(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004699 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/17 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060512

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 22 日(22.06.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-161644 2009 年 7 月 8 日(08.07.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(**Konica Minolta Holdings, Inc.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 波木井 健 (**HAKII Takeshi**) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 関根 昇 (**SEKINE Noboru**) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

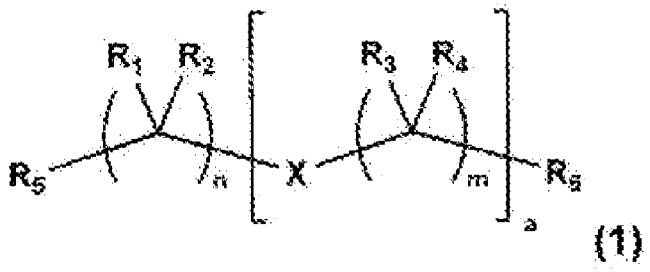
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

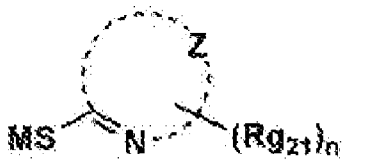
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称 : 表示素子



(1)



(2)

(57) **Abstract**: Disclosed is a display element which has excellent memory properties and reflectance stability when driven repeatedly, while having a simple component configuration. The display element can be driven at a low voltage. Specifically disclosed is a display element which comprises an electrolyte layer that contains a silver salt compound between electrodes facing each other, and which is characterized in that the electrolyte layer contains a compound represented by general formula (1) and a compound represented by general formula (2).

(57) 要約: 本発明は、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、メモリー性及び繰返し駆動での反射率安定性に優れた表示素子を提供する。この表示素子は、対向電極間に銀塩化合物を含有した電解質層を有する表示素子において、該電解質層が下記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物を含有していることを特徴とする。

WO 2011/004699 A1

明　細　書

発明の名称 ： 表示素子

技術分野

[0001]　本発明は、エレクトロデポジション方式を用いた電気化学的な表示素子に関するものである。

背景技術

[0002]　近年、パーソナルコンピューターの動作速度の向上、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、紙等への印刷物として提供されたドキュメントや画像等の情報を、より簡便な電子情報として入手、電子情報を閲覧する機会が益々増大している。

[0003]　この様な電子情報の閲覧手段として、従来の液晶ディスプレイやＣＲＴ、また近年では、有機エレクトロルミネッセンス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り、これらの行為は人間に対しては優しい手段とは言い難い。一般に発光型のディスプレイの欠点として、フリッカーで目が疲労する、持ち運びに不便、読む姿勢が制限され、静止画面に視線を合わせる必要が生じる、長時間読むと消費電力が嵩む等が知られている。

[0004]　これらの欠点を補う表示手段として、外光を利用し、像保持の為に電力を消費しない、いわゆる「メモリー性」を有する反射型ディスプレイが知られているが、下記の理由で十分な性能を有しているとは言い難い。

[0005]　反射型液晶等の偏光板を用いる方式は、反射率が約４０％と低いため白表示に難があり、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も、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ＴＦＴ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、１０Ｖ以上の高い電圧が必要となり、電気泳動性粒子凝集に起因する耐久性に懸念がある。

[0006] 上述の各方式の欠点を解消する新たな表示方式として、金属または金属塩の溶解析出を利用するエレクトロデポジション方式（以下、ＥＤ方式と略す）が知られている。ＥＤ方式は、３Ｖ以下の低電圧での駆動が可能で、簡便なセル構成、黒と白の高いコントラストや黒表示性能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、２参照。）。

[0007] 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、繰返し駆動させたときの反射率の安定性（以下、駆動安定性と称す）に課題があることが判明した。

[0008] 駆動安定性を解決する技術としては、電解液中にフェロセン等のレドックスバッファーを添加する技術が知られている（例えば、特許文献３参照。）。該技術は、非観察側電極でレドックスバッファーが酸化還元することで駆動安定性を向上させる技術ではあるが、駆動安定性を向上させるにはフェロセン等のレドックスバッファーの添加量を充分に増やす必要があり、その場合、メモリー性の低下や書換速度の低下を伴うことが判明した。

[0009] また、特許文献４では、ヨウ化銀、ヨウ化アンモニウムおよび比誘電率が９０以上の有機溶媒から成る電解液を使用することで駆動安定性を向上させる検討がなされているが、電解液にヨウ素等のハロゲン化合物が存在しているとヨウ素の酸化体による白の反射率の低下やメモリー性の低下が起こる課題があることが判明した。

[0010] また、別の技術として、特許文献５では、銀塩化合物を電解質層の溶媒に溶解するための化合物としてメルカプトアゾール系化合物を使用する技術が検討されている。該技術は電解質層からハロゲン化合物を除くことでハロゲン化合物起因白の反射率の低下やメモリー性の低下が起こる課題がなく、駆動安定性が向上する技術であるが、駆動回数を大幅に増やしていくと徐々に電極の特性が変動していく課題があることが判明し、実用化に向けてはさらに駆動安定性を向上させる必要があることが分かった。

[0011] 本発明は、銀塩化合物と一般式（２）で表されるメルカプトアゾール系化合物を含んだ電解質層に、さらに一般式（１）で表されるポリチオエーテル系化合物を添加することで、メルカプトアゾール系化合物を添加した場合の欠点が抑制し、駆動安定性が大幅に向上する技術である。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：米国特許第４，２４０，７１６号明細書

特許文献2：特許第３４２８６０３号公報

特許文献3：特表２００７－５０８５８７号公報

特許文献4：特開２００６－１４６２５２号公報

特許文献5：特開２００７－１９３０８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、簡便な部材構成で、メモリー性及び繰返し駆動での反射率安定性に優れた表示素子を提供することにある。

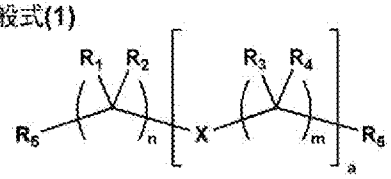
課題を解決するための手段

[0014] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0015] １．対向電極間に銀塩化合物を含有した電解質層を有する表示素子において、該電解質層が下記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物を含有していることを特徴とする表示素子。

[0016] [化1]

一般式(1)



[0017] 〔式中、Ｘは硫黄原子または酸素原子を表し、化合物中の少なくとも１つのＸは硫黄原子である。ｎ、ｍは各々１以上、１０以下の整数を、ａは１以上、５０以下の整数を表す。R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6は、各々解離性プロトンを有していない置換基を表し、そのうちのひとつはカルボニル基を含む。また、それぞれは、同じであっても異なっていても良く、それぞれで連結して環状構造を形成していてもよい。［　］内は繰り返し単位を表し、繰り返されている場合、Ｘが表す原子はそれぞれ異なっていても良い。その場合、同様にR_1およびR_2もそれぞれ異なっていても良く、ｍの表す整数も異なっていても良い。〕

[0018] [化2]

一般式(2)

[0019] 〔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は含窒素複素環を構成するのに必要な原子群表す。ｎは０～５の整数を表し、Rg_{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Rg_{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。〕

２．前記一般式（１）で表される化合物におけるR_5、R_6が、各々カルボニル基を有していることを特徴とする前記１に記載の表示素子。

[0020] ３．前記一般式（１）で表される化合物におけるｎ及びｍが、各々２または３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。

[0021] ４．前記一般式（１）で表される化合物におけるａが、２または３であ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。

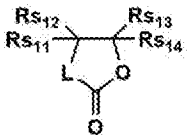
[0022] ５．前記一般式（２）で表される化合物におけるＺが形成する含窒素複素環が、トリアゾール環であることを特徴とする前記１から４のいずれか１項に記載の表示素子。

[0023] ６．前記電解質層における前記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物の総含有量を１００ｍｏｌ％としたとき、前記一般式（２）で表される化合物の含有比率が１ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする前記１から５のいずれか１項に記載の表示素子。

[0024] ７．前記電解質層を構成する溶媒が、下記一般式（Ｓ１）で表される化合物または一般式（Ｓ２）で表される化合物であることを特徴とする前記１から６のいずれか１項に記載の表示素子。

[0025] [化3]

一般式(S1)

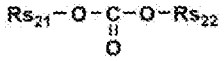


[0026] 〔式中、Ｌは酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs_{11}からRs_{14}は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

[0027]

[化4]

一般式(S2)



[0028] 〔式中、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。〕

８．前記電解質層が、リチウム塩を含有していることを特徴とする前記１から７のいずれか１項に記載の表示素子。

[0029] ９．前記電解質層が、ポリエチレングリコールを含有していることを特徴とする前記１から８のいずれか１項に記載の表示素子。

発明の効果

[0030] 本発明により、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、メモリー性及び繰返し駆動での反射率安定性に優れた表示素子を提供することができた。

発明を実施するための形態

[0031] 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。

[0032] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、対向電極間に銀塩化合物を含有した電解質層を有する表示素子において、該電解質層が前記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物を含有していることを特徴とする表示素子により、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、メモリー性及び繰返し駆動での反射率安定性に優れ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。

[0033] 以下、本発明の表示素子の構成要素の詳細について説明する。

[0034] 〔表示素子の基本構成〕

本発明の表示素子においては、表示部には、対応する１つの対向電極が設けられている。表示部に近い対向電極の１つである電極１にはＩＴＯ電極等の透明電極、他方の電極２には導電性電極が設けられている。電極１と電極２との間に、銀塩化合物と本発明に係る一般式（１）で表される化合物及び

一般式（２）で表される化合物を含有した電解質層を有し、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、白表示と黒表示を可逆的に切り替えることができる。

[0035] 〔銀塩化合物〕

本発明に係る銀塩化合物とは、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。

[0036] 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。

[0037] 本発明に係る電解質層に含まれる金属イオン濃度は、０．２モル／ｋｇ≦［Ｍｅｔａｌ］≦２．０モル／ｋｇが好ましい。金属イオン濃度が０．２モル／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モル／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。

