

明 細 書

表示素子

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及び低価格化に伴い、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して、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る、これらの行為は人間にとって優しい手段とは言い難く、一般に発光型のディスプレイ方式の問題点として、フリッカーで目が疲労する、持ち運びが不便、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(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のが現状である。

[0005] 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40%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造方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、必要とする電圧が高いことと、メモリー性を向上させるためには複雑な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、電気泳動性粒子の凝集による耐久性劣化に懸念がある。また、エレクトロクロミック表示素子は、3V以下の低電圧で駆動は可能であるが

、黒色またはカラー色(例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、グリーン、レッド等の各色)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形成が必要などの懸念点がある。

[0006] これら上述の各方式の欠点を解消する表示方式の一つとして、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。このED方式は、3V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。)

[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、近年のユーザーニーズを満足するには白表示時の反射率と表示速度が不十分であることが判明し、例えば、白表示時の反射率の制御技術として、電解質液への二酸化チタンの添加が挙げられるが、二酸化チタンの添加量を増やすと、二酸化チタンの凝集に起因する望ましくない表示ムラが発生することが分かった。また、電解質にブチラール系の樹脂を添加して、電解質を固体化する技術は、二酸化チタンの凝集は改善されるものの、表示速度が著しく低下することが知られている(例えば、特許文献4、非特許文献1参照。)。また、別の課題として、液状の電解質を用いた表示素子は、実際に想定される様々な使用環境下において、液漏れの発生や表示特性での変動が長期間にわたる使用で大きくなっていく等の問題があることが判明した。液漏れや表示特性の長期間にわたり保存した際の変動の課題に対しては、電解質にエチレンオキド系の樹脂や分子量1000以下のゲル化剤を添加し、電解質をゲル化する技術が検討されている(例えば、特許文献5～7参照。)

[0008] しかしながら、上記特許文献5～7に開示されている技術を詳細に検討した結果、エチレンオキド系の樹脂や分子量1000以下のゲル化剤は、二酸化チタンの保持能力が不十分なため、繰返し使用で二酸化チタンの凝集による表示ムラが発生し、かつエチレンオキド系の樹脂や分子量1000以下のゲル化剤を電解質に添加すると、表示速度が大幅に低下することが判明した。

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:特開2003-241227号公報

特許文献4:特許第3623050号公報

特許文献5:特開昭57-143356号公報

特許文献6:特開2004-309946号公報

特許文献7:特開平11-185836号公報

非特許文献1:N. Kobayashi, M. Nishimura and H. Ohtomo, Polymer Electrolyte with Large Temperature-Dependent Conductivity for Novel Electrochromic Imaging, Electrochim. Acta, 50, 3886-3890(2005)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 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、低電圧で駆動が可能で、表示コントラストや白表示反射率が高い表示素子であって、表示速度が速く、かつ長期間にわたって表示ムラが少ない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

- [0010] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。
- [0011] 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駆動操作を行う表示素子において、電解質層がブチラール樹脂、平均一次粒径が200nm以上、1000nm以下の範囲にある着色材料及び沸点が120℃以上、300℃以下の範囲にある有機溶媒を含有し、該有機溶媒と該ブチラール樹脂との質量比が10:1以上、10:5以下の範囲であることを特徴とする表示素子。
- [0012] 2. 前記有機溶媒と前記ブチラール樹脂との質量比が、10:1以上、10:3以下の範囲であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。
- [0013] 3. 前記ブチラール樹脂は、平均重合度が300以上、1000以下であることを特徴とする前記1または2に記載の表示素子。
- [0014] 4. 前記ブチラール樹脂は、平均重合度が400以上、800以下であることを特徴とする前記1または2に記載の表示素子。

[0015] 5. 前記ブチラール樹脂における下記(A)で表されるPVA基の数が、該PVA基、下記(B)で表されるPVAc基及び下記(C)で表されるPVB基の総数の15%以上、25%以下であることを特徴とする前記1乃至4のいずれか1項に記載の表示素子。

[0016] [化1]

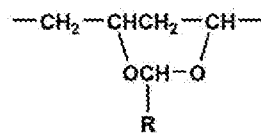
(A) PVA基



(B) PVAc基



(C) PVB基



[0017] [式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を表す。]

6. 前記有機溶媒は、沸点が200°C以上、300°C以下であることを特徴とする前記1乃至5のいずれか1項に記載の表示素子。

[0018] 7. 前記有機溶媒は、誘電率が30以上、80以下であることを特徴とする前記1乃至6のいずれか1項に記載の表示素子。

[0019] 8. 前記有機溶媒は、環状カルボン酸エステル系化合物であることを特徴とする前記1乃至7のいずれか1項に記載の表示素子。

[0020] 9. 前記着色材料が、二酸化チタンであることを特徴とする前記1乃至8のいずれか1項に記載の表示素子。

[0021] 10. 前記二酸化チタンが、 SiO_2 、 Al_2O_3 または有機物で表面処理されていることを特徴とする前記9に記載の表示素子。

[0022] 11. 前記電解質層は、前記有機溶媒と前記着色材料との質量比が10:1以上、10:10以下の範囲であることを特徴とする前記1乃至10のいずれか1項に記載の表示

