

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-232488

(P2011-232488A)

(43) 公開日 平成23年11月17日(2011.11.17)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**G02F 1/15 (2006.01)** G02F 1/15 508 2K101

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2010-101839 (P2010-101839)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成22年4月27日 (2010. 4. 27)		コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(72) 発明者	梶目 麻由香 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
		(72) 発明者	大野 香織 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	2K101 AA22 DA01 DB03 DB34 DB43 DB62 DB71 DC03 DC33 DC43 DC44 DC45 DC46 DC53 DC54 EC22 ED51 EE02 EJ15 EJ16

(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】多色表示可能なエレクトロクロミック表示素子において、耐久性に優れ、書き換え速度が速く、着色の均一な表示素子を提供すること。

【解決手段】透明基板と対向電極との間に、複数の表示電極と各該表示電極を被覆し異なる色を発色するエレクトロクロミック層が設けられ、複数の該表示電極が絶縁膜により隔離されている表示素子において、該表示電極と該対向電極の間に酸化還元補助化合物を含有することを特徴とする表示素子。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明基板と対向電極との間に、電解質、複数の表示電極および各該表示電極を被覆し異なる色を発色するエレクトロクロミック層を有し、複数の該表示電極が絶縁膜により隔離されている表示素子において、該電解質が酸化還元補助化合物を含有することを特徴とする表示素子。

## 【請求項 2】

前記酸化還元補助化合物がラジカル化合物または金属錯体化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

## 【請求項 3】

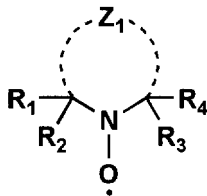
前記酸化還元補助化合物がニトロキシルラジカル化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

## 【請求項 4】

前記ニトロキシルラジカル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項 3 に記載の表示素子。

## 【化 1】

## 一般式(1)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は各々独立に水素原子、若しくは置換基を有しても良い、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 $Z_1$  は環状構造を形成するのに必要な 4 個もしくは 5 個の原子群を表す。また、 $R_1 \sim R_4$  及び  $Z_1$  を構成する各々の原子は互いに連結して、環状構造を形成しても良く、 $Z_1$  は更に置換基を有しても良い。)

## 【請求項 5】

前記酸化還元補助化合物がメタロセンであることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

## 【請求項 6】

前記メタロセンがフェロセンであることを特徴とする請求項 5 に記載の表示素子。

## 【請求項 7】

前記エレクトロクロミック層は、エレクトロクロミック化合物を担持した半導体からなることを特徴とすることを請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

## 【請求項 8】

前記エレクトロクロミック化合物は前記金属酸化物と化学結合をしていることを特徴とする請求項 7 に記載の表示素子。

## 【請求項 9】

前記絶縁膜が多孔質であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

## 【請求項 10】

前記絶縁膜が無機材料からなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、多色表示を可能とした電気化学的表示素子に関し、耐久性に優れ、書き換え速度が速い新規の電気化学的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の動作速度の向上、ネットワークインフラの普及、データストレージの大容量化と低価格化に伴い、従来紙への印刷物で提供されたドキュメントや画像等の情報を、より簡便な電子情報として入手、電子情報を閲覧する機会が益々増大している。

【0003】

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

10

【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。

【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法の多くは簡便とは言い難い。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、また有機物同士の屈折率差を利用しているため、得られる画像のコントラストが十分でない。また、ポリマーネットワーク型液晶は電圧が高いことと、メモリー性を向上させるために複雑な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よる耐久性に懸念がある。

20

【0006】

これら上述の各方式の欠点を解消する表示方式として、エレクトロクロミック表示素子(以下、EC方式と略す)や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。EC方式は、3V以下の低電圧でフルカラー表示が可能で、簡易なセル構成、白品質で優れる等の利点があり、ED方式もまた、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。

30

【0007】

また最近、透明基板と対向電極との間に複数の表示電極とエレクトロクロミック層を隔離して設けることで、より簡便な制御で多色表示を可能にした例が開示されている(例えば、特許文献1参照)。

【0008】

本発明者が上記特許文献に開示されている技術を詳細に検討した結果、従来技術では耐久性及び書き換え速度に課題があることが判明した。これを解決する手段としては、特許文献2に記載されているような電解質にレドックス緩衝剤としてフェロセン類化合物を添加する方法や、特許文献3に記載されているようなラジカルポリマーを用いた方法が挙げられるが、近年のユーザーの要求仕様の高まりを満たすにはさらなる改良が必要である。

40

【0009】

特許文献4にはエレクトロクロミック化合物の電気化学反応を促進するために補助化合物を添加することが記載されており、単色の表示素子を平面配置することでフルカラー表示を行っているが、平面配置のため、色再現範囲が狭く、色再現性が十分とはいえない。