[0038] 〔ハロゲンイオン、金属イオン濃度比〕

本発明の表示素子においては、電解質層に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を［Ｘ］（モル／ｋｇ）とし、前記電解質液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［Ｍｅｔａｌ］（モル／ｋｇ）としたとき、下式（１）で規定する条件を満たすことが好ましい。

[0039] 式（１）

０≦［Ｘ］／［Ｍｅｔａｌ］≦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］／［Ｍｅｔａｌ］が０．０１よりも大きい場合は、金属の酸化還元反応時に、$X^- \rightarrow X_2$が生じ、X_2は析出した金属と容易にクロス酸化して析出した金属を溶解させ、メモリー性を低下させる要因の１つになるので、ハロゲン原子のモル濃度は金属銀のモル濃度に対してできるだけ低い方が好ましい。本発明においては、０≦［Ｘ］／［Ｍｅｔａｌ］≦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］であることが好ましい。

[0040] 〔一般式（１）で表されるチオエーテル化合物〕

本発明に係る一般式（１）で表される化合物は、ＥＤ方式の表示素子において金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進するために用いられる「金属塩溶剤」と同一範疇の化合物である。特に銀塩溶剤としてメルカプトアゾール等、複素環チオール化合物は良く用いられており、これら公知の銀塩溶剤と比較して、構造的特徴は、アルキル鎖内に金属イオンと相互作用するとされている硫黄原子を組み込んだ点、同様に金属イオンと相互作用するとされているカルボニル基を少なくとも一つを有しかつ解離性プロトンを排除した点にある。

[0041] 本発明者らの検討の結果、このような特定構造とすることで、該化合物自身の腐食力を抑えることができ、また硫黄原子、カルボニル基を配置して金属イオンとの相互作用力を高めたことで、電極の腐食が大きく抑制され、繰り返し駆動時の安定性に優れ、さらには、低電圧駆動時の書き換え速度の向上が明らかになった。詳細なメカニズムは不明であるが、電極腐食の著しい改善は解離性プロトンを系中から排除したことに由来すると推測している。

[0042] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物は、チオエーテル鎖を有することが好ましい。

[0043] 一般式（１）において、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6で表される置換基としては、解離性プロトンを有していない置換基であり、例えば、下記の置

換基が挙げられる。

[0044] ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、２－プロポキシ基、ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等）、ジアルキルアミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等）、ジアリールアミノ基（例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジメシチルアミノ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等）、ジアルキルカルバモイル基（例えば、ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基等）、ジアリールカルバモイル基（例えば、ジフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基等）、ジアルキルスルファモイル基（例えば、ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基等）、ジアリールスルファモイル基（例えば、ジフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、４－クロロフェニルスルホニル基、ｐ－トルエンスルホニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、アルキルカルボニル基（例えば、アセ

チル基、プロピオニル基、ブチロイル基等）、アリールカルボニル基（例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等）、ジアルキルアミノカルボニル基（例えば、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基等）、ジアリールアミノカルボニル基（例えば、ジフェニルアミノカルボニル基、ジトリルアミノカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等）、カルボニル基、シアノ基、または複素環基（例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環等）を挙げられるが、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、シアノ基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基である。これらの置換基はさらに置換基を有していても良く、お互いに連結して縮合環を形成していてもよい。

[0045] 一般式（１）において、Ｘは硫黄原子もしくは酸素原子を表し、化合物中の少なくとも１つのＸは硫黄原子である。

[0046] 一般式（１）において、ａは繰り返し単位の数を表す。適度な溶解性を持つためには、ａは１～５０、好ましくは１～１０であり、さらに好ましくは１～６であり、特に好ましくは２または３である。ｎ、ｍは各々１以上、１０以下の整数を表すが、好ましくは各々２または３である。

[0047] ［　］内は繰り返し単位を表し、ａが２以上の数を表す場合、Ｘが複数個存在することになるが、その場合のＸはそれぞれ同じであっても異なっていても良く、硫黄原子含有量が多いほど好ましい。また、ｍが表す整数も同じであっても異なっていても良い。

[0048] 上記の場合、R_1、R_2も同様に複数個存在することになるが、その場合はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。

[0049] 本発明に係る一般式（１）において、チオエーテル鎖の含有量は、化合物全体の３０～９９質量%であることが好ましい。より好ましくは３３～８５質量%である。ここでチオエーテル鎖の含有量とは、一般式（１）で表される単位のＸが硫黄原子である場合、化合物全体の分子量に対するＸを含む繰り返し単位の質量%をいう。

[0050] 例えば、下記例示化合物（１）－１では、チオエーテル鎖は分子量が１２０（SC_2H_4）$_2$であり、分子全体は２６６であることから１２０／２６６×１００＝４５質量%と計算する。

[0051] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物が有することがない解離性プロトンを有する基とは、具体的には、ヒドロキシル基、スルホ基、カルボキシル基、スルファト基、－CONHSO_2－基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、－CONHCO－基（カルボニルカルバモイル基）、－SO_2NHSO_2－基（スルフォニルスルファモイル基）、スルファモイル基、ホスファト基、ホスホノ基、ボロン酸基、フェノール性水酸基、など、これらのｐＫａと周りのｐＨによっては、プロトンが解離する基が挙げられる。

[0052] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物においては、この解離性プロトンを有する基を、チオエーテル鎖、末端基、連結基等分子全体として有することはない。

[0053] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物は、少なくとも１つのカルボニル基を有する。このカルボニル基は、化合物の末端基として、またはチオエーテル鎖の置換基、末端基とチオエーテル鎖との連結基として存在していることが好ましい。カルボニル基は、R_5、R_6が有していることが好ましい。

[0054] カルボニル基の数は１～１０、好ましくは２～６が１分子中に存在することが好ましい。末端基は、アルキル基、アルケニル基、アリール基等の解離性プロトンを有していない基であることが好ましい。

[0055] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物において、カルボニル基とチ

オエーテル鎖は、直接または連結基で結合していることが好ましい。連結基は、２～４価であることが好ましい。連結基は解離性プロトンを有していない基である。

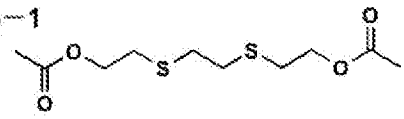
[0056] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物の使用量は、一般的には電解質層を構成する溶媒中に上限としては３０モル／Ｌ以下、好ましくは２０モル／Ｌ以下、さらに好ましくは１０モル／Ｌ以下存在していることが望ましく、下限としては通常０．０１モル／Ｌ以上、好ましくは０．０５モル／Ｌ以上、さらに好ましくは０．１モル／Ｌ以上である。

[0057] 本発明に係る一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例を示す。

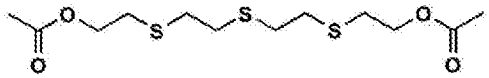
[0058]

[化5]

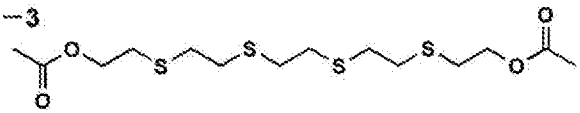
(1)−1



(1)−2

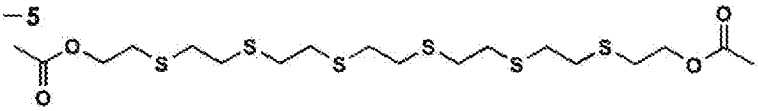


(1)−3

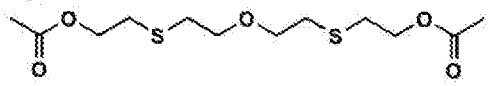


(1)−4

(1)−5

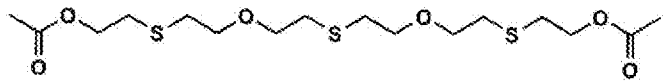


(1)−6



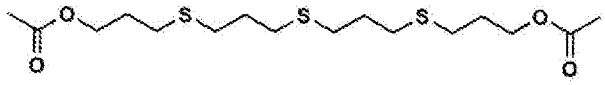
(1)−7

(1)−8

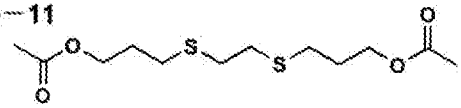


(1)−9

(1)−10



(1)−11

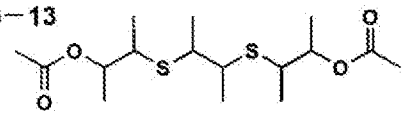


[0059]

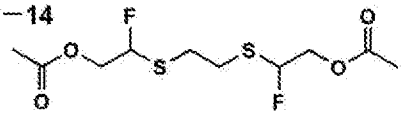
[化6]

