交差した回路に、順次電流を印加する駆動方法のことを言う。単純マトリックス駆動を用いることにより、回路構成や駆動ICを簡略化でき安価に製造できるメリットがある。アクティブマトリックス駆動は、走査線、データライン、電流供給ラインが碁盤目状に形成され、各碁盤目に設けられた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、諧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。

【0114】

10

(商品適用)

本発明に係る表示素子は、電子書籍分野、IDカード関連分野、公共関連分野、交通関連分野、放送関連分野、決済関連分野、流通物流関連分野等の用いることができる。具体的には、ドア用のキー、学生証、社員証、各種会員カード、コンビニストア用カード、デパート用カード、自動販売機用カード、ガソリンステーション用カード、地下鉄や鉄道用のカード、バスカード、キャッシュカード、クレジットカード、ハイウェーカード、運転免許証、病院の診察カード、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】

【0115】

20

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。

【0116】

《表示素子の作製》

〔表示素子1の作製〕

(電解質液1の調製)

ジメチルスルホキシドの2.5g中に、ヨウ化ナトリウムを90mg、ヨウ化銀を75mg加えて完全に溶解させた後に、酸化チタン0.5gを加えて超音波分散機にて酸化チタンを分散させた。この溶液にポリビニルアルコール(重合度4500、ケン化度87~89%)を150mg加えて120℃に加熱しながら1時間攪拌し、電解質液1を得た。

30

【0117】

(透明電極の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板上に、電極間隔1mm、電極幅4mmのITO膜を公知の方法に従って形成し、透明電極(電極1)を得た。

【0118】

(金属電極の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板上に、銀ペーストインキ(東洋紡績社製DW-250H-5)を厚み10μmで電極間隔1mm、電極幅4mmにスクリーン印刷し、150℃の真空オーブン中で30分加熱し、銀電極(電極2)を得た。

40

【0119】

(表示素子の作製)

電解質液1に、平均粒子径40μmのガラス製球形ビーズを体積分率で10%になるように加えて攪拌した溶液を、電極2上に塗布し、その上から電極1を挟み込んで、9.8kPaの圧力で押圧し、周辺部をオレフィン系封止剤で封止して画素数2×2の表示素子1を作製した。

【0120】

〔表示素子2~7の作製〕

(電解質液の調製)

電解質液2の調製

50

プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート(質量比7/3)の2.5 g中に、p-トルエンスルホン酸銀を100 mg、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールを150 mg、メルカプトトリアゾールを1 mg加えて完全に溶解させた後、酸化チタン(一次平均粒径30 nm)の0.5 gを加えて、超音波分散機にて酸化チタンを分散させた。この溶液に、ポリビニルアルコール(重合度4500、ケン化度87~89%)を150 mg加えて120 に加熱しながら1時間攪拌して、電解質液2を得た。

【0121】

電解質液3の調製

上記電解質液2の調製において、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートをジメチルスルホキシドに変更した以外は同様にして、電解質液3を得た。

10

【0122】

電解質液4の調製

上記電解質液3の調製において、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールを除き、メルカプトトリアゾールを300 mg用いた以外は同様にして、電解質液4を得た。

【0123】

電解質液5の調製

上記電解質液3の調製において、メルカプトトリアゾールを除いた以外は同様にして、電解質液5を得た。

【0124】

電解質液6の調製

上記電解質液2の調製において、p-トルエンスルホン酸銀を臭化銀に変更した以外は同様にして、電解質液6を得た。

20

【0125】

電解質液7の調製

上記電解質液2の調製において、p-トルエンスルホン酸銀を塩化銀に変更した以外は同様にして、電解質液7を得た。

【0126】

(表示素子の作製)

上記表示素子1の作製において、電解質液1に代えて、上記調製した電解質液2~7を用いた以外は同様にして、表示素子2~7を作製した。

30

【0127】

《表示素子の評価》

(駆動方法)

公知のパッシブマトリックス駆動回路により、1画素あたり5 mC / cm²の電気量で、電解質中の銀の溶解析出反応を起こさせ、白表示(銀溶解状態)と黒表示(銀析出状態)を切り替えた。