素子。

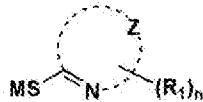
[0023] 12. 前記電解質層は、前記有機溶媒と前記着色材料との質量比が10:2以上、10:8以下の範囲であることを特徴とする前記1乃至10のいずれか1項に記載の表示素子。

[0024] 13. 前記電解質層は、メルカプト系化合物またはチオエーテル系化合物を含有していることを特徴とする前記1乃至12のいずれか1項に記載の表示素子。

[0025] 14. 前記メルカプト系化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする前記13に記載の表示素子。

[0026] [化2]

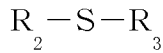
一般式(1)



[0027] [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し、Zは含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₁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R₁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。]

15. 前記チオエーテル系化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする前記13に記載の表示素子。

[0028] 一般式(2)



[式中、 R_2 、 R_3 は各々アルキル基、アリール基または複素環基を表し、それぞれ同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して環を形成してもよい。]

16. 前記電解質層が、スクリーン印刷で形成されていることを特徴とする前記1乃至15のいずれか1項に記載の表示素子。

[0029] 17. 前記電解質層が、ディスペンサで滴下して形成されていることを特徴とする前記1乃至15のいずれか1項に記載の表示素子。

[0030] 18. 前記電解質層が、インクジェット方式で形成されていることを特徴とする前記1乃至15のいずれか1項に記載の表示素子。

[0031] 19. 前記対向電極の少なくとも一方の電極が、プラスチック基板上に構成されていることを特徴とする前記1乃至18のいずれか1項に記載の表示素子。

[0032] 20. 前記電解質層が、前記有機溶媒に前記ブチラール樹脂を溶解した後に、前記着色材料を添加して形成されていることを特徴とする前記1乃至19のいずれか1項に記載の表示素子。

発明の効果

[0033] 本発明により、簡便な部材構成で、低電圧で駆動が可能で、表示コントラスト及び白表示反射率が高い表示素子であって、表示速度が速く、かつ長期間に渡って表示ムラが少ない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最良の形態

[0034] 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。

[0035] 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において、電解質層がブチラール樹脂、平均一次粒径が200nm以上、1000nm以下の範囲にある着色材料及び沸点が120°C以上、300°C以下の範囲にある有機溶媒を含有し、該有機溶媒と該ブチラール樹脂との質量比が10:1以上、10:5以下の範囲であることを特徴とする表示素子により、簡便な部材で構成され、低電圧での駆動が可能で、表示コントラスト及び白表示反射率が高く、表示速度が速く、かつ長期間に渡って表示ムラが少ない表示素

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。

[0036] 以下、本発明の詳細について説明する。

[0037] 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。

[0038] 《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。

[0039] 《表示素子の基本構成》

本発明の表示素子において、ED表示部には、対向する1対の対向電極が設けられている。ED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には銀電極等の金属電極が設けられている。電極1と電極2との間には銀または銀を化学構造中に含む化合物を有する電解質層が担持されており、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、電極1と電極2上で銀の酸化還元反応が行なわれ、還元状態の黒い銀画像と、酸化状態の透明な銀の状態を可逆的に切り替えることができる。

[0040] 《電解質層》

本発明に係る対向電極間に形成する電解質層は、ブチラール樹脂、平均一次粒径が200～1000nmの範囲にある着色材料及び有機溶媒を含有し、有機溶媒とブチラール樹脂との質量比が10:1～10:5の範囲であることを特徴とする。すなわち、本発明に係る電解質は、ブチラール樹脂と有機溶媒、好ましくは沸点が200℃以上、300℃以下である非揮発性の有機溶媒が存在した状態で形成され、固形状態あるいは低粘度の液体状態ではなく、適度な粘度を有するゲル状電解質である。

[0041] 電解質は、通常、液体電解質とポリマー電解質とに分類される。ポリマー電解質は、さらに、実質的に固体化合物からなる固体電解質と高分子化合物と液体電解質からなるゲル状電解質に分類される。また、流動性の観点からは、固体電解質は実質

的に流動性がなく、一方、ゲル電解質は液体電解質と固体電解質の中間の流動性を有している。

[0042] 従って、本発明でいうゲル状電解質とは、室温環境下で高粘性を備え、かつ流動性を有する液状電解質をいい、例えば、25°Cにおける粘度が、100mPa・s以上、1000mPa・s以下の電解質液をいう。なお、本発明でいうゲル状電解質は、温度によるゾルゲル変化を生じる特性を必ずしも備えている必要はない。

[0043] 以下、本発明に係る電解質層の各構成要素について、更に説明する。

[0044] (着色材料)

本発明に係る着色材料とは、電解質層に添加することで表示色を調整できる材料であり、好ましくは無機系材料、より好ましくは金属酸化物である。金属酸化物としては、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、ガラス等を挙げることができる。

[0045] また、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。

[0046] 本発明では、上記着色材料の中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛が好ましく用いられ、特に、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、二酸化チタンを用いることがより好ましい。また、二酸化チタンは、無機酸化物(Al_2O_3 または SiO_2)で表面処理した二酸化チタンであることが好ましい。

[0047] 本発明に係る着色材料は、本発明に係る電解質層を構成する有機溶媒とブチラール樹脂との混合物に添加し、超音波分散機やビーズミル等の湿式微粉碎分散機を用いて電解質中に分散物として分散させて使用することができる。