(1)−12

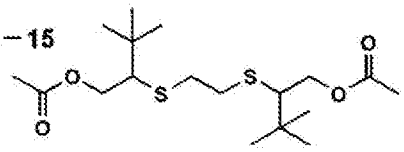
(1)−13



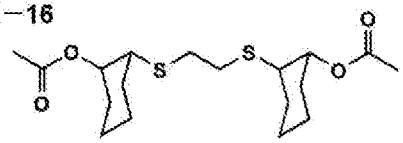
(1)−14



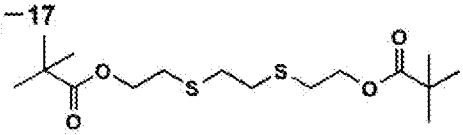
(1)−15



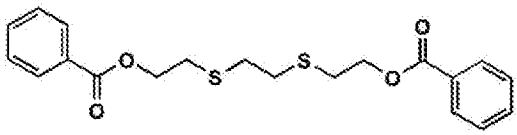
(1)−16



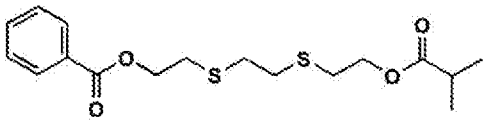
(1)−17



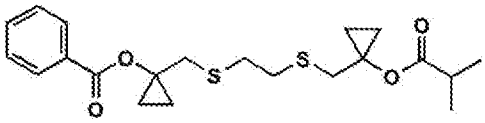
(1)−18



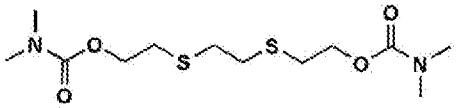
(1)−19



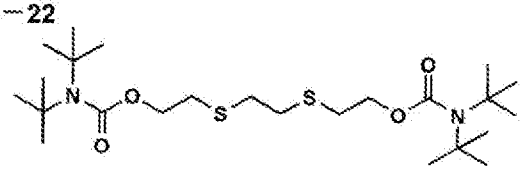
(1)−20



(1)−21



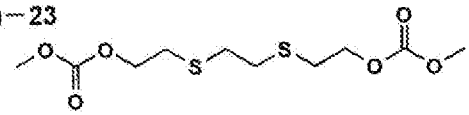
(1)−22



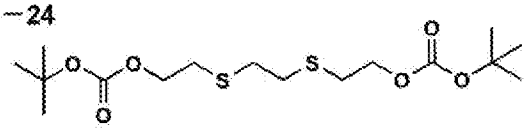
[0060]

[化7]

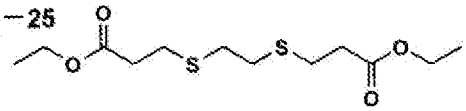
(1)−23



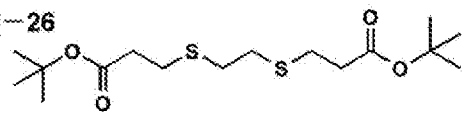
(1)−24



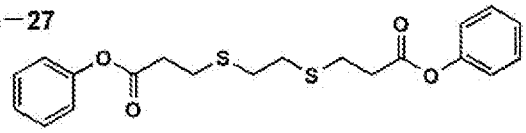
(1)−25



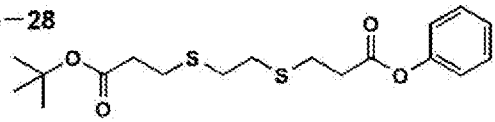
(1)−26



(1)−27

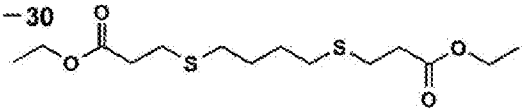


(1)−28

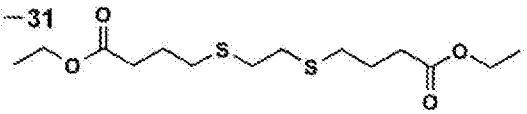


(1)−29

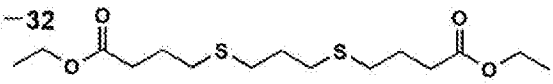
(1)−30



(1)−31



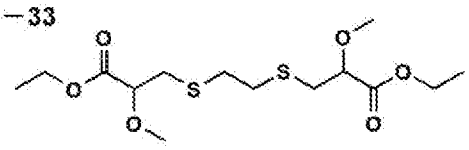
(1)−32



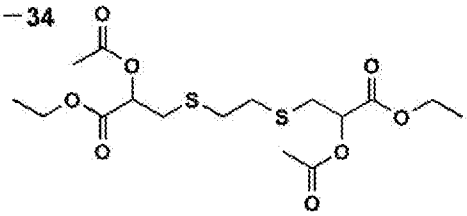
[0061]

[化8]

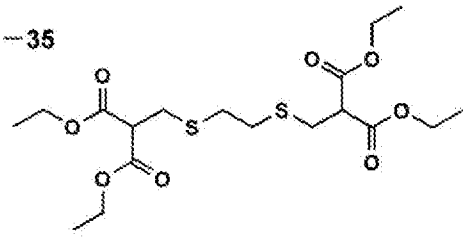
(1)−33



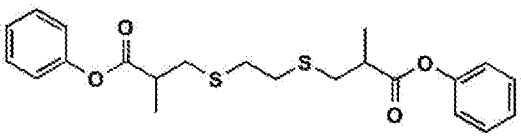
(1)−34



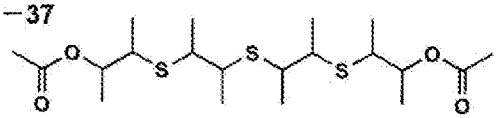
(1)−35



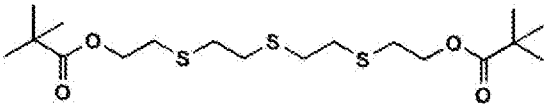
(1)−36



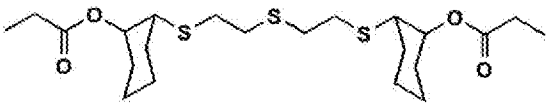
(1)−37



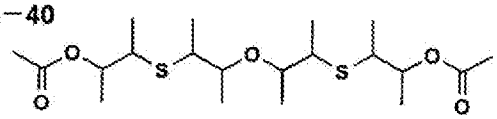
(1)−38



(1)−39



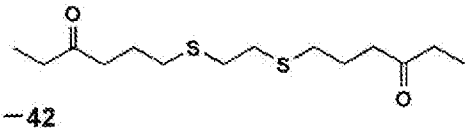
(1)−40



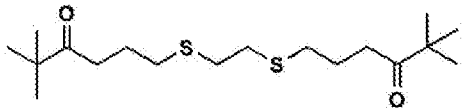
[0062]

[化9]

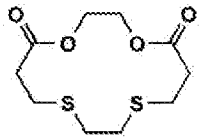
(1)−41



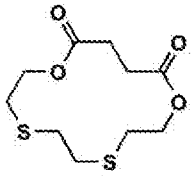
(1)−42



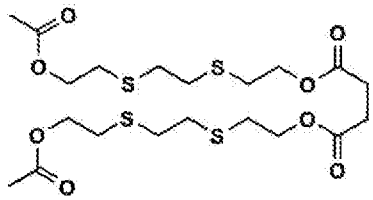
(1)−43



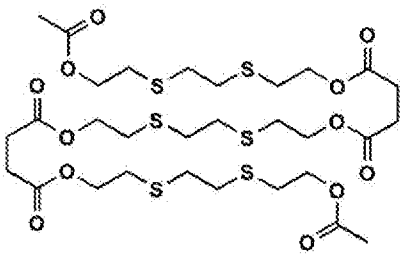
(1)−44



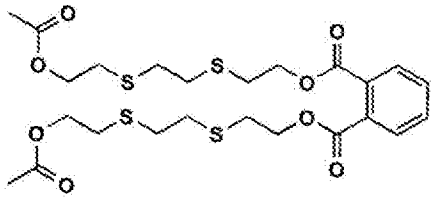
(1)−45



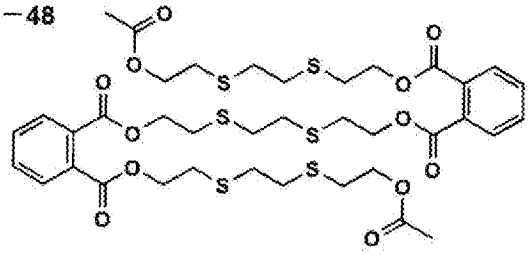
(1)−46



(1)−47



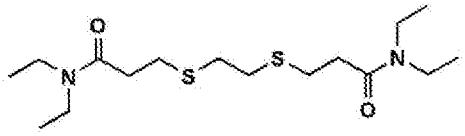
(1)−48



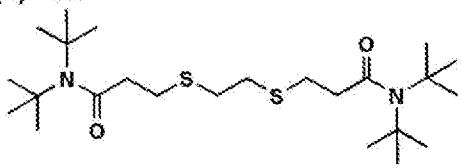
[0063]

[化10]

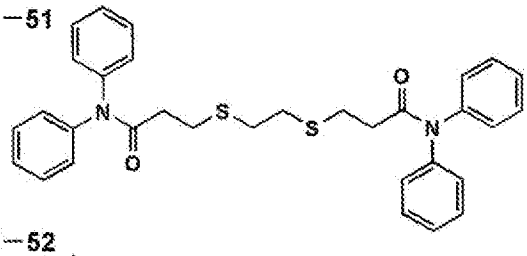
(1)−49



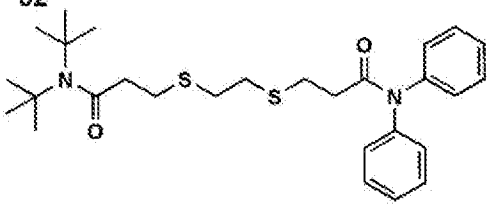
(1)−50



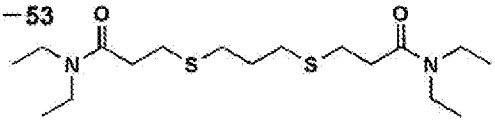
(1)−51



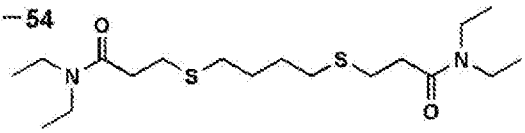
(1)−52



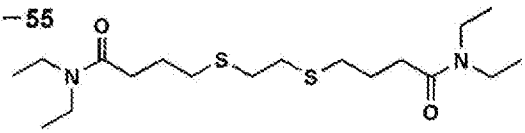
(1)−53



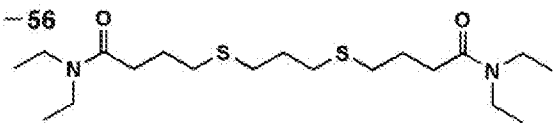
(1)−54



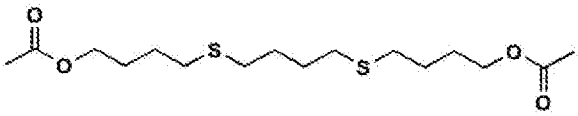
(1)−55



(1)−56



(1)−57



[0064] 〔一般式（２）で表される化合物〕

本発明の表示素子においては、電解質層が、下記一般式（２）で表される化合物を含有することを特徴の１つとする。

[0065] [化11]