【0128】

(評価)

以下の方法に従って、全面リセット性の評価を行った。

【0129】

40

まず、電圧を印可しない状態で、コニカミノルタセンシング社製の分光測色計CM-3700dを用いて白表示状態の550 nm反射率W1を求めた。次に、図2に示す様に画素A₁B₁、A₂B₂が550 nm反射率が10%(黒表示)になり、画素A₁B₂、A₂B₁は白表示になるようにパッシブ駆動した。次いで、図3~図5に示す駆動方法に従って、ロウ電極(A₁、A₂)と、カラム電極(B₁、B₂)間に、各画素同時に-2.0 Vとなる条件で印加し、リセット後の550 nm反射率W2を求めた。反射率比W2/W1を求め、この値が1に近いほど、各画素が均一に白表示に戻っており、全面リセット性が良いことを示している。

【0130】

ここで、図3に記載の駆動方法の白化のパルス印加時間は0.8秒であり、パルス間隔

50

の時間は十分小さい時間であるためこれを無視すると、表示素子 1 ～ 7 のいずれもが 1 . 6 秒までには、反射率比 $W2 / W1$ が約 1 . 0 になることを確認することができた。

【 0 1 3 1 】

次に、図 4、5 に示す駆動方法を用い、白化の 1 パルス時間を表 1 に記載の様に变更后、反射率比 $W2 / W1$ を求め、得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

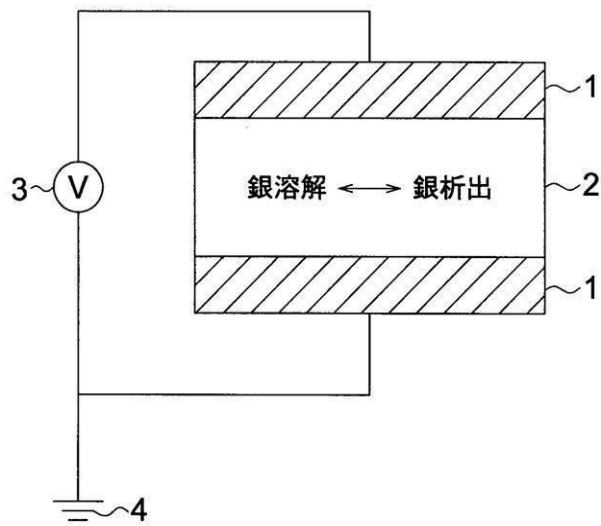
【表 1】

表示素子	駆動方法	ケース 1		ケース 2		備 考
		全白化時間 (秒)	反射率比 $W2 / W1$	全白化時間 (秒)	反射率比 $W2 / W1$	
1	図 4	1.00	0.62	1.60	0.56	比較例
1	図 5	0.50	0.78	0.80	0.71	比較例
2	図 4	1.00	0.98	1.05	1.00	本発明
2	図 5	0.50	0.99	0.55	1.01	本発明
3	図 4	1.00	0.91	1.25	0.99	本発明
3	図 5	0.50	0.92	0.65	1.01	本発明
4	図 4	1.00	0.87	1.30	0.99	本発明
4	図 5	0.50	0.89	0.70	1.00	本発明
5	図 4	1.00	0.92	1.15	1.00	本発明
5	図 5	0.50	0.94	0.60	1.01	本発明
6	図 4	1.00	0.86	1.35	0.98	本発明
6	図 5	0.50	0.85	0.75	1.01	本発明
7	図 4	1.00	0.87	1.35	1.00	本発明
7	図 5	0.50	0.85	0.75	0.99	本発明