【0010】

一方、本発明者らが検討の結果、特許文献1のように1つの表示素子内に複数の表示電

50

極とエレクトロクロミック層を積層することで多色表示する場合には、着色が不均一になり、着色のムラが発生するといった問題があることが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2009-163005号公報

【特許文献2】特表2007-508587号公報

【特許文献3】特開2007-298713号公報

【特許文献4】特開2009-288409号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

一般的に、フルカラー表示において、単色の各発色要素を平面配置するより、カラーフィルムのように単色の各発色要素を積層するほうが、高い色純度の再現が可能で、色再現範囲を広げることが出来る。

【0013】

しかし本発明者等が検討した結果、各発色要素を特許文献1のように積層した場合、同時に複数のエレクトロクロミック層を着色しようとする、着色のムラが発生する。

【0014】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、その目的は、多色表示可能なエレクトロクロミック表示素子において、耐久性に優れ、書き換え速度が速く、着色の均一な表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の上記の目的は、以下の構成により達成される。

【0016】

1. 透明基板と対向電極との間に、複数の表示電極と各該表示電極を被覆し異なる色を発色するエレクトロクロミック層が設けられ、複数の該表示電極が絶縁膜により隔離されている表示素子において、該表示電極と該対向電極の間に酸化還元補助化合物を含有することを特徴とする表示素子。

【0017】

減色法により色を混合する場合、異なる色の画素を平面配置するより、異なる色の層を積層して形成する方が、色再現範囲が広く、色再現性が良い。しかし、エレクトロクロミック層を積層して、隣り合ったエレクトロクロミック層を同時に発色させようすると、発色が不安定に成り、発色が斑になるといった現象が起こることが分かった。これは、電流効率が低下して、それぞれの層が電流を取り合うため、エレクトロクロミック化合物の酸化、還元が偏ってしまうためと考えている。

【0018】

前記酸化還元補助化合物はエレクトロクロミック化合物の酸化、還元を促進する働きを有しており、そのため、電流効率を高め、掛けた電圧に相当する電流を流すことが出来、電流の偏りを防ぎ、発色を均一にすることが出来ると考えられる。

【0019】

2. 前記酸化還元補助化合物がラジカル化合物または金属錯体化合物であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

【0020】

3. 前記酸化還元補助化合物がニトロキシラジカル化合物であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

【0021】

4. 前記ニトロキシラジカル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3に記載の表示素子。

10

20

30

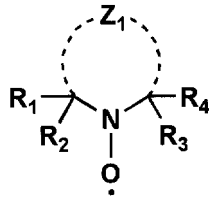
40

50

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】

## 一般式(1)



10

【 0 0 2 3 】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は各々独立に水素原子、若しくは置換基を有しても良い、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 $Z_1$ は環状構造を形成するのに必要な4個もしくは5個の原子群を表す。また、 $R_1 \sim R_4$ 及び $Z_1$ を構成する各々の原子は互いに連結して、環状構造を形成しても良く、 $Z_1$ は更に置換基を有していても良い。)

5. 前記酸化還元補助化合物がメタロセンであることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

20

【 0 0 2 4 】

6. 前記メタロセンがフェロセンであることを特徴とする前記5に記載の表示素子。

【 0 0 2 5 】

7. 前記エレクトロクロミック層は、エレクトロクロミック化合物を担持した半導体からなることを特徴とすることを前記1～6のいずれか1項に記載の表示素子。

【 0 0 2 6 】

8. 前記エレクトロクロミック化合物は前記金属酸化物と化学結合をしていることを特徴とする前記7に記載の表示素子。

【 0 0 2 7 】

9. 前記絶縁膜が多孔質であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の表示素子。

30

【 0 0 2 8 】

10. 前記絶縁膜が無機材料からなることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の表示素子。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 9 】

本発明により、多色表示可能なエレクトロクロミック表示素子において、耐久性に優れ、書き換え速度が速く、着色の均一な表示素子を提供することができた。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 3 0 】

【 図 1 】 エレクトロクロミック表示素子の構成

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 3 1 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【 0 0 3 2 】

透明基板と対向電極との間に、電解質、複数の表示電極および各該表示電極を被覆し異なる色を発色するエレクトロクロミック層を有し、複数の該表示電極が絶縁膜により隔離されている表示素子において、該電解質が酸化還元補助化合物を含有することを特徴とする表示素子により、上記課題を達成することが出来た。

【 0 0 3 3 】

40

50

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、透明基板と対向電極との間に複数の表示電極と各該表示電極を被覆し異なる色を発色するエレクトロクロミック層を絶縁膜を用いて隔離して設けた表示素子において、透明基板と対向電極との間に酸化還元補助化合物を有することにより、耐久性に優れ、書き換え速度が速く、着色の均一な表示素子を実現できることを見出し、本発明に至った。