一般式(2)

[0066] 上記一般式（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表す。ｎは０～５の整数を表し、Rg_{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、好ましくは水素原子若しくは置換または無置換のアルキル基である。ｎが２以上の場合、それぞれのRg_{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。

[0067] 一般式（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、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。

[0068] 一般式（２）の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、ベンゾセレナゾール環、ナフト

オキサゾール環等が挙げられ、好ましくはトリアゾール環である。

[0069] 一般式（２）において、Rg_{21}で表される具体的な基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、アルキルカルボンアミド基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基等）、アリールカルボンアミド基（例えば、ベンゾイルアミノ基等）、アルキルスルホンアミド基（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（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（例えば、フェノキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等）、アルキルカルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジルカルバモイル基、モルホリルカルバモイル基等）、アリールカルバモイル基（例えば、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基等）、アルキルスルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジルスルファモイル基、モルホリルスルファモイル基等）、アリールスルファモイル基（例えば、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、４－クロロフェニルスルホニル基

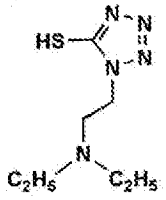
、ｐ－トルエンスルホニル基等）アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、アルキルカルボニル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基等）、アリールカルボニル基（例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等）、複素環基（例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環等）が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

[0070] 次に、一般式（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、これら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

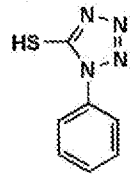
[0071]

[化12]

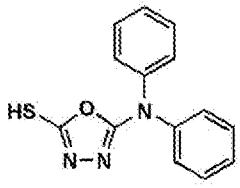
(2)−1



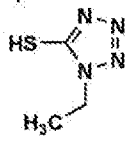
(2)−2



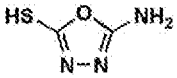
(2)−3



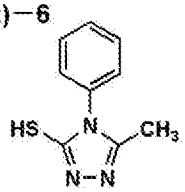
(2)−4



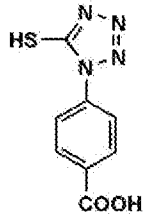
(2)−5



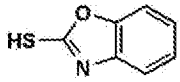
(2)−6



(2)−7



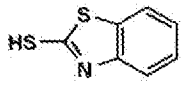
(2)−8



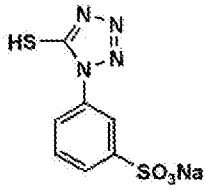
[0072]

[化13]

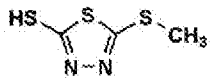
(2)−9



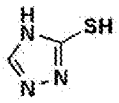
(2)−10



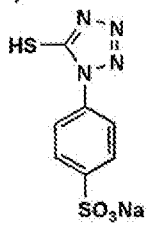
(2)−11



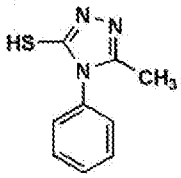
(2)−12



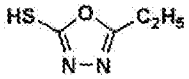
(2)−13



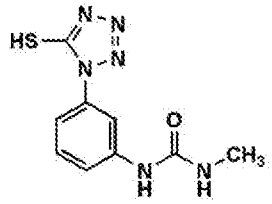
(2)−14



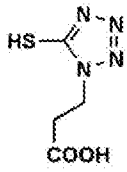
(2)−15



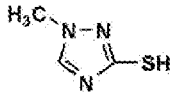
(2)−16



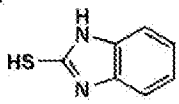
(2)−17



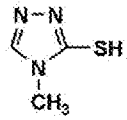
(2)−18



(2)−19



(2)−20



[0073] 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んなく発揮できる観点から、特に、例示化合物（２）−１２、（２）−１８、（２）−２０が好ましい。

[0074] 本発明に係る一般式（１）及び一般式（２）で表される化合物の使用により、銀塩の溶解析出を促進することが可能となり、すなわち、低電圧駆動時の書き換え速度の向上が達成される。さらには、ＩＴＯ電極の電極腐食の抑制が可能となる。

[0075] 本発明の表示素子においては、電解質層における一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物の総含有量を１００ｍｏｌ％としたとき、一般式（２）で表される化合物の含有比率を１ｍｏｌ％以上、５ｍ

０１％以下とすることが、本発明の目的効果をより一層発揮できる観点から好ましい。

[0076] 一般に、銀の溶解析出を生じさせるためには、電解質中で銀を可溶化することが必要であり、例えば、銀と配位結合を生じさせ、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が有用であると考えられる。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、イミノ基等が銀と相互作用を示す化学構造種であると知られているが、本発明においては、一般式（１）のようなアルキル鎖上に硫黄原子（チオエーテル鎖）、カルボニル基が置換した化合物及び一般式（２）のようなメルカプトアゾール類は、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。

[0077] 〔有機溶媒〕

本発明に係る電解質層には、有機溶媒としては、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。

[0078] 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、ジオキソラン、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。

[0079] 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ことができ、また２種以上を混合しても使用することもできる。

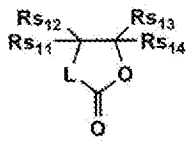
[0080] 本発明に用いる電解質溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が好ましく、特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ－ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートが好ましい。溶媒はその１種を単独で使用しても良いし、また２種以上を混合して使用しても良い。

[0081] 本発明において、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。

[0082] 〈一般式（Ｓ１）、（Ｓ２）で表される化合物〉

[0083] [化14]

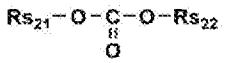
一般式(S1)



[0084] 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、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、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

[0085] [化15]

一般式(S2)



[0086] 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し、好ましくはアルキル基である。

[0087] 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。

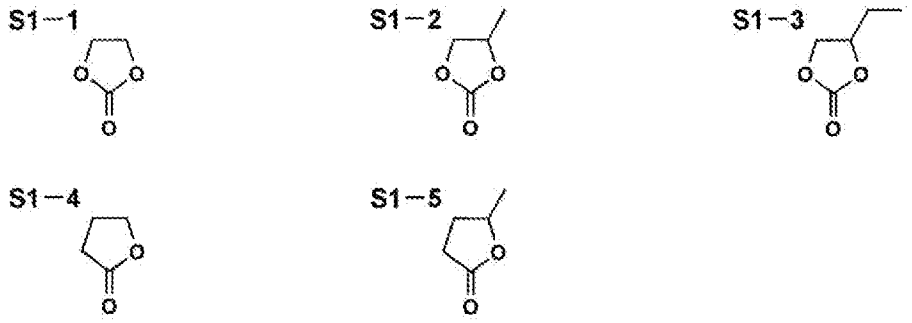
[0088] 前記一般式（Ｓ１）において、Ｌは酸素原子またはCH_2を表し、Rs_{11}からRs_{14}は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表し、これらの置換基は更に任意の置換基で置換されていても良い。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] [化16]



[0092] 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。

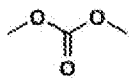
[0093] 前記一般式（Ｓ２）において、Rs_{21}、Rs_{22}は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

[0094] 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。

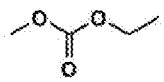
[0095] 以下、一般式（Ｓ２）で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

[0096] [化17]

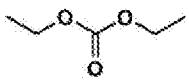
S2－1



S2－2



S2－3



[0097] 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。

[0098] 本発明に係る一般式（Ｓ１）、（Ｓ２）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、さらに他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℃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。

[0099] 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 ＆ Ｓｏｎ

ｓ（１９８６）、Ｙ．Ｍａｒｃｕｓ，“Ｉｏｎ 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。

[0100] 本発明において、電解質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であることが好ましい。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７／３～３／７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。

[0101] 〔白色散乱物〕

本発明においては、表示コントラスト及び白表示反射率をより高める観点から、白色散乱物を含有し、多孔質白色散乱層を形成することができる。

[0102] 本発明に適用可能な多孔質白色散乱層は、電解質溶媒に実質的に溶解しない水系高分子と白色顔料との水混和物を塗布乾燥して形成することができる。

[0103] 本発明でいう電解質溶媒に実質的に溶解しないとは、－２０℃から１２０℃の温度において、電解質溶媒１ｋｇあたりの溶解量が０ｇ以上、１０ｇ以下である状態と定義し、質量測定法、液体クロマトグラムやガスクロマトグラムによる成分定量法等の公知の方法により、その溶解量を求めることができる。

[0104] 本発明において、電解質溶媒に実質的に溶解しない水系高分子としては、水溶性高分子、水系溶媒に分散した高分子を挙げることができる。

[0105] 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、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体やそれらの誘導体等の合成高分子化合物が挙げられる。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。更に、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）頁に記載されたもの、また、米国特許第４，９６０，６８１号、特開昭６２－２４５２６０号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち－ＣＯＯＭまたは－SO_3M（Ｍは水素原子またはアルカリ金属）を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマー（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリル酸カリウム等）との共重合体も使用される。これらの水溶性高分子は２種以上組み合わせて用いることもできる。

[0106] 本発明においては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン系化合物を好ましく用いることができ、特に、電解質層がポリエチレングリコール化合物を含有していることが好ましい。ポリエチレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレングリコールソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル