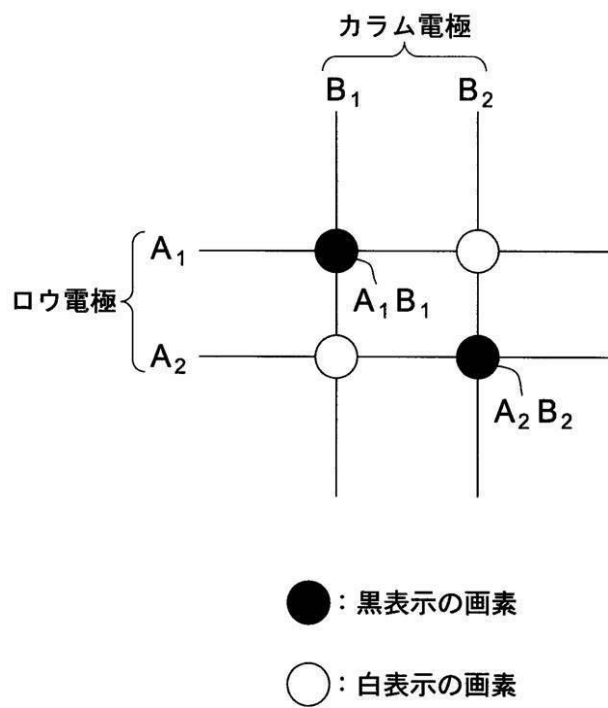
【 0 1 3 3 】

表 1 に記載の結果より明らかなように、比較例である表示素子 1 では、黄色物の影響により、反射率比 $W2 / W1$ が 1 . 0 近傍まで戻ることがないが、本発明の表示素子 2 ～ 7 と本発明で規定する駆動方法とを組み合わせることにより、白化の 1 パルス時間が 1 . 6 秒よりも短時間で白化できていることが分かり、本発明で規定する構成からなる本発明の表示素子は、比較例に対し、白化への全面リセット性が優れていることが分かる。