【0034】

本発明の1例について図1を用いて説明する。

【0035】

透明基板1上に第1の表示電極2、第1のエレクトロクロミック層3、絶縁膜4、第2の表示電極5および第2のエレクトロクロミック層6が設けられ、第2のエレクトロクロミック層6上に間隙を保って、対向電極7が配置されている。

10

【0036】

該対向電極は基板8上に設けられ、対向電極上には白色顔料層9が設けられている。透明基板1と基板8の間には電解質10が充填され、透明基板1と基板8の周辺部は樹脂11により封止されている。電解質は第1のエレクトロクロミック層および第2のエレクトロクロミック層にも浸透し、エレクトロクロミック化合物との間で電子の授受を行う。

【0037】

第1の表示電極と第2の表示電極はそれぞれ独立して、図示していない外部に引き出されて、図示していない駆動回路と接続されている。

【0038】

《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、透明基板と対向電極との間に複数の表示電極が設けられている。表示電極にはITO電極等の透明電極、他方の対向電極には導電性電極が設けられている。本発明における、透明基板と対向電極との間の構成層について、その好ましい形態について説明する。透明基板と対向電極の間には、透明基板に形成された第1の表示電極と、第1の表示電極と接して設けられた第1のエレクトロクロミック層と、第1のエレクトロクロミック層と接して設けられた絶縁膜と、絶縁膜と接して設けられた第2の表示電極と、第2表示電極と接して設けられた第2のエレクトロクロミック層とを有する。

20

【0039】

第1のエレクトロクロミック層には本発明に関わる電解質及び第1のエレクトロクロミック化合物と、該第1のエレクトロクロミック化合物を担持する半導体とを含有することが好ましい。対向電極と第1の表示電極の間に正負両極性の電圧を印加することにより第1のエレクトロクロミック色素の酸化・還元による着色・消色反応により、白及び各種着色状態を可逆的に切り替えることができる。半導体は表示電極から電子をエレクトロクロミック化合物に伝えることで、酸化還元反応を高速で行うためのものである。

30

【0040】

第2のエレクトロクロミック層には、第1のエレクトロクロミック層と同様に、本発明に関わる電解質及び第2のエレクトロクロミック化合物と、該第2のエレクトロクロミック化合物を担持する半導体を含有することが好ましい。第2のエレクトロクロミック化合物は第1のエレクトロクロミック化合物とは互いに異なる色を発色する。

40

【0041】

本発明においては、表示電極及び互いに異なる色を発色するエレクトロクロミック層が各々3層以上積層されることによりフルカラー画像を表示することも可能である。

【0042】

本発明の好ましい態様に於いては、エレクトロクロミック層に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を含有する。この態様に於いては、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、金属塩の溶解析出に伴う白黒表示が行われ、エレクトロクロミック化合物の酸化・還元による着色・消色反応と合わせ、黒色、白色、黒以外の着色した状態を可逆的に切り替えることができる。

50

## 【0043】

本発明の好ましい態様に於いては、エレクトロクロミック化合物が、表示電極上に固定化されている。

## 【0044】

## 《電極》

## - 表示電極 -

本発明の表示素子に於いては、表示電極として、透明電極を用いる。該透明電極としては、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)、フッ素ドーパ酸化スズ (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、透明基板上に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、 $100 \Omega$  / 以下が好ましく、 $10 \Omega$  / 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。

10

## 【0045】

## - 半導体微粒子、半導体多孔質層 -

前記エレクトロクロミック層にはエレクトロクロミック色素 (EC色素ともいう) 等を固定化するために、半導体微粒子を含有することが好ましく、さらに半導体多孔質層を形成する事が好ましい形態の1つである。半導体多孔質層は、表面積を大きくするため、その表面及び内部に、EC色素等を担持可能な微細孔を有している。前記半導体多孔質層の比表面積は、 $1 \sim 5000 \text{m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $10 \sim 2500 \text{m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。ここで、比表面積は窒素ガスの吸着量から求めたBET比表面積を意味する。比表面積が小さすぎるとEC色素の吸着量を増大させることができず、本発明の目的を達成できなくなる場合がある。

20

## 【0046】

前記半導体微粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単体半導体、酸化物半導体、化合物半導体、有機半導体、複合体酸化物半導体、又はこれらの混合物が挙げられ、これらにはドーパントとして不純物が含まれていてもよい。なお、半導体の形態の制限は特になく、単結晶、多結晶、非晶質又はこれらの混合形態であってもよい。

30

## 【0047】

前記半導体微粒子としては、特に酸化物半導体が好ましい。酸化物半導体は、金属酸化物で半導体の性質を持つものであり、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸素ホウ素、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、酸化カルシウム、フェライト、酸化ハフニウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、アルミノケイ酸、リン酸カルシウム、アルミノシリケート等が挙げられる。これらの金属酸化物は、単独でも、2種以上が混合され用いられてもよい。電気伝導性等の電気的特性や光学的性質等の物理的特性の観点から、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化インジウム、酸化タングステンから選ばれる一種、もしくはそれらの混合物が用いられたとき、表示の切り替え速度に優れた多色表示が可能である。特に酸化チタンが用いられたとき、より表示の切り替え速度に優れた多色表示が可能である。