類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

[0107] 水系溶媒に分散した高分子としては、天然ゴムラテックス、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム等のラテックス類、ポリイソシアネート系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、ポリウレタン系、尿素系、フェノール系、ホルムアルデヒド系、エポキシーポリアミド系、メラミン系、アルキド系樹脂、ビニル系樹脂等を水系溶媒に分散した熱硬化性樹脂を挙げることができる。これらの高分子のうち、特開平１０－７６６２１号に記載の水系ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

[0108] 本発明において、水系高分子の平均分子量は、重量平均で１０，０００～２，０００，０００の範囲が好ましく、より好ましくは３０，０００～５００，０００の範囲である。

[0109] 本発明で適用可能な白色顔料としては、例えば、二酸化チタン（アナターゼ型あるいはルチル型）、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、アルカリ土類金属塩、タルク、カオリン、ゼオライト、酸性白土、ガラス、有機化合物としてポリエチレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、アイオノマー、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素－ホルマリン樹脂、メラミン－ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂などが単体または複合混合で、または粒子中に屈折率を変化させるボイドを有する状態で使用されてもよい。

[0110] 本発明では、上記白色顔料の中でも、二酸化チタンが好ましく用いられ、特に、無機酸化物（Al_2O_3、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がより好ましく用いられる。

[0111] これらの白色顔料のうち、高温時の着色防止、屈折率に起因する表示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。

[0112] 本発明において、水系高分子と白色顔料との水混和物は、公知の分散方法に従って白色顔料が水中分散された形態が好ましい。水系高分子／白色顔料の混合比は、容積比で１～０．０１が好ましく、より好ましくは、０．３～０．０５の範囲である。

[0113] 多孔質白色散乱層の膜厚は、５～５０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１０～３０μｍの範囲である。

[0114] また、溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の水との溶解性が高いアルコール系溶剤が好ましく用いられ、水／アルコール系溶剤との混合比は、質量比で０．５～２０の範囲が好ましく、より好ましくは２～１０の範囲である。

[0115] 本発明において、水系高分子と白色顔料との水混和物を塗布する媒体は、表示素子の対向電極間の構成要素上であればいずれの領域でもよいが、対向電極の少なくとも１方の電極面上に付与することが好ましい。

[0116] 媒体への付与の方法としては、例えば、塗布方式、液噴霧方式、気相を介する噴霧方式として、圧電素子の振動を利用して液滴を飛翔させる方式、例えば、ピエゾ方式のインクジェットヘッドや、突沸を利用したサーマルヘッドを用いて液滴を飛翔させるバブルジェット（登録商標）方式のインクジェットヘッド、また空気圧や液圧により液を噴霧するスプレー方式等が挙げられる。

[0117] 塗布方式としては、公知の塗布方式より適宜選択することができる。例えば、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、リバースローラーコーター、トランスファーローラーコーター、カーテンコーター、ダブルローラーコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ビードコーター、キャストコーター、スプレイコーター、カレンダーコー

ター、押し出しコーター等が挙げられる。

[0118] 媒体上に付与した水系高分子と白色顔料との水混和物の乾燥は、水を蒸発できる方法であればいかなる方法であってもよい。例えば、熱源からの加熱、赤外光を用いた加熱法、電磁誘導による加熱法等が挙げられる。また、水蒸発は減圧下で行ってもよい。

[0119] 本発明でいう多孔質とは、前記水系高分子と白色顔料との水混和物を電極上に塗布乾燥して多孔質の白色散乱物を形成した後、該散乱物上に、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液を与えた後に対向電極で挟み込み、対向電極間に電位差を与え、銀の溶解析出反応を生じさせることが可能で、イオン種が電極間で移動可能な貫通状態のことを言う。

[0120] 本発明の表示素子では、上記説明した水混和物を塗布乾燥中または乾燥後に、硬膜剤により水系高分子の硬化反応を行うことが望ましい。

[0121] 本発明で用いられる硬膜剤の例としては、例えば、米国特許第４，６７８，７３９号の第４１欄、同第４，７９１，０４２号、特開昭５９－１１６６５５号、同６２－２４５２６１号、同６１－１８９４２号、同６１－２４９０５４号、同６１－２４５１５３号、特開平４－２１８０４４号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド等）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（Ｎ，Ｎ′－エチレン－ビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタン等）、Ｎ－メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭６２－２３４１５７号等に記載の化合物）が挙げられる。水系高分子としてゼラチンを用いる場合は、硬膜剤の中で、ビニルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独または併用して使用することが好ましい。また、ポリビニルアルコールを用いる場合はホウ酸やメタホウ酸等の含ホウ素化合物の使用が好ましい。

[0122] これらの硬膜剤は、水系高分子１ｇ当たり０．００１～１ｇ、好ましくは０．００５～０．５ｇが用いられる。また、膜強度を上げるため熱処理や、硬化反応時の湿度調整を行うことも可能である。

[0123] 〔電解質層〕

本発明でいう「電解質」とは、一般に、水などの溶媒に溶けて溶液がイオン伝導性を示す物質（以下、「狭義の電解質」という。）をいうが、本発明の説明においては、狭義の電解質に電解質、非電解質を問わず他の金属、化合物等を含有させた混合物を電解質（「広義の電解質」）という。

[0124] （支持電解質）

本発明の表示素子において用いることができる支持電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。

[0125] 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。

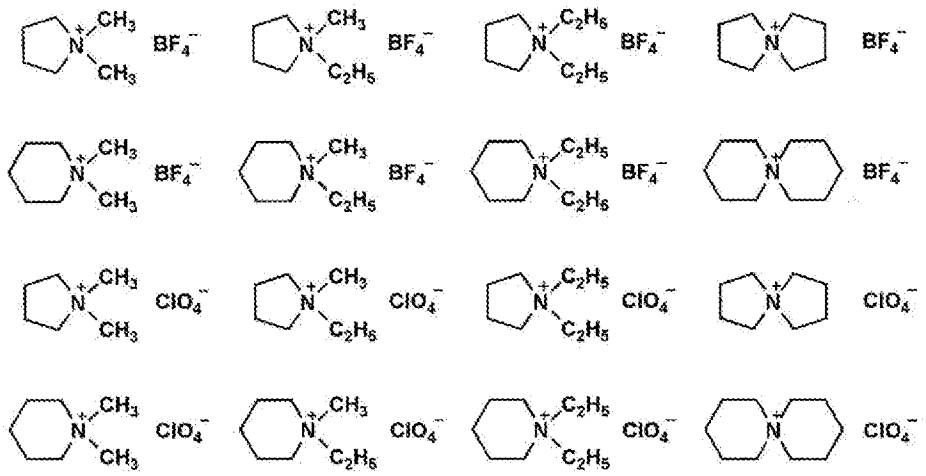
[0126] 塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、SCN^-、ClO_4^-、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(C_2F_5SO_2)_2N^-$、PF_6^-、AsF_6^-、CH_3COO^-、$CH_3(C_6H_4)SO_3^-$、および$(C_2F_5SO_2)_3C^-$から選ばれる対アニオンを有するＬｉ塩、Ｎａ塩、あるいはＫ塩が挙げられる。

[0127] また、ハロゲンイオン、SCN^-、ClO_4^-、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(C_2F_5SO_2)_2N^-$、PF_6^-、AsF_6^-、CH_3COO^-、$CH_3(C_6H_4)SO_3^-$、および$(C_2F_5SO_2)_3C^-$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、$(CH_3)_4NBF_4$、$(C_2H_5)_4NBF_4$、$(n-C_4H_9)_4NBF_4$、$(C_2H_5)_4NBr$、$(C_2H_5)_4NClO_4$、$(n-C_4H_9)_4NClO_4$、$CH_3(C_2H_5)_3NBF_4$、$(CH_3)_2(C_2H_5)_2NBF_4$、$(CH_3)_4NSO_3CF_3$、$(C_2H_5)_4NSO_3CF_3$、$(n-C_4H_9)_4NSO_3CF_3$、

更には、

[0128]

[化18]



[0129] 等が挙げられる。

[0130] また、ハロゲンイオン、SCN^-、ClO_4^-、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(C_2F_5SO_2)_2N^-$、PF_6^-、AsF_6^-、CH_3COO^-、$CH_3(C_6H_4)SO_3^-$、および$(C_2F_5SO_2)_3C^-$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、$(CH_3)_4PBF_4$、$(C_2H_5)_4PBF_4$、$(C_3H_7)_4PBF_4$、$(C_4H_9)_4PBF_4$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。

[0131] 本発明の支持電解質としては、４級アンモニウム塩が好ましく、特に４級スピロアンモニウム塩が好ましい。また対アニオンとしてはClO_4^-、BF_4^-、$CF_3SO_3^-$、$(C_2F_5SO_2)_2N^-$、PF_6^-が好ましく、特にBF_4^-が好ましい。

[0132] 本発明においては、本発明に係る電解質層が、支持電解質としてリチウム塩を含有していることが、特に好ましい。本発明において支持電解質として用いることのできるリチウム塩としては、特に制限はないが、例えば、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムリチウム、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビスフルオロスルフォニルイミド等を用いることができる。

[0133] 支持電解質の使用量は任意であるが、一般的には、支持電解質は溶媒中に上限としては２０モル／Ｌ以下、好ましくは１０モル／Ｌ以下、さらに好ましくは５モル／Ｌ以下存在していることが望ましく、下限としては通常０．０１モル／Ｌ以上、好ましくは０．０５モル／Ｌ以上、さらに好ましくは０．１モル／Ｌ以上存在していることである。

[0134] 固体電解質の場合には、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。

[0135] 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等の含フッ素化合物、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。

[0136] 〔イオン性液体〕

本発明でいうイオン性液体とは、常温溶融塩とも言われ、融点が１００℃以下の塩である。この塩は同数のカチオンとアニオンから構成されており、分子構造によって融点が室温以下の物質も数多く存在し、これらは溶媒を全く加えなくても、室温で液体状態を維持できる。イオン性液体は、強い静電的な相互作用を有しているため、蒸気圧がほとんどないことが大きな特徴であり、高温でも蒸発がなく揮発しない。