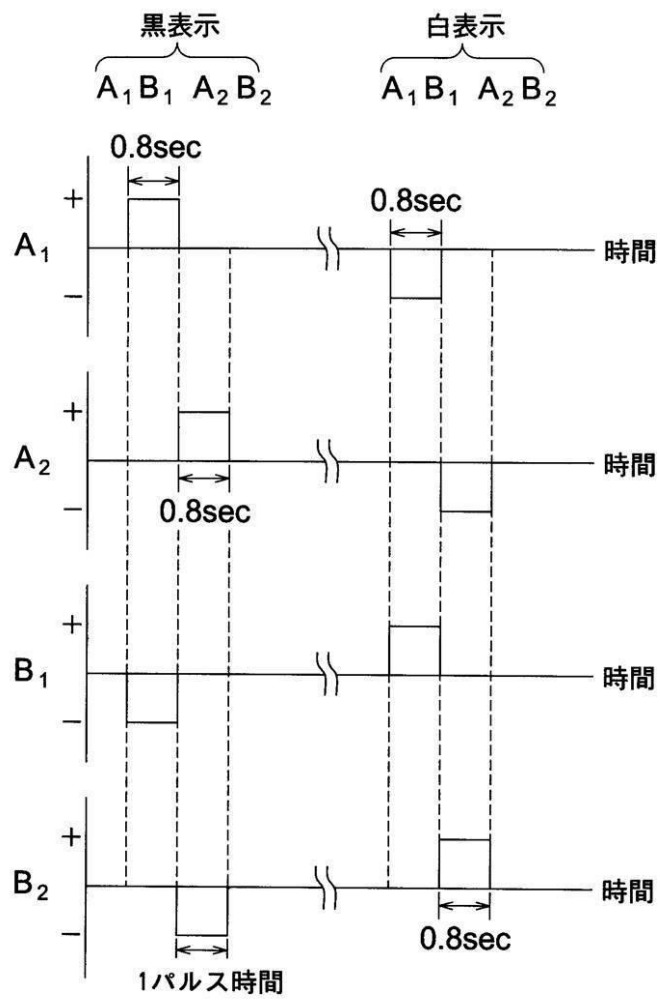
【図 1】



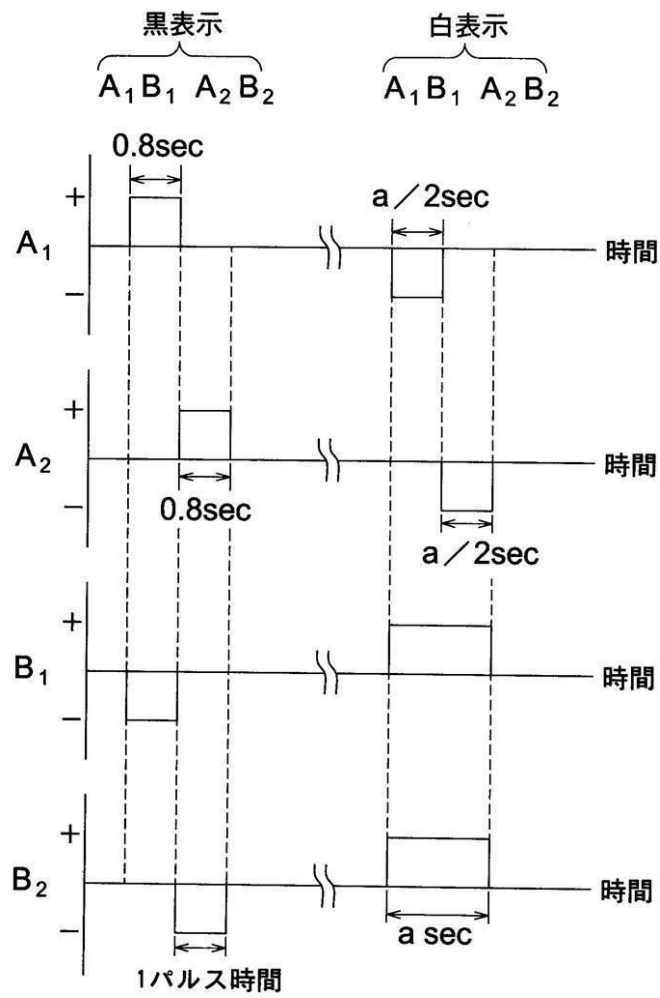
【図 2】



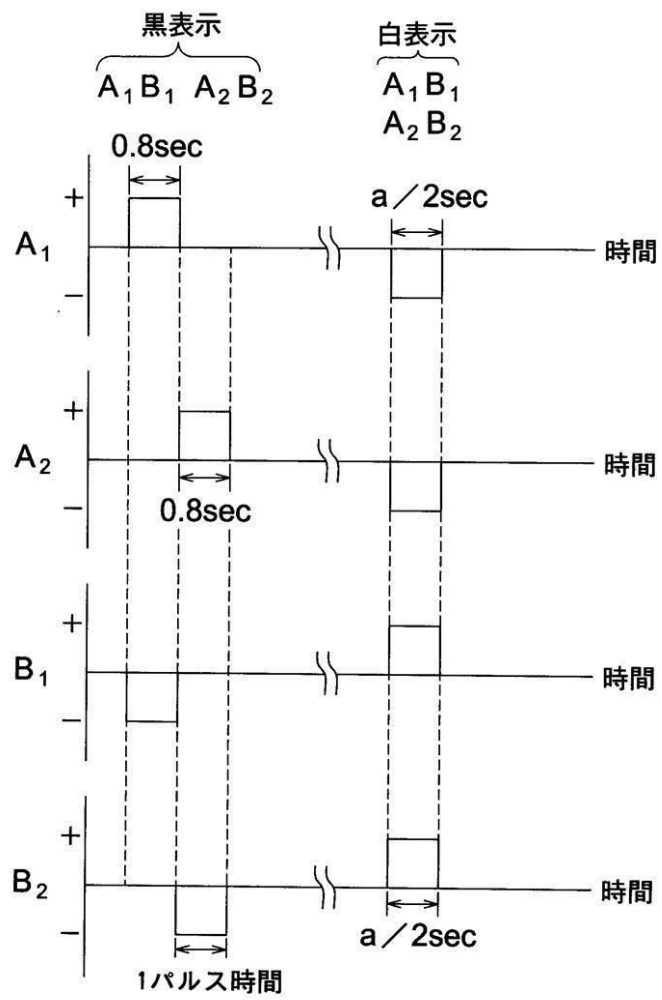
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-337350(JP,A)
欧州特許出願公開第00712025(EP,A1)
特開平11-142895(JP,A)
特開2004-309798(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/17
G09F 9/30
G09G 3/20
G09G 3/38