40

## 【0048】

前記半導体微粒子の形状は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、球形、ナノチューブ状、棒状、ウィスカー状のいずれの形状であっても構わず、形状の異

50

なる2種類以上の微粒子を混合することもできる。前記球形粒子の場合には、平均粒径が0.1~1000nmが好ましく、1~100nmがより好ましい。なお、粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合しても構わない。また、前記棒状粒子の場合には、アスペクト比が2~50000が好ましく、5~25000がより好ましい。

【0049】

前記半導体微粒子はEC色素を化学結合により担持していることが好ましい。多色表示可能な素子において、吸着等によりEC色素を担持した場合には、脱吸着等でEC色素が解離し他の表示電極へ作用することで混色や色純度の低下等が起こり、色再現性が低下することがある。EC色素と化学結合する場合には、吸着等に比べて結合が強固なため色純度の低下や混色は起こりづらく、色再現性を高めることが可能である。

10

【0050】

- 対向電極 -

本発明の表示素子において、対向電極としては金属電極若しくは炭素電極が用いられる。

【0051】

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

20

【0052】

炭素電極としては、多孔質炭素電極が好ましい。吸着担持可能な多孔質炭素電極としては、黒鉛質、難黒鉛化炭素質、易黒鉛化炭素質、複合炭素体や、ホウ素、窒素、りん等を炭素にドーピングして焼成した炭素化合物、等が挙げられる。炭素粒子の形状としては、メソフェーズ小球体、繊維状黒鉛が挙げられる。メソフェーズ小球体はコールタールピッチなどを350~500で焼成することで得られ、これら小球体をさらに分級して高温焼成で黒鉛化すると良好な多孔質炭素電極が得られる。また、ピッチ系、PAN系、および気相成長繊維から、繊維状黒鉛を得ることができる。

30

【0053】

《酸化還元補助化合物》

本発明に係る酸化還元補助化合物(メディエーターともいう)はエレクトロクロミック反応のメディエーターとして機能するものであり、エレクトロクロミック反応と同極の活性を有していることが望ましい。

【0054】

低電位で陽極に対して電子移動(酸化)が起こるようなメディエーターを共存させると、まずはメディエーターが酸化され、酸化されたメディエーターによって基質が酸化されて生成物が得られる。この利点は、基質の酸化電位よりも低い陽極電位で基質を酸化することが可能であることと、酸化されたメディエーターは、基質を酸化してもそのメディエーターに戻るため、理論的には触媒として作用することである。また低電位での酸化が可能となるため、基質や生成物の分解等も抑えられる。

40

【0055】

本発明において、例えば前記基質として、電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する化合物を用いる場合、触媒量の酸化メディエーターを共存させることにより、低い駆動電圧で表示素子を駆動することが可能となり、表示素子の耐久性が高まる。また表示の切り替え速度の向上、高い発色効率が得られる等の利点がある。同様に、還元メディエーターと、還元発色する電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する化合物の組み合わせでも、上記効果が得られる。

【0056】

本発明に係る酸化還元補助化合物では、多色表示が可能なエレクトロクロミック表示素

50



子においても上記効果を得ることができ、さらに2色以上同時発色する場合においても、触媒量でメディエーターとして作用し、上記効果を得ることが可能である。

【0057】

1つの表示素子内で2色以上発色させる場合には、発色させる色の濃度が濃くなると電流効率が低下し、目的の濃度の発色が得られなかったり、発色のムラが発生する場合がある。本発明においては、酸化還元補助化合物を用いることで、エレクトロクロミック化合物や発色させる色の濃度によらず電流効率が一定となり、発色が安定化して、均一性が高まるという利点がある。

【0058】

本発明に係る酸化還元補助化合物は電解質中に含有されていても、電極表面上に固定化されていてもよい。電極表面上に固定化する方法は、酸化還元補助化合物に電極表面と化学吸着または物理吸着する基を導入する方法や酸化還元補助化合物をポリマー化して電極表面上に薄膜を形成する方法などが挙げられる。

10

【0059】

以下、本発明における酸化還元補助化合物に係るラジカル化合物及び金属錯体について説明する。

【0060】

〔ラジカル化合物〕

本発明において、酸化還元補助化合物として用いる化合物はラジカル化合物であることが好ましい態様の1つであり、さらにニトロキシラジカル化合物であることがより好ましい。

20

【0061】

本発明においては、本発明に係るニトロキシラジカル化合物が、前記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい態様の1つである。