[0137] 本発明に用いるイオン性液体としては、一般的に研究・報告されている物質ならば、どのようなものでも構わない。特に、有機のイオン性液体は、室温を含む幅広い温度領域で液体を示す分子構造がある。

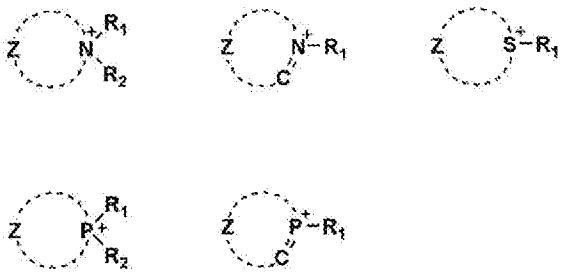
[0138] 本発明で好適に用いることができるイオン性液体は、一般式としてQ^+A^-

で表され、２０～１００℃、好ましくは２０～８０℃、より好ましくは２０～６０℃、さらに好ましくは２０～４０℃、特に２０℃で液体として存在する塩のことを指し、粘度（２５℃）は、常温で融体である限り特に制限されないが、好ましくは１～２００ｍＰａ・ｓである。さらに、一般式中のQ^+で表されるカチオン成分は、オニウムカチオンが好ましく、さらに好ましくはアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、スルホニウムカチオン及びホスホニウムカチオンである。

[0139] 上述のイオン性液体について具体的に詳述すると、一般式におけるQ^+としては、$R_1R_2R_3R_4N^+$、$R_1R_2R_3S^+$、$R_1R_2R_3R_4P^+$、$R_1R_2N^+=CR_3R_4$及び$R_1R_2P^+=CR_3R_4$［ここで、R_1からR_4は、互いに独立して、水素原子、飽和または不飽和の炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数７～１１のアラルキル基、または$R_5-X-(R_6-Y-)_n-$（式中、R_5は炭素数４以下のアルキル基、R_6は炭素数４以下のアルキレン基、ＸおよびＹは酸素原子または硫黄原子、ｎは０～１０の整数を示す）を表し、これらの基は置換基を有していても良い］から成る群から選択されるアンモニウムまたはホスホニウムイオン、$R_1R_2N^+=CR_3-R_7-R_3C=N^+R_1R_2$、$R_1R_2S^+-R_7-S^+R_1R_2$及び$R_1R_2P^+=CR_3-R_7-R_3C=P^+R_1R_2$（ここで、$R_1$、$R_2$および$R_3$は、各々前記で定義したものと同じであり、そして$R_7$は、炭素数１～６のアルキレン基またはフェニレン基を表し、これらの基は置換基を有していても良い）から成る群から選択される第四級アンモニウムまたはホスホニウムイオン、さらには下記一般式で表される窒素、硫黄および燐原子から選ばれる原子を１、２または３個含む窒素、硫黄および燐原子含有複素環から誘導されるアンモニウムイオン、スルホニウムイオンまたはホスホニウムイオンなどを挙げることができる。

[0140]

[化19]



[0141] 式中、R_1およびR_2は、この上で定義した通りであり、Ｚは、N^+、N^+＝Ｃ、S^+、P^+あるいはP^+＝Ｃを含む４～１０員環を構成しうる原子を指し、この構成する原子には置換基を有していても良い。

[0142] 上述の中で、R_1からR_4の具体的な例はとしては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなどの直鎖又は分枝を有するアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基、無置換あるいはハロゲン原子（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）、水酸基、低級アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の各基）、カルボキシル基、アセチル基、プロパノイル基、チオール基、低級アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ等の各基）、アミノ基、低級アルキルアミノ基、ジ低級アルキルアミノ基などの置換基を１～３個有するフェニル、ナフチル、トルイル、キシリル等のアリール基、ベンジルなどのアラルキル基などを挙げることができる。また、R_5の具体的な例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなどのアルキル基などが挙げられ、R_6としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのアルキレン基などを挙げることができる。さらにR_7の具体的な例はとしては、メチレン、エチレン、プロピ

レン、ブチレンなどのアルキレン基、フェニレンなどのフェニレン基などを挙げることができる。

[0143] また、一般式において、A^-で表される対アニオンとしては、ヘキサフルオロ燐酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、フルオロスルホン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、硝酸塩、アルキルスルホン酸塩、フッ化アルキルスルホン酸塩または水素硫酸塩を表す。

[0144] さらに、ＷＯ９５／１８４５６号、特開平８－２５９５４３号、特開２００１－２４３９９５号、電気化学第６５巻１１号９２３頁（１９９７年）、ＥＰ－７１８２８８号、Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｖｏｌ．１４３，Ｎｏ．１０，３０９９（１９９６）、Ｉｎｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．１９９６，３５，１１６８～１１７８等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩なども本発明に応じては適時選択して用いることができる。

[0145] 〔固体電解質、ゲル電解質〕

本発明に係る電解質は、溶媒やイオン性液体から成る溶液状の電解質以外にも、実質的に溶媒を含まない固体電解質や高分子化合物を含有した高粘度な電解質やゲル状の電解質（以下、ゲル電解質）を用いることができる。

[0146] 本発明に適用可能な固体電解質、ゲル電解質としては、例えば、特開２００２－３４１３８７号公報に記載の固体電解質、特開２００２－３４１３８７号公報に記載のポリマー固体電解質、特開２００４－２０９２８号公報に記載の高分子固体電解質、特開２００４－１９１９４５号公報に記載の高分子固体電解質、特開２００５－３３８２０４号公報に記載の固体高分子電解質、特開２００６－３２３０２２号公報に記載の高分子固体電解質、特開２００７－１４１６５８号公報に記載の固体電解質、特開２００７－１６３８６５号公報に記載の固体電解質、ゲル電解質等を挙げることができる。

[0147] 〔電子絶縁層〕

本発明の表示素子には、電子絶縁層を設けることができる。

[0148] 本発明に適用可能な電子絶縁層は、イオン電導性、電子絶縁性を合わせて

有する層であればよく、例えば、極性基を有する高分子や塩をフィルム状にした固体電解質膜、電子絶縁性の高い多孔質膜とその空隙に電解質を担持する擬固体電解質膜、空隙を有する高分子多孔質膜、含ケイ素化合物の様な比誘電率が低い無機材料の多孔質膜、等が挙げられる。

[0149] 多孔質膜の形成方法としては、焼結法（融着法）（高分子微粒子や無機粒子をバインダ等を添加して部分的に融着させ粒子間に生じた孔を利用する）、抽出法（溶剤に可溶な有機物又は無機物類と溶剤に溶解しないバインダ等で構成層を形成した後に、溶剤で有機物又は無機物類を溶解させ細孔を得る）、高分子重合体等を加熱や脱気するなどして発泡させる発泡法、良溶媒と貧溶媒を操作して高分子類の混合物を相分離させる相転換法、各種放射線を輻射して細孔を形成させる放射線照射法等の公知の形成方法を用いることができる。具体的な電気絶縁層としては、例えば、特開平１０－３０１８１号、特開２００３－１０７６２６号、特公平７－９５４０３号、特許第２６３５７１５号、同第２８４９５２３号、同第２９８７４７４号、同第３０６６４２６号、同第３４６４５１３号、同第３４８３６４４号、同第３５３５９４２号、同第３０６２２０３号等に記載の電子絶縁層を挙げることができる。

[0150] 〔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－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。

[0151] 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。

[0152] 〔その他〕

本発明の表示素子においては、構成層として、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、バッキング層等の補助層を必要に応じて設けることができ、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。

[0153] 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。

[0154] 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、下記表１に示す。

[0155] [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

[0156] 〔基板〕

本発明で用いることのできる基板としては、透明基板であることが好ましく、このような透明基板としては、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート等）、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルフォン、シリコン樹脂、ポリアセタール樹脂、フッ素樹脂、セルロース誘導体、ポリオレフィンなどの高分子のフィルムや板状基板、ガラス基板などが好ましく用いられる。本発明に用いられる透明な基板とは、可視光に対する透過率が少なくとも５０％以上の基板をいう。

[0157] また、対向基板としては、例えば、金属基板、セラミック基板等の無機基板など不透明な基板を用いることもできる。

[0158] 〔電極〕

（表示側透明電極）

対向電極のうち、表示側に配置する電極としては、透明電極であることが好ましい。

[0159] 透明電極としては、透明で電気を通じるものであれば特に制限はない。例えば、Ｉｎｄｉｕｍ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ（ＩＴＯ：インジウム錫酸化物）、Ｉｎｄｉｕｍ Ｚｉｎｃ Ｏｘｉｄｅ（ＩＺＯ：インジウム亜鉛酸化物）、フッ素ドープ酸化スズ（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）等が挙げられる。

[0160] また、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリセレノフェニレン等、およびそれらの修飾化合物を単独あるいは混合して用いることができる。

[0161] 表面抵抗値としては、１００Ω／□以下が好ましく、１０Ω／□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、０．１～２０μｍであるのが一般的である。

[0162] （透明多孔質電極）

透明電極の一つの態様として、上記透明電極上にナノ多孔質構造を有するナノ多孔質電極を設けることができる。このナノ多孔質電極は、表示素子を形成した際に実質的に透明で、エレクトロクロミック色素等の電気活性物質を担持することができる。

[0163] 本発明でいうナノ多孔質化構造とは、層中にナノメートルサイズの孔が無数に存在し、ナノ多孔質化構造内を電解質中に含まれるイオン種が移動可能な状態のことを言う。