[0048] 本発明においては、有機溶媒と着色材料との質量比が10:1~10:10の範囲であることが好ましく、より好ましくは10:2~10:8である。

[0049] 本発明に係る着色材料は、有機溶媒にブチラール樹脂を溶解した後に着色材料

を添加することが好ましい。

[0050] (ブチラール樹脂)

本発明に係る電解質層においては、ゲル状態を得る観点から、樹脂材料としてブチラール樹脂を用いることを特徴とする。

[0051] 本発明に適用可能なブチラール樹脂としては、特に制限はないが、本発明の目的効果をより発揮できる観点から、前記(A)で表されるPVA基の数が、1)該PVA基、2)前記(B)で表されるPVAc基及び3)前記(C)で表されるPVB基の総数の15%以上、25%以下であるブチラール樹脂を適用することが好ましい。

[0052] 本発明に係るブチラール樹脂としては、平均重合度が300以上、1000以下の範囲にあるブチラール樹脂であることが好ましく、より好ましくは平均重合度が400以上、800以下のブチラール樹脂である。

[0053] 本発明に係るブチラール樹脂は、有機溶媒に添加した後、加熱溶解して用いることができ、有機溶媒とブチラール樹脂との質量比は10:1~10:5の範囲にあることを特徴とするが、より好ましい範囲は10:1~10:3である。

[0054] 本発明に係る電解質層に適用可能なブチラール樹脂の具体例としては、例えば、電気化学工業株式会社製の#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-2、#5000-A、#5000-D、#6000-C、#6000-AS、#6000-CS、積水化学工業株式会社製のエスレックシリーズ等が挙げられる。

[0055] (有機溶媒)

本発明に係る電解質層で適用可能な有機溶媒としては、電解質層を形成した後、揮発を起こさず電解質層に留まることができる沸点が120°C以上、300°C以下の範囲にある有機溶媒であれば特に制限はなく、例えば、プロピレンカーボネート、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、 γ -ブチラクトン、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等を挙げることができる。

[0056] 上記有機溶媒の中でも、沸点が200°C以上、300°C以下の有機溶媒、あるいは誘電率が30以上、80以下の有機溶媒が好ましい。例えば、プロピレンカーボネート、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、 γ -ブチラクトン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、N-メチルプロピオンアミド、N,Nジメチルホルムアミド、アセチルアセトンが挙げられる。

[0057] 本発明で用いることのできるその他の溶媒として、J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", 4th ed., John Wiley & Sons(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。

[0058] (メルカプト系化合物、チオエーテル系化合物)

本発明に係る電解質層は、上記説明した着色材料、ブチラール樹脂、有機溶媒と共に、メルカプト系化合物またはチオエーテル系化合物を含有することが好ましく、更には、メルカプト系化合物が、前記一般式(1)で表される化合物であること、あるいはチオエーテル系化合物が、前記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0059] 本発明に係る前記一般式(1)で表されるメルカプト系化合物について説明する。

[0060] 前記一般式(1)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は含窒素複素環を表す。nは0~5の整数を表し、R₁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、アリーロキシ基、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

アモイル基、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、アリーロキシカルボニル基、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_1 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。

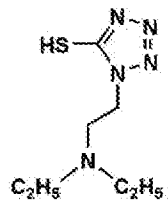
- [0061] 一般式(1)のMで表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag等が挙げられ、4級アンモニウムとしては、例えば、 NH_4 、 $N(CH_3)_4$ 、 $N(C_2H_5)_4$ 、 $N(CH_3)_3C_3H_{12}$ 、 $N(CH_3)_3C_3H_{16}$ 、 $N(CH_3)_3CH_2CH_2CH_3$ 等が挙げられる。
- [0062] 一般式(1)のZで表される含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、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。
- [0063] 一般式(1)の R_1 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、アリーロキシ基としては、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、モルホル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、モルホル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。

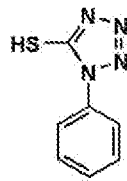
[0064] 次に、一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されているわけではない。

[0065] [化3]

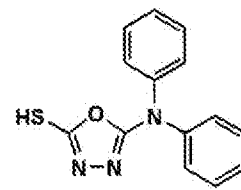
1-1



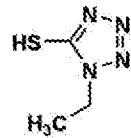
1-2



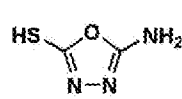
1-3



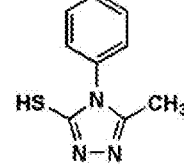
1-4



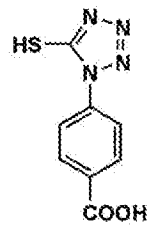
1-5



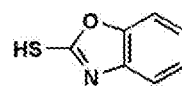
1-6



1-7

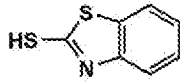


1-8

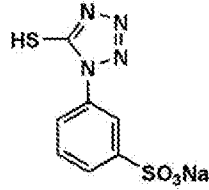


[0066] [化4]