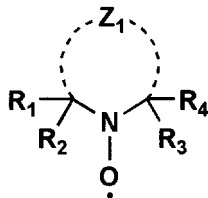
【0062】

以下、一般式(1)について説明する。

【0063】

【化2】

一般式(1)



30

【0064】

前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は各々独立に水素原子、若しくは置換基を有しても良い、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $Z_1$ は環状構造を形成するのに必要な原子群を表し、5員環若しくは6員環を形成するのが好ましい。 $Z_1$ は更に置換基を有していても良く、これらの置換基としては特に制限は無く、例えば以下のような置換基が挙げられる。アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレ

40

50

ナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルフォニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホノ基(例えば、ホスホノエチル基、ホスホノプロピル基、ホスホノオキシエチル基)等を挙げることができる。また、これらの基はさらにこれらの基で置換されていてもよい。

10

20

**【0065】**

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ としては、水素原子もしくはC1~4のアルキル基であることが好ましい態様の1つであり、更に好ましくは水素原子もしくはメチル基である。

30

**【0066】**

また、 $R_1$ ~ $R_4$ 及び $Z_1$ を構成する各々の原子は互いに連結して、環状構造を形成しても良く、例えば、窒素原子と共にアザノルボルネン構造、アザアダマンタン構造等の多環式構造をとっても良い。特にアザアダマンタン構造であることが好ましい態様の1つである。

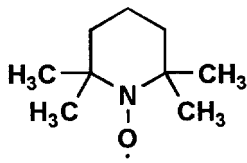
**【0067】**

以下に、一般式(1)で表されるニトロキシルラジカルの具体的化合物例を示すが、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。