[0164] このようなナノ多孔質電極の形成方法としては、ナノ多孔質電極を構成する微粒子を含んだ分散物をインクジェット法、スクリーン印刷法、ブレード塗布法などで層状に形成した後に、所定の温度で加熱、乾燥、焼成することよって多孔質化する方法や、スパッタ法、ＣＶＤ法、大気圧プラズマ法などで電極層を構成した後に、陽極酸化、光電気化学エッチングすることによってナノ多孔質化する方法などが挙げられる。また、ゾルゲル法や、Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．２００６，１８，２９８０－２９８３に記載された方法でも、

形成することができる。

[0165] ナノ多孔質電極を構成する微粒子の主成分は、Ｃｕ、Ａｌ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｐｄ、Ａｕ等の金属やＩＴＯ、SnO_2、TiO_2、ＺｎＯ等の金属酸化物やカーボンナノチューブ、グラッシーカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、窒素含有カーボン等の炭素電極から選択することができ、好ましくは、ＩＴＯ、SnO_2、TiO_2、ＺｎＯ等の金属酸化物から選択されることである。

[0166] ナノ多孔質電極が透明性を有するためには、平均粒子径が５ｎｍ～１０μｍ程度の微粒子を用いることが好ましい。微粒子の形状は不定形、針状、球形など任意の形状のものを用いることができる。

[0167] ナノ多孔質電極の膜厚は、０．１～１０μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは０．２５～５μｍの範囲である。

[0168] （グリッド電極：補助電極）

本発明に係る対向電極のうち少なくとも一方の電極に、補助電極を付帯させることができる。

[0169] 補助電極は、主となる電極部より電気抵抗が低い材料を用いることが好ましい。例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマスなどの金属およびそれらの合金等を好ましく用いることができる。

[0170] 補助電極は、主となる電極部と基板との間と、主となる電極部の基板と反対側の表面とのいずれに設置することもできる。いずれにしても、補助電極が主となる電極部と電気的に接続していればよい。

[0171] 補助電極の配置パターンには、特に制限はない。直線状、メッシュ状、円形など、求められる性能に応じて適宜形成することが可能である。主となる電極部が複数の部分に分割されている場合には、分割された電極部同士を接続する形で設けてもよい。ただし、主となる電極部が表示側の基板に設けられた透明電極の場合、補助電極は、表示素子の視認性を阻害しない形状と頻度で設けることが求められる。

[0172] 補助電極を形成する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、フォトリソグラフィー法でパターニングする方法、印刷法やインクジェット法、電解メッキや無電解メッキ、銀塩感光材料を用いて露光、現像処理してパターン形成する方法でも良い。

[0173] 補助電極パターンのライン幅やライン間隔は、任意の値で構わないが、導電性を高くするためにはライン幅を太くする必要がある。一方、透明電極に補助電極を付帯させる場合には、視認性の観点から、表示素子観察側から見た補助電極の面積被覆率は３０％以下が好ましく、さらに好ましくは１０％以下である。

[0174] このように透過率と導電性の点から、補助電極のライン幅は１μｍ以上、１００μｍ以下が好ましく、ライン間隔は５０μｍから１０００μｍが好ましい。

[0175] （電極の形成方法）

透明電極、金属補助電極を形成するには、公知の方法を用いることができる。例えば、基板上にスパッタリング法等でマスク蒸着する方法や、全面形成した後に、フォトリソグラフィー法でパターニングする方法等が挙げられる。

[0176] また、電解メッキや無電解メッキ、印刷法や、インクジェット法によっても電極形成が可能である。

[0177] インクジェット方式を用いて基板上にモノマー重合能を有する触媒層を含む電極パターンを形成した後に、該触媒により重合されて重合後に導電性高分子層になりうるモノマー成分を付与して、モノマー成分を重合し、さらに、該導電性高分子層の上に銀等の金属メッキを行うことにより金属電極パターンを形成することもでき、フォトレジストやマスクパターンを使用することがないので、工程を大幅に簡略化できる。

[0178] 電極材料を塗布方式で形成する場合には、例えば、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の公知の方法を用いることができる。

[0179] インクジェット方式の中でも、下記の静電インクジェット方式は高粘度の液体を高精度に連続的に印字することが可能であり、本発明においては、透明電極や金属補助電極の形成に好ましく用いられる。インクの粘度は、好ましくは３０ｍＰａ・ｓ以上であり、更に好ましくは１００ｍＰａ・ｓ以上である。

[0180] 〈静電インクジェット方式〉

本発明の表示素子においては、複合電極の透明電極及び金属補助電極の少なくとも１方が、帯電した液体を吐出する内部直径が３０μｍ以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内に溶液を供給する供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備えた液体吐出装置を用いて形成されることが好ましい態様の１つである。さらにノズル内の溶液がノズル先端部から凸状に盛り上がった状態を形成する凸状メニスカス形成手段を設けた吐出装置を用いて形成されることが好ましい。

[0181] また、凸状メニスカス形成手段を駆動する駆動電圧の印加及び吐出電圧印加手段による吐出電圧の印加を制御する動作制御手段を備え、この動作制御手段は、前記吐出電圧印加手段による吐出電圧の印加を行わせつつ液滴の吐出に際して、凸状メニスカス形成手段の駆動電圧の印加を行わせる第一の吐出制御部を有する液体吐出装置を用いることも好ましい。

[0182] また、凸状メニスカス形成手段の駆動及び吐出電圧印加手段による電圧印加を制御する動作制御手段を備え、この動作制御手段は、前記凸状メニスカス形成手段による溶液の盛り上げ動作と前記吐出電圧の印加とを同期させて行う第二の吐出制御部を有することを特徴とする液体吐出装置を用いること、前記動作制御手段は、前記溶液の盛り上げ動作及び吐出電圧の印加の後に前記ノズル先端部の液面を内側に引き込ませる動作制御を行う液面安定化制御部を有する液体吐出装置を用いることも好ましい形態である。

[0183] この様な静電インクジェットを用いて電極パターンを作製することにより、オンデマンド性に優れ、廃棄材料が少なく、寸法精度に優れた電極を得ることができ有利である。

[0184] 〔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。

[0185] 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、エンーチオール系樹脂、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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 〔表示素子駆動方法〕

本発明の表示素子の駆動操作は、単純マトリックス駆動であっても、アク

ティブマトリック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、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。

[0189] 〔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、コンビニストアー用カード、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

[0190] 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。

[0191] 《電解液の調製》

（電解液１の調製）

ジメチルスルホキシド（表２には、ＤＭＳＯと略記）２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、ヨウ化ナトリウム０．２ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液１を得た。

[0192] （電解液２の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、一般式（２）で表される化合物として例示化合物（２）－２０を０．２ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液２を得た。

[0193] （電解液３の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、一般式（１）で表される化合物として例示化合物（１）－５７を０．２ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液３を得た。

[0194] （電解液４の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、例示化合物（１）－５７を１．８７ｇ、例示化合物（２）－２０を０．１３ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液４を得た。なお、電解液４における例示化合物（１）－５７と例示化合物（２）－２０とのモル比は、８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％である。

[0195] （電解液５の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、一般式（１）で表される化合物として例示化合物（１）－３０を１．８５ｇ、一般式（２）で表される化合物として例示化合物（２）－２０を０．１５ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液５を得た。なお、電解液５における例示化合物（１）－３０と例示化合物（２）－２０とのモル比は、８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％である。

[0196] （電解液６の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、一般式（１）で表される化合物として例示化合物（１）－２を１．８４ｇ、一般式（２）で表される化合物として例示化合物（２）－２０を０．１６ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解

液６を得た。なお、電解液６における例示化合物（１）－２と例示化合物（２）－２０とのモル比は、８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％である。

[0197] （電解液７の調製）

ジメチルスルホキシド２．５ｇ中に、ｐ－トルエンスルホン酸銀０．１ｇ、一般式（１）で表される化合物として例示化合物（１）－２を１．８０ｇ、一般式（２）で表される化合物として例示化合物（２）－１２を０．２０ｇ及びトリエチルアンモニウムブロマイド０．０２５ｇを溶解させて、電解液７を得た。なお、電解液７における例示化合物（１）－２と例示化合物（２）－１２とのモル比は、８０ｍｏｌ％：２０ｍｏｌ％である。

[0198] （電解液８～１１の調製）

上記電解液７の調製において、一般式（１）で表される化合物として例示化合物（１）－２と、一般式（２）で表される化合物として例示化合物（２）－１２を、表２に記載のモル比率となるように変更した以外は同様にして、電解液８～１１を得た。

[0199] （電解液１２～１４の調製）

上記電解液８の調製において、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を表２に記載の各溶媒に変更した以外は同様にして、電解液１２～１４を得た。

[0200] （電解液１５、１６の調製）

上記電解液１２の調製において、トリエチルアンモニウムブロマイドを、表２に記載の各リチウム塩に変更した以外は同様にして、電解液１５、１６を得た。なお、リチウム塩Ｌ－１はビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドリチウムであり、リチウム塩Ｌ－２はトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

[0201] （電解液１７、１８の調製）

上記電解液１６の調製において、表２に記載のポリエチレングリコールを添加した以外は同様にして、電解液１７、１８を得た。なお、ポリエチレングリコールＰ－１は、重量平均分子量が１０万のポリエチレングリコールであり、ポリエチレングリコールＰ－２は、重量平均分子量が１５００のポリ

エチレングリコールである。

[0202] （電解液１９の調製）

上記電解液１７の調製において、例示化合物（１）－２を、例示化合物（１）－１に変更した以外は同様にして、電解液１９を得た。

[0203] （電解液２０の調製）

上記電解液１９の調製において、例示化合物（１）－１と例示化合物（２）－１２の添加量を、表２に記載のモル比率に変更した以外は同様にして、電解液２０を得た。

[0204] （電解液２１～２３の調製）

上記電解液１７の調製において、例示化合物（１）－２を表２に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、電解液２１～２３を得た。

[0205] 《電極の作製》

（電極１の作製）

厚さ１．５mmで２ｃｍ×４ｃｍのガラス基板上に、ピッチ１４５μｍ、電極幅１３０μｍのＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ、インジウム錫酸化物）膜を真空蒸着法に従って形成して、透明電極（電極１）を得た。