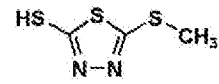
1-9



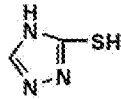
1-10



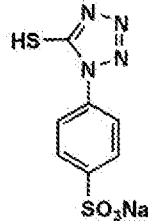
1-11



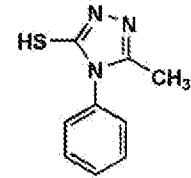
1-12



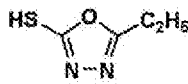
1-13



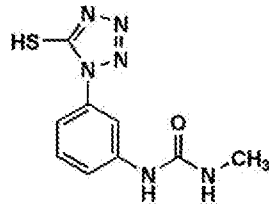
1-14



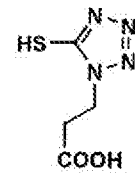
1-15



1-16



1-17



[0067] 次に、前記一般式(2)で表されるチオエーテル系化合物について説明する。

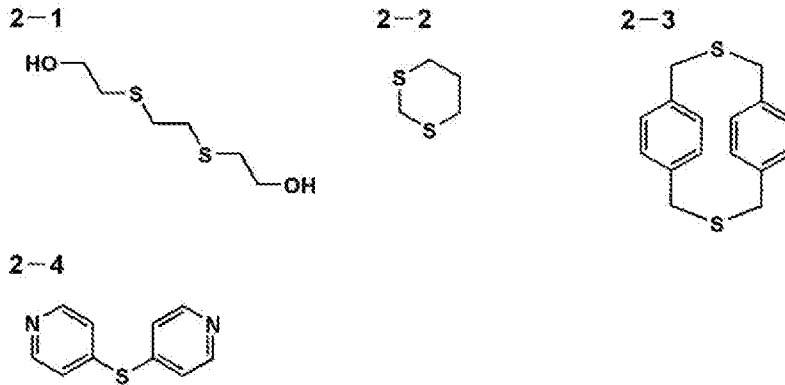
[0068] 前記一般式(2)において、 R_2 、 R_3 は各々アルキル基、アリール基または複素環基を表し、それぞれ同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して環を形成してもよい。

[0069] 前記一般式(2)の R_2 、 R_3 で表される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、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、オキサゾール環、イミダゾール環、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、ベンズイミダゾール環、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。

[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、本発明はこれらの化合物に限定されているわけではない。

[0071] [化5]



[0072] 本発明に係るメルカプト系化合物またはチオエーテル系化合物は、1種のみで用いても複数種を併用して用いてもよく、電解質層のAgイオンのモル数に対するメルカプト系化合物及びチオエーテル系化合物の合計のモル数が0.2~2の範囲にあることが好ましい。

[0073] (ハロゲンイオン、銀イオン濃度比)

本発明の表示素子においては、電解質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。

[0074] 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 $[I] < [Br] < [Cl] < [F]$ であることが好ましい。

[0075] (電解質—銀塩)

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、メルカプト類との銀塩、イミダ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原子、カルボン酸、銀との配位性を有する窒素原子等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。

[0076] 本発明に係る電解質に含まれる銀イオン濃度は、 $0.2 \text{モル/kg} \leq [Ag] \leq 2.0 \text{モル/kg}$ が好ましい。銀イオン濃度が 0.2モル/kg 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/kg 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。

[0077] (電解質材料)

本発明の表示素子において、ゲル状の電解質層中に下記の各化合物を、必要に応じて含むことができる。例えば、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[0062]～[0081]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/ヒ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。

[0078] (電解質添加の増粘剤)

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、本発明に係るブチラール樹脂の他に、電解質層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、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(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、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、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。

[0079] (電解質層の形成)

本発明に係る電解質層は、スクリーン印刷法で形成する方法、ディスペンサで滴下して形成する方法及びインクジェット方式で形成する方法から選ばれる少なくとも1つの方法で形成することが好ましい。

[0080] スクリーン印刷法とは、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、スクリーン上に電解質液を付与して形成する方法であり、ディスペンサで滴下して形成する方法は、ノズル孔径が0.1mm~1mmのノズルを有するディスペンサを用い、ディスペンサに電解質液を充填し、所定の位置をリブ(隔壁)からなるセルを形成し、そのセルに電解質液を充填する方法であり、インクジェット方式は、圧電方式等のインクジェット記録ヘッドより、電解質液をインク液滴として付与する方法である。

[0081] 《その他の構成要素》

本発明の表示素子においては、上記説明した構成要素の他、必要に応じて種々の構成層を設けることができる。

[0082] (金属酸化物を含む多孔質電極)

本発明の表示素子においては、金属酸化物を含む多孔質電極を用いることもできる。

[0083] 本発明の表示素子で、該対向電極のうち、画像観察側でない面の電極面を、金属酸化物を含む多孔質電極により保護することで、画像観察側でない面での銀または銀を化学構造中に含む化合物の酸化還元反応が、該金属酸化物を含む多孔質電極上または多孔質電極中で行なわれことを見出したことにより、画像観察側でない電