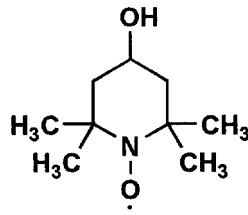
**【0068】**

【化3】

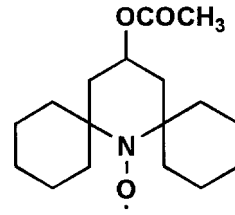
A-1



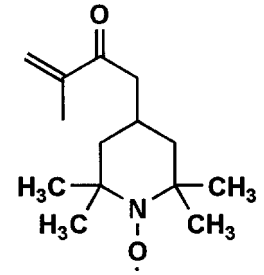
A-2



A-3

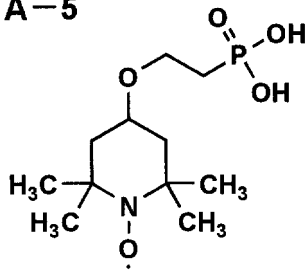


A-4

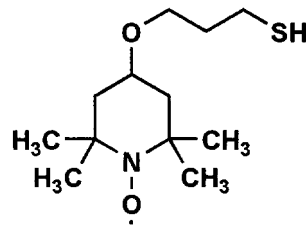


10

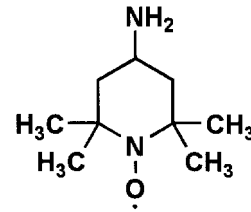
A-5



A-6

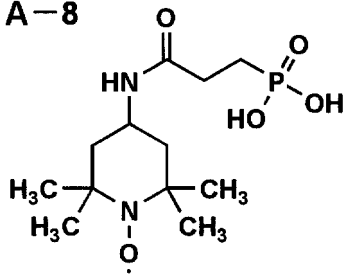


A-7

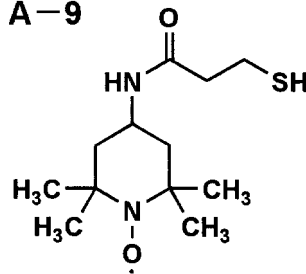


20

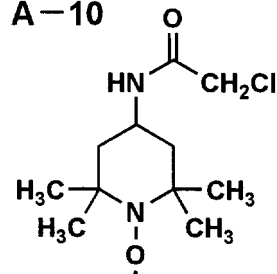
A-8



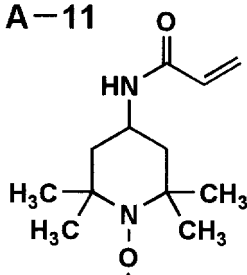
A-9



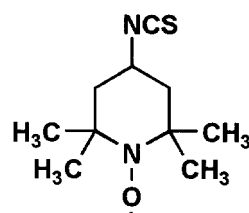
A-10



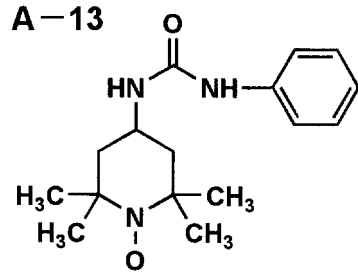
A-11



A-12

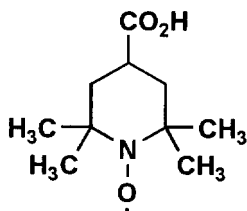


A-13

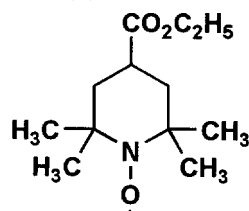


30

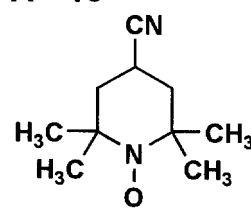
A-14



A-15



A-16

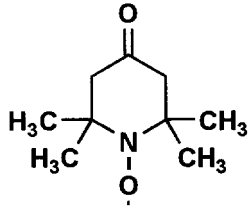


40

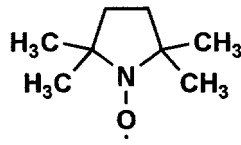
【0069】

【化4】

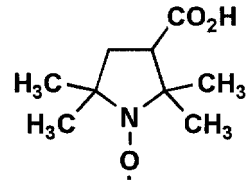
A-17



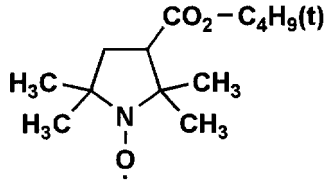
A-18



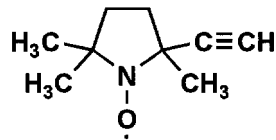
A-19



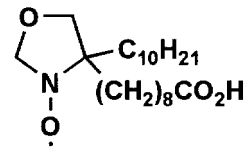
A-20



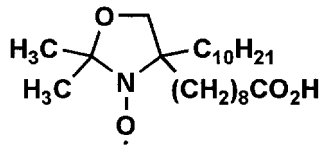
A-21



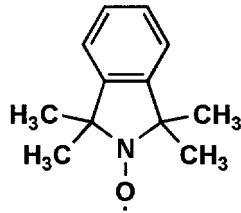
A-22



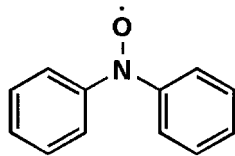
A-23



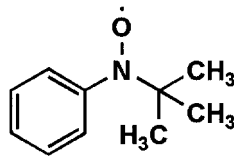
A-24



A-25



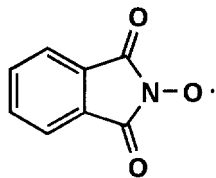
A-26



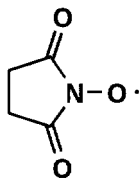
A-27



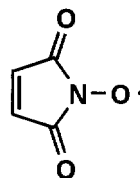
A-28



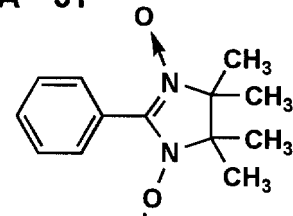
A-29



A-30



A-31



【0070】

10

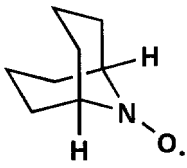
20

30

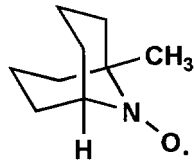
40

【化5】

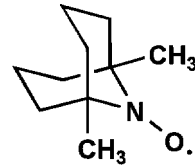
B-1



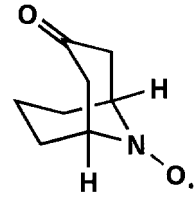
B-2



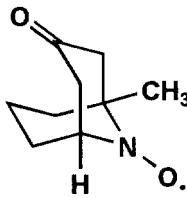
B-3



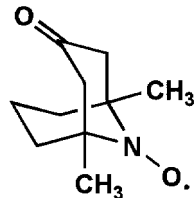
B-4



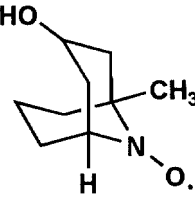