[0206] （電極２の作製）

厚さ１．５mmで２ｃｍ×４ｃｍのガラス基板上に、真空蒸着法を用いて、電極厚み０．１μｍ、ピッチ１４５μｍ、電極間隔１３０μｍのニッケル電極を形成し、得られた電極をさらに置換金メッキ浴に浸漬し、電極表面から深さ０．０５μｍが金で置換された金－ニッケル電極（電極２）を得た。

[0207] （電極３の作製）

上記作製した電極２上に、下記二酸化チタン分散物を乾燥後の平均膜厚が２０μｍになるようにスクリーン印刷し、その後５０℃で３０分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、８５℃の雰囲気中で１時間乾燥させて多孔質白色散乱層を形成した電極３を作製した。

[0208] 〈二酸化チタン分散物の調製〉

水／エタノール混合溶液（１／１）に、クラレポバールＰＶＡ２３５（クラレ社製、ポリビニルアルコール樹脂）を固形分濃度で２質量%になるように添加し、加熱溶解させた後、石原産業社製の二酸化チタンＣＲ－９０を２０質量%となるように超音波分散機で分散させて、二酸化チタン分散物を得た。

[0209] 《表示素子の作製》

（表示素子１の作製）

電極３の周辺部を、平均粒径４０μｍのガラス製球形ビーズを体積分率として１０%含むオレフィン系封止剤で縁取りした後に、電極３と電極１とを、それぞれストライプ状の電極が直交するように貼り合わせ、さらに加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解液１を真空注入し、注入口をエポキシ系の紫外線硬化樹脂にて封止し、表示素子１を作製した。

[0210] （表示素子２～２３の作製）

上記表示素子１の作製において、電解液１をそれぞれ電解液２～２３に変更した以外は同様にして、表示素子２～２３を作製した。

[0211] 《表示素子の評価》

〔反射率安定性の評価〕

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、各表示素子の表示電極側に＋１．５Ｖの電圧を１秒間印加した後、－１．５Ｖの電圧を０．５秒間印加してグレーを表示させたときの波長５５０ｎｍでの反射率をコニカミノルタセンシング社製の分光測色計ＣＭ－３７００ｄで測定した。同様な駆動条件で合計１０回駆動させ、得られた反射率の平均値をR_{ave1}とした。さらに１万回繰返し駆動させた後に同様な方法でR_{ave2}を求めた。$\Delta R_{BK1} = |R_{ave1} - R_{ave2}|$とし、$\Delta R_{BK1}$を繰返し駆動させたときの反射率の安定性の指標とした。

[0212] 〔メモリー性の評価〕

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、各表示素子の表示電極側に＋１．５Ｖの電圧を１．５秒間印加して白表示させた後に、印

加時間を調整しながら－１．５Ｖの電圧を印加し、反射率１０％のグレーを表示させた。次に、グレー表示させた表示素子を５０℃の環境下で放置し、１０分後の反射率を測定し、反射率１０％からの変化量をΔR_{Glay}とし、ΔR_{Glay}をメモリー性の指標とした。この時の反射率はコニカミノルタセンシング社製の分光測色計ＣＭ－３７００ｄで測定した波長５５０ｎｍでの反射率とする。

[0213] 以上により得られた各表示素子の構成及び評価結果を、表２に示す。

[0214]

[表2]

表示素子番号	電解液構成							評価結果		
	電解液番号	有機溶媒	一般式(1)の化合物		一般式(2)の化合物		リチウム塩化合物	ポリエチレングリコール	駆動安定性 ΔR_{BAKI} (%)	メモリー性 ΔR_{Gray} (%)	備考
			種類	含有比率 (mol%)	種類	含有比率 (mol%)					
1	1	DMSO	—	—	—	—	—	—	50	50	比較例
2	2	DMSO	—	—	(2)−20	100	—	—	30	10	比較例
3	3	DMSO	(1)−57	100	—	—	—	—	35	5	比較例
4	4	DMSO	(1)−57	80	(2)−20	20	—	—	22	2	本発明
5	5	DMSO	(1)−30	80	(2)−20	20	—	—	20	2	本発明
6	6	DMSO	(1)−2	80	(2)−20	20	—	—	17	2	本発明
7	7	DMSO	(1)−2	80	(2)−12	20	—	—	14	2	本発明
8	8	DMSO	(1)−2	90	(2)−12	10	—	—	12	2	本発明
9	9	DMSO	(1)−2	95	(2)−12	5	—	—	9	1	本発明
10	10	DMSO	(1)−2	97	(2)−12	3	—	—	11	1	本発明
11	11	DMSO	(1)−2	99	(2)−12	1	—	—	17	1	本発明
12	12	S1−4	(1)−2	90	(2)−12	10	—	—	9	2	本発明
13	13	S1−2	(1)−2	90	(2)−12	10	—	—	11	2	本発明
14	14	S2−3	(1)−2	90	(2)−12	10	—	—	17	2	本発明
15	15	S1−4	(1)−2	90	(2)−12	10	L−1	—	7	2	本発明
16	16	S1−4	(1)−2	90	(2)−12	10	L−2	—	7	2	本発明
17	17	S1−4	(1)−2	90	(2)−12	10	L−2	P−1	5	2	本発明
18	18	S1−4	(1)−2	90	(2)−12	10	L−2	P−2	5	2	本発明
19	19	S1−4	(1)−1	90	(2)−12	10	L−2	P−1	3	2	本発明
20	20	S1−4	(1)−1	95	(2)−12	5	L−2	P−1	1	1	本発明
21	21	S1−4	(1)−18	90	(2)−12	10	L−2	P−1	8	2	本発明
22	22	S1−4	(1)−54	90	(2)−12	10	L−2	P−1	10	2	本発明
23	23	S1−4	(1)−2	90	(2)−19	10	L−2	P−1	10	2	本発明

[0215] 表２に記載の結果より明らかなように、電解質層に本発明に係る一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物を含有した本発明の表示素子は、比較例に対し、メモリー性及び繰返し駆動させたときの反射率の安定性に優れていることが分かる。

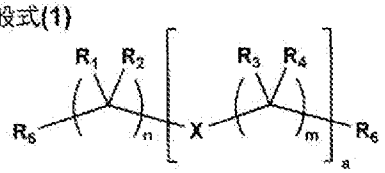
[0216] 更に、電解質層が有機溶媒として一般式（Ｓ１）また一般式（Ｓ２）で表される化合物を含有すること、リチウム塩を用いること、あるいはポリエチレングリコールを含有すること上記効果がより一層発現していることが分かる。特に、リチウム塩及びポリエチレングリコールを含有し、かつ一般式（２）で表される化合物の含有比率が５ｍｏｌ％である表示素子番号２０は、良い効果を示すことが分かる。

請求の範囲

［請求項1］　対向電極間に銀塩化合物を含有した電解質層を有する表示素子において、該電解質層が下記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物を含有していることを特徴とする表示素子。

［化1］

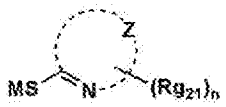
一般式(1)



〔式中、Ｘは硫黄原子または酸素原子を表し、化合物中の少なくとも１つのＸは硫黄原子である。ｎ、ｍは各々１以上、１０以下の整数を、ａは１以上、５０以下の整数を表す。R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6は各々解離性プロトンを有していない置換基を表し、そのうちひとつはカルボニル基を含む。また、それぞれは、同じであっても異なっていても良く、それぞれで連結して環状構造を形成していてもよい。［］内は繰り返し単位を表し、繰り返されている場合、Ｘが表す原子はそれぞれ異なっていても良い。その場合、同様にR_1およびR_2もそれぞれ異なっていても良く、ｍの表す整数も異なっていても良い。〕

［化2］

一般式(2)



〔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は含窒素複素環を構成するのに必要な原子群表す。ｎは０～５の整数

を表し、Rg_{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Rg_{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。〕

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物におけるR_5、R_6が、各々カルボニル基を有してい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] 前記一般式（１）で表される化合物におけるｎ及びｍが、各々２または３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] 前記一般式（１）で表される化合物におけるａが、２または３であ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。

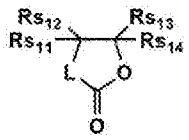
[請求項5] 前記一般式（２）で表される化合物におけるＺが形成する含窒素複素環が、トリアゾール環であることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の表示素子。

[請求項6] 前記電解質層における前記一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物の総含有量を１００ｍｏｌ％としたとき、前記一般式（２）で表される化合物の含有比率が１ｍｏｌ％以上、５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする請求項１から５のいずれか１項に記載の表示素子。

[請求項7] 前記電解質層を構成する溶媒が、下記一般式（Ｓ１）で表される化合物または一般式（Ｓ２）で表される化合物であることを特徴とする請求項１から６のいずれか１項に記載の表示素子。

[化3]

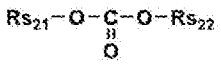
一般式(S1)



〔式中、Ｌは酸素原子またはアルキレン基を表し、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す。〕

[化4]

一般式(S2)



〔式中、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。〕

[請求項8] 前記電解質層が、リチウム塩を含有していることを特徴とする請求項１から７のいずれか１項に記載の表示素子。

[請求項9] 前記電解質層が、ポリエチレングリコールを含有していることを特徴とする請求項１から８のいずれか１項に記載の表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/17(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02F1/17, G02F1/19

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-224717 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims 1, 8; paragraphs [0105] to [0122]; table 1 (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 July, 2010 (26.07.10)	Date of mailing of the international search report 03 August, 2010 (03.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６０５１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/17(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/17, G02F1/19

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-224717 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.09.25, 請求項１，８、段落【０１０５】－【０１２２】、【表１】 (ファミリーなし)	1-9

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０７．２０１０	０３．０８．２０１０

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