極の種類選択肢の拡大及び耐久性を向上させることができる。

- [0084] 本発明に係る多孔質電極を構成する金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化スズ、Snドープ酸化インジウム(ITO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛等、またはこれらの混合物が挙げられる。
- [0085] 多孔質電極は、上記金属酸化物の複数個の微粒子を結着または接触させることにより形成される。金属酸化物微粒子の平均粒子径は5nm~10 μ mが好ましく、より好ましくは20nm~1 μ mである。また、金属酸化物微粒子の比表面積は、簡易BET法で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、金属酸化物微粒子の形状は、不定形、針状、球形など任意の形状のものが用いられる。
- [0086] 金属酸化物微粒子の形成または結着法としては、公知のゾルゲル法や焼結法を採用することができ、例えば、1)Journal of the Ceramic Society of Japan, 102, 2, p200(1994)、2)窯業協会誌90, 4, p157、3)J. of Non-Cryst. Solids, 82, 400(1986)等に記載の方法が挙げられる。また、気相法により作製した酸化チタンデンドリマー粒子を溶液上に分散して基体上に塗布し、120~150°C程度の温度で乾燥して溶媒を除去して多孔質電極を得る方法を用いることもできる。金属酸化物微粒子は結着させた状態が好ましく、連続加重式表面性測定機(例えば、スクラッチ試験器)で0.1g以上、好ましくは1g以上の耐性を有する状態が好ましい。
- [0087] 本発明でいう多孔質とは、多孔質電極を配置し、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、イオン種が多孔質電極内を移動可能な貫通状態を言う。
- [0088] (電子絶縁層)
本発明の表示素子においては、電気絶縁層を設けることができる。
- [0089] 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

多孔質体、等が挙げられる。

[0090] 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、バインダ等に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(溶剤に可溶性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、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。具体的には、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。

[0091] (その他の添加剤)

本発明の表示素子の構成層には、保護層、フィルター層、ハレーション防止層、クロスオーバー光カット層、バックング層等の補助層を挙げることができ、これらの補助層中には、各種の化学増感剤、貴金属増感剤、感光色素、強色増感剤、カップラー、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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 添加剤 RD17643 RD18716 RD308119

	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				
マット剤	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)

本発明の表示素子における対向電極間の構成層について、更に説明する。

- [0095] 本発明の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。

- [0096] (基板)

本発明の表示素子においては、対向電極の少なくとも一方の電極が、プラスチック

基板上に構成されていることが好ましい。

[0097] 本発明で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。RDN_{o.} 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T_g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、RDN_{o.} 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。

[0098] (電極)

本発明の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、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、インクジェツ

ト法、スピコート法、CVD法等の既存の方法を用いることができる。

[0099] また、本発明の表示素子は、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)、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。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。

[0100] (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。

[0101] 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。

[0102] 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 $1 \sim 40\%$ であれば、表示素子として実用上十分な強度が得られる。

[0103] 一对の基板間には、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。

[0104] (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、ポリビニールエーテル樹脂、ポリビニールケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニールピロリドン樹脂、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。

[0105] 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、一对の基板を、電極形成面を対向させて重ね合わせ、空セルを形成する。重ね合わせた一对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、基板を貼り合わせの際に、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。

[0106] 《表示素子の駆動方法》

本発明の表示素子においては、析出過電圧以上の電圧を印加することで黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧を印加することで黒化銀の析出を継続させる駆動操作を行うことが好ましい。この駆動操作を行うことにより、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えると推定される。

[0107] 本発明の表示素子の駆動操作は、単純マトリクス駆動であっても、アクティブマトリクス駆動であってもよい。本発明でいう単純マトリクス駆動とは、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。

[0108] 《商品適用》

本発明の表示素子は、電子書籍分野、IDカード関連分野、公共関連分野、交通関連分野、放送関連分野、決済関連分野、流通物流関連分野等の用いることができる。具体的には、ドア用のキー、学生証、社員証、各種会員カード、コンビニストア用カード、デパート用カード、自動販売機用カード、ガソリンステーション用カード、地

下鉄や鉄道用のカード、バスカード、キャッシュカード、クレジットカード、ハイウェーカード、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

[0109] 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。

[0110] 実施例1

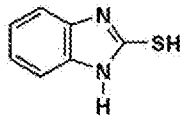
《電解質液の調製》

(電解質液1の調製)

ジメチルスルホキシドの2.5g中に、トシル酸銀の75mgと下記化合物1の150mgを加えて完全に溶解させた後、石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)の125mgを添加して、超音波分散機で二酸化チタンを分散して、電解質液1を得た。

[0111] [化6]

化合物1



[0112] (電解質液2の調製)

上記電解質液1の調製において、二酸化チタンの添加量を125mgから500mgに変更した以外は同様にして、電解質液2を得た。

[0113] (電解質液3の調製)

ジメチルスルホキシドの2.5g中に、ブチラール樹脂1(平均重合度1200、PVA基比率10%のブチラール樹脂)を125mgとトシル酸銀を75mgと、前記化合物1を150mg加えて完全に溶解させた後、石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)を500mg添加し、超音波分散機で二酸化チタンを分散して、電解質液3を得た。

[0114] (電解質液4の調製)

上記電解質液3の調製において、ブチラール樹脂1の添加量を125mgから1500mgに変更した以外は同様にして、電解質液4を得た。

[0115] (電解質液5の調製)

ジメチルスルホキシドの2.5g中に、化合物2(平均分子量20万のポリエチレンオキシド)を375mgとトシル酸銀を75mgと、前記化合物1を150mg加えて完全に溶解させた後、石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)を500mg添加し、超音波分散機で二酸化チタンを分散して、電解質液5を得た。

[0116] (電解質液6の調製)

上記電解質液5の調製において、ジメチルスルホキシドを同量のクロロホルムに変更し、化合物2をブチラール樹脂1(平均重合度1200、PVA基比率10%のブチラール樹脂)に変更し、更に石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)の添加量を1000mgに変更した以外は同様にして、電解質液6を得た。