B-5



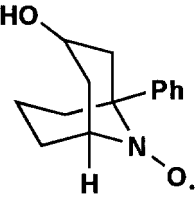
B-6



B-7

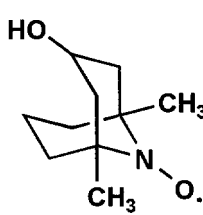


B-8

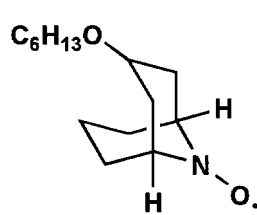


10

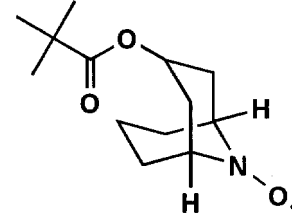
B-9



B-10

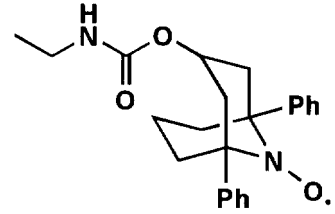


B-11

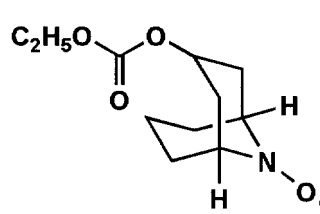


20

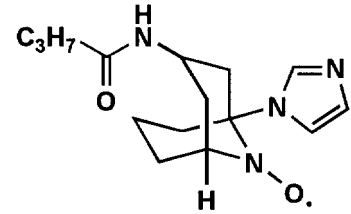
B-12



B-13

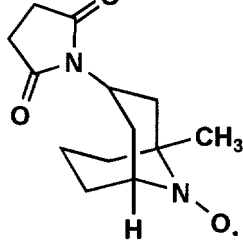


B-14

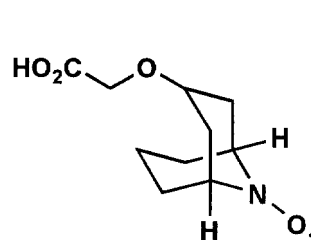


30

B-15



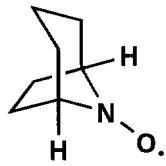
B-16



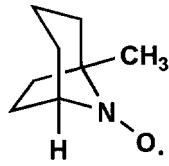
【0071】

【化6】

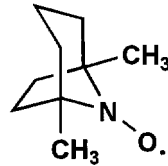
B-17



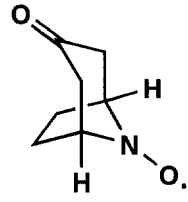
B-18



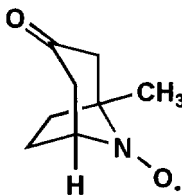
B-19



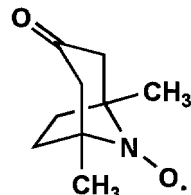
B-20



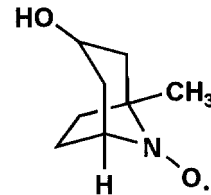
B-21



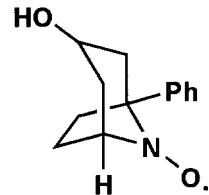
B-22



B-23

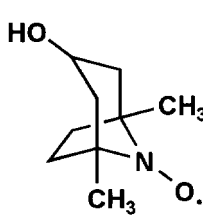


B-24

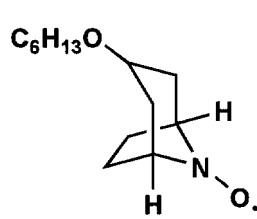


10

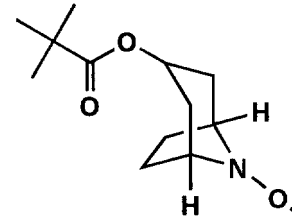
B-25



B-26

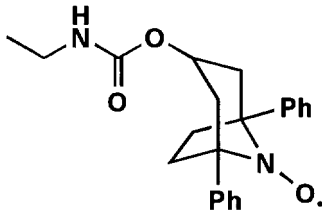


B-27

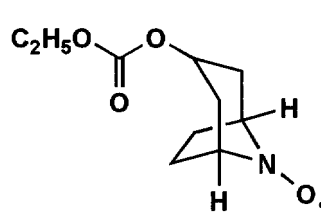


20

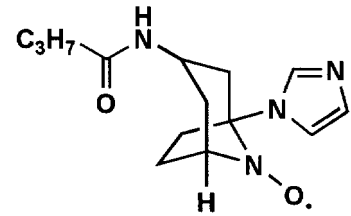
B-28



B-29

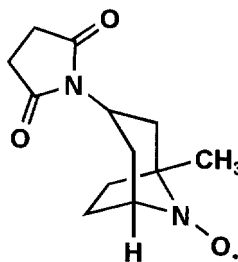


B-30

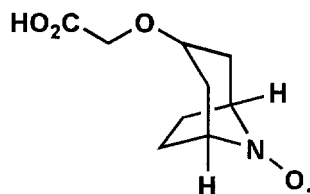


30

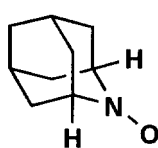
B-31



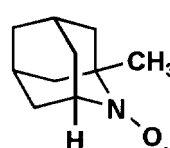
B-32



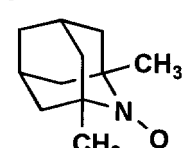
B-33



B-34

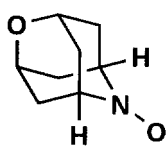


B-35

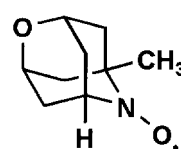


40

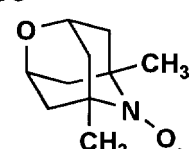
B-36



B-37



B-38



【0072】

《ニトロキシラジカル化合物の合成》

50

これらの化合物はTetrahedron letter 49 (2008) 48 ~ 52に記載の方法を参照し合成することが可能である。

【0073】

〔金属錯体化合物〕

本発明において、酸化還元補助化合物として用いる化合物は金属錯体化合物であることが好ましい態様の1つであり、さらにメタロセンであることがより好ましい。メタロセンとしては、特にフェロセンであることがより好ましい。