[0117] (電解質液7の調製)

上記電解質液5の調製において、化合物2をブチラール樹脂2(平均重合度200、PVA基比率10%のブチラール樹脂)に変更し、更に石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)の添加量を1000mgに変更した以外は同様にして、電解質液7を得た。

[0118] (電解質液8の調製)

上記電解質液7の調製において、ブチラール樹脂2をブチラール樹脂1(平均重合度1200、PVA基比率10%のブチラール樹脂)に変更した以外は同様にして、電解質液8を得た。

[0119] (電解質液9の調製)

上記電解質液7の調製において、ブチラール樹脂2をブチラール樹脂3(平均重合度600、PVA基比率10%のブチラール樹脂)に変更した以外は同様にして、電解質液9を得た。

[0120] (電解質液10の調製)

上記電解質液7の調製において、ブチラール樹脂2をブチラール樹脂4(電気化学工業社製、#3000-1)に変更し、更に石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)の添加量を1250mgに変更した

た以外は同様にして、電解質液10を得た。

[0121] (電解質液11の調製)

上記電解質液7の調製において、ブチラール樹脂2をブチラール樹脂5(平均重合度600、PVA基比率25%のブチラール樹脂)に変更し、かつ添加量を250mgに変更した以外は同様にして、電解質液11を得た。

[0122] (電解質液12の調製)

上記電解質液11の調製において、ジメチルスルホキシドを同量のジメチルホルムアミドに変更し、ブチラール樹脂5をブチラール樹脂4に変更した以外は同様にして、電解質液12を得た。

[0123] (電解質液13の調製)

上記電解質液10の調製において、ジメチルスルホキシドを同量の炭酸プロピレンに変更した以外は同様にして、電解質液13を得た。

[0124] (電解質液14の調製)

γ -ブチロラク톤の2.5g中に、ブチラール樹脂4(電気化学工業社製、#3000-1)を500mgとトシル酸銀75mgと、前記化合物1を150mg加えて完全に溶解させた後、石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)を1500mg添加し、超音波分散機で二酸化チタンを分散して、電解質液14を得た。

[0125] (電解質液15の調製)

上記電解質液14の調製において、化合物1を例示化合物1-12に変更した以外は同様にして、電解質液15を得た。

[0126] (電解質液16の調製)

上記電解質液14の調製において、化合物1を例示化合物2-1に変更した以外は同様にして、電解質液16を得た。

[0127] (電解質液17の調製)

炭酸プロピレンの2.5g中に、石原産業社製の二酸化チタン(CR-90)を1250mg添加し、超音波分散機で二酸化チタンを分散後、ブチラール樹脂4を375mgとトシル酸銀を75mgと、前記化合物1を150mg加えて完全に溶解させた後、電解質液17を得た。

[0128] なお、表1に略称で記載の有機溶媒の詳細は、以下の通りである。

[0129] DMSO:ジメチルスルホキシド

CF:クロロホルム

DMF:ジメチルホルムアミド

PC:炭酸プロピレン

γ -BL: γ -ブチロラクトン

《電極の作製》

(電極1の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板の上に、ピッチ145 μ m、電極幅130 μ mのITO膜を公知の方法に従って形成して、透明電極(電極1)を得た。

[0130] (電極2の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板の上に、公知の方法を用いて、電極厚み0.8 μ m、ピッチ145 μ m、電極間隔130 μ mの銀-パラジウム電極(電極2)を形成して、電極2を得た。

[0131] 《表示素子の作製》

(表示素子1の作製)

電極2上に、上記調製した電解質液1をブレード塗布法で塗布し、100 μ mの電解質層を形成し、電解質層の周辺をエポキシ系の紫外線硬化樹脂を塗布した後、電極1を貼り合わせ、表示素子1を作製した。

[0132] (表示素子2~17の作製)

上記表示素子1の作製において、電解質液1をそれぞれ電解質液2~17に変更した以外は同様にして、表示素子2~17を作製した。

[0133] [表1]

表示素子 番号	電解質層の構成要素											備考	
	電解質液 番号		有機溶媒		高分子化合物			着色材料(CR90)		銀塩溶剤			
	種類	沸点 (°C)	誘電率	種類	添加量 (*1)	重合度	PVA基比率 (%)	添加量 (*2)	種類	添加量 (*2)			
1	DMSO	189	47	-	-	-	-	-	5	化合物1	5	化合物1	比較例
2	DMSO	189	47	-	-	-	-	-	20	化合物1	20	化合物1	比較例
3	DMSO	189	47	ブチラール樹脂1	5	1200	10	20	20	化合物1	20	化合物1	比較例
4	DMSO	189	47	ブチラール樹脂1	60	1200	10	20	20	化合物1	20	化合物1	比較例
5	DMSO	189	47	化合物2	15	-	-	20	20	化合物1	20	化合物1	比較例
6	CF	61	4.8	ブチラール樹脂1	15	1200	10	40	40	化合物1	40	化合物1	比較例
7	DMSO	189	47	ブチラール樹脂2	15	200	10	40	40	化合物1	40	化合物1	本発明
8	DMSO	189	47	ブチラール樹脂1	15	1200	10	40	40	化合物1	40	化合物1	本発明
9	DMSO	189	47	ブチラール樹脂3	15	600	10	40	40	化合物1	40	化合物1	本発明
10	DMSO	189	47	ブチラール樹脂4	15	600	18	50	50	化合物1	50	化合物1	本発明
11	DMSO	189	47	ブチラール樹脂5	10	600	25	40	40	化合物1	40	化合物1	本発明
12	DMF	153	38	ブチラール樹脂4	10	600	18	40	40	化合物1	40	化合物1	本発明
13	PC	242	60	ブチラール樹脂4	15	600	18	50	50	化合物1	50	化合物1	本発明
14	γ-BL	204	40	ブチラール樹脂4	20	600	18	60	60	化合物1	60	化合物1	本発明
15	γ-BL	204	40	ブチラール樹脂4	20	600	18	60	60	化合物1-12	60	化合物1-12	本発明
16	γ-BL	204	40	ブチラール樹脂4	20	600	18	60	60	化合物2-1	60	化合物2-1	本発明
17	PC	242	60	ブチラール樹脂4	15	600	18	50	50	化合物1	50	化合物1	本発明

*1：有機溶媒に対する質量比率(%) *2：有機溶媒に対する質量比率(%)

[0134] 《表示素子の評価》

(白表示時の反射率の評価)

上記で作製した各表示素子に1.5Vの電圧を3秒間印加して白色を表示させ、55

0nm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。測定した反射率を R_w とし、 R_w を白表示時の反射率の指標とした。

[0135] (表示速度の評価)

上記で作製した各表示素子に1.5Vの電圧を3秒間印加して白色を表示させた後に、-1.5Vの電圧を0.5秒間印加させてグレーを表示させ、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。測定した反射率を R_{Gray} とし、 R_{Gray} を表示速度の指標とした。ここでは、 R_{Gray} が低いほど表示速度が高いとする。

[0136] (表示ムラ耐性の評価)

上記で作製した各表示素子を25°Cの環境下で20日間保存した後、1.5Vの電圧を3秒間印加して白色を表示させた後に、-1.5Vの電圧を0.5秒間印加させてグレーを表示させ、表示素子における任意の5箇所について、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、反射率の最大値と最小値の差を算出した。算出した反射率の差を ΔR_{Gray} とし、 R_{Gray} を表示速度の指標とした。ここでは、 ΔR_{Gray} が小さいほど表示ムラ耐性に優れていることを表す。

[0137] 以上により得られた結果を、表2に示す。

[0138] [表2]

表示素子番号	各評価結果			備考
	表示速度 R _{Glay} (%)	反射率 R _w (%)	表示ムラ耐性 (20日後) Δ R _{Glay} (%)	
1	12	31	15	比較例
2	13	42	30	比較例
3	15	42	38	比較例
4	ブチラール樹脂が溶解せず			比較例
5	20	41	23	比較例
6	48	52	7	比較例
7	8	53	11	本発明
8	11	52	8	本発明
9	8	53	7	本発明
10	5	59	5	本発明
11	11	53	7	本発明
12	11	52	11	本発明
13	5	54	3	本発明
14	5	61	3	本発明
15	2	63	1	本発明
16	2	62	2	本発明
17	10	52	10	本発明

[0139] 表2に記載の結果より明らかなように、二酸化チタンの添加量を増量することで反射率が高まるが、本発明に係るブチラール樹脂を用いない場合は、表示素子を長期間にわたり保存後の表示ムラが大きいことが分かる。

[0140] これに対し、本発明で規定する構成からなる電解質層を有する表示素子は、比較例に対し、白表示時の反射率、表示速度及び表示ムラ耐性に優れていることが分かる。

[0141] 本発明の表示素子の中でも、用いたブチラール樹脂が、平均重合度が400～800の範囲にあり、かつPVA基の比率が15～25%の範囲にあるブチラール樹脂 # 3000-1を用いた場合には、表示速度の向上度と表示ムラの抑制効果が大きいことが分かる。

[0142] また、沸点が200℃～300℃の範囲にあり、かつ誘電率が30～80の範囲にある有機溶媒である炭酸プロピレンやγブチロラクトンを用いた場合は、表示ムラの抑制効

果がさらに高くなることが分かる。

[0143] 更に、一般式(1)で表される化合物1-12や一般式(2)で表される化合物2-1を用いた表示素子は、表示速度の向上度が一段高いことが分かる。

[0144] また、有機溶媒にブチラール樹脂を溶解した後に二酸化チタンを添加して得られた電解質液から形成された電解質層を有する表示素子の方が、有機溶媒に二酸化チタンを添加した後にブチラール樹脂を溶解して得られた電解質液から形成された電解質層を有する表示素子よりも、表示速度の向上度と表示ムラの抑制効果が大きいことが分かる。

[0145] 実施例2

《表示素子の作製》

〔表示素子18の作製〕

実施例1に記載の表示素子15の作製において、電極2に代えて200dpiのTFT(薄層トランジスタ)を用いて、次いで、TFT上にスクリーン印刷法でTFTの画素電極単位の電解質液16をパターンニングして電解質層を形成し、表示素子18を作製した。

[0146] 〔表示素子19の作製〕

実施例1に記載の表示素子15の作製において、電極2に代えて200dpiのTFT(薄層トランジスタ)を用いて、次いで、TFT上にディスペンサでTFTの画素電極単位の電解質液16を滴下して電解質層を形成し、表示素子19を作製した。

[0147] 〔表示素子20の作製〕

実施例1に記載の表示素子15の作製において、電極2に代えて、200dpiのTFT(薄層トランジスタ)を用いて、次いで、TFT上にインクジェット法でTFTの画素電極単位の電解質液16を吐出して電解質層を形成し、表示素子20を作製した。

[0148] 《表示素子の評価》

上記作製した表示素子18~20について、実施例1に記載の方法と同様にして、白表示時の反射率、表示速度及び表示ムラ耐性の評価を行った結果、実施例1に記載の比較例に対し、反射率が高く、表示速度が向上し、表示ムラが少なく、さらには鮮鋭性が高い表示素子であることが確認された。

[0149] 以上の効果は、プラスチック基板の電極を用いた場合でも十分に効果があることも

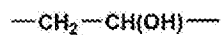
確認された。

請求の範囲

- [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駆動操作を行う表示素子において、電解質層がブチラール樹脂、平均一次粒径が200nm以上、1000nm以下の範囲にある着色材料及び沸点が120°C以上、300°C以下の範囲にある有機溶媒を含有し、該有機溶媒と該ブチラール樹脂との質量比が10:1以上、10:5以下の範囲であることを特徴とする表示素子。
- [2] 前記有機溶媒と前記ブチラール樹脂との質量比が、10:1以上、10:3以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の表示素子。
- [3] 前記ブチラール樹脂は、平均重合度が300以上、1000以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の表示素子。
- [4] 前記ブチラール樹脂は、平均重合度が400以上、800以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の表示素子。
- [5] 前記ブチラール樹脂における下記(A)で表されるPVA基の数が、該PVA基、下記(B)で表されるPVAc基及び下記(C)で表されるPVB基の総数の15%以上、25%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の表示素子。

[化1]

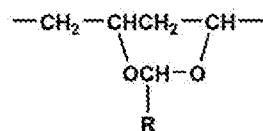
(A) PVA基



(B) PVAc基



(C) PVB基



[式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を表す。]

- [6] 前記有機溶媒は、沸点が200℃以上、300℃以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [7] 前記有機溶媒は、誘電率が30以上、80以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [8] 前記有機溶媒は、環状カルボン酸エステル系化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [9] 前記着色材料が、二酸化チタンであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [10] 前記二酸化チタンが、 SiO_2 、 Al_2O_3 または有機物で表面処理されていることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の表示素子。
- [11] 前記電解質層は、前記有機溶媒と前記着色材料との質量比が10:1以上、10:10以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [12] 前記電解質層は、前記有機溶媒と前記着色材料との質量比が10:2以上、10:8以下の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [13] 前記電解質層は、メルカプト系化合物またはチオエーテル系化合物を含有していることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第12項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [14] 前記メルカプト系化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の表示素子。

[化2]

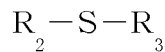
一般式(1)



[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し、Zは含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、 R_1 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 R_1 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。]

- [15] 前記チオエーテル系化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の表示素子。

一般式(2)



[式中、 R_2 、 R_3 は各々アルキル基、アリール基または複素環基を表し、それぞれ同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して環を形成してもよい。]

- [16] 前記電解質層が、スクリーン印刷で形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第15項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [17] 前記電解質層が、ディスペンサで滴下して形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第15項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [18] 前記電解質層が、インクジェット方式で形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第15項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [19] 前記対向電極の少なくとも一方の電極が、プラスチック基板上に構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第18項のいずれか1項に記載の表示素子。
- [20] 前記電解質層が、前記有機溶媒に前記ブチラール樹脂を溶解した後に、前記着色材料を添加して形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第19項のいずれか1項に記載の表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/065063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G09F9/30(2006.01) i, G02F1/19(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)
G09F9/30, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y A	JP 2004-309946 A (Sony Corp.), 04 November, 2004 (04.11.04), Par. Nos. [0041] to [0070], [0077] to [0078] (Family: none)	1-4, 6-20 5
Y	JP 2004-054221 A (Sony Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Par. No. [0067] & US 2006/0097982 A1 & EP 1510854 A1 & WO 03/102684 A1	1-4, 6-20
Y	WO 2006/082700 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 10 August, 2006 (10.08.06), Par. Nos. [0030], [0076] to [0078] (Family: none)	10, 14

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

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

Date of the actual completion of the international search 26 September, 2007 (26.09.07)	Date of mailing of the international search report 09 October, 2007 (09.10.07)
--	---

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G09F9/30(2006.01)i, G02F1/19(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. G09F9/30, 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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2004-309946 A (ソニー株式会社) 2004.11.04, 【0041】 - 【0070】、 【0077】 - 【0078】 (ファミリーなし)	1-4, 6-20	
A		5	
Y	JP 2004-054221 A (ソニー株式会社) 2004.02.19, 【0067】 & US 2006/0097982 A1 & EP 1510854 A1 & WO 03/102684 A1	1-4, 6-20	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 26.09.2007		国際調査報告の発送日 09.10.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 奥田 雄介	2L 3615 電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2006/082700 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2006.08.10, 【0030】、【0076】 - 【0078】 (ファミリーなし)	10、14