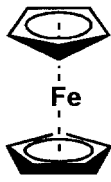
【0074】

以下に、本発明で用いる事の出来るメタロセン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

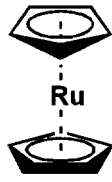
【0075】

## 【化7】

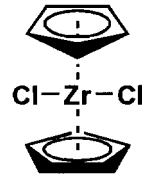
M-1



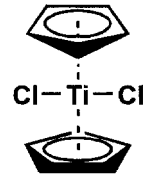
M-2



M-3

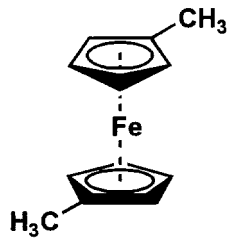


M-4

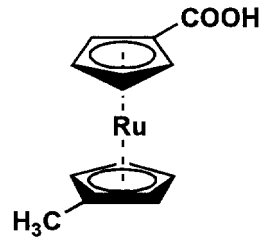


10

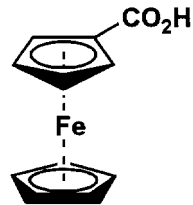
M-5



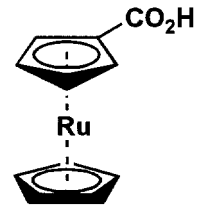
M-6



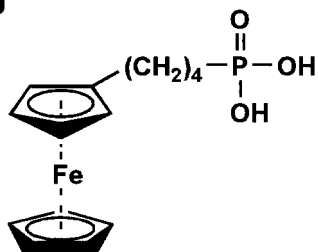
M-7



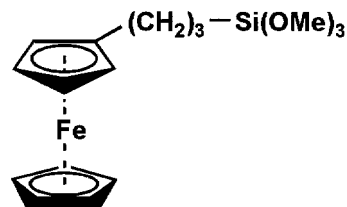
M-8



M-9

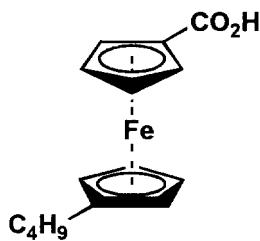


M-10

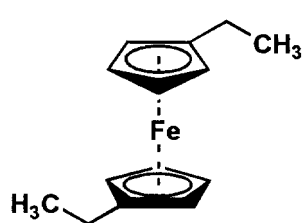


20

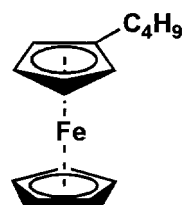
M-11



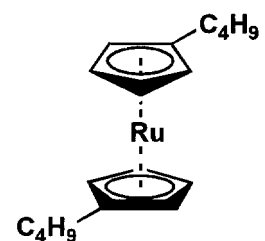
M-12



M-13

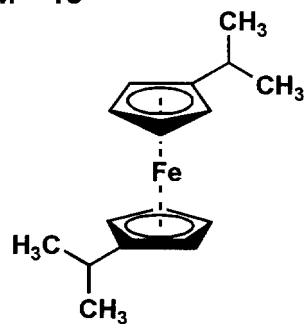


M-14

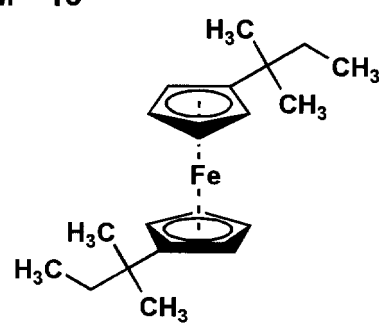


30

M-15



M-16



40

## 【0076】

《エレクトロクロミック化合物（以下EC化合物若しくはEC色素と記す）》

前記EC化合物は、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により発色又は消色する作用を示し、半導体多孔質層と化学結合形成可能な化合物であることが好まし

50



い。EC化合物としては、酸化タングステン、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化インジウム、酸化クロム、酸化マンガン、プルシアンブルー、窒化インジウム、窒化錫、窒化塩化ジルコニウム等の無機化合物に加え、有機金属錯体、導電性高分子化合物及び有機色素が知られている。

【0077】

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

【0078】

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

10

【0079】

また例えば特開2007-112957号に記載されているような、ビスターピリジン誘導体と金属イオンから成る高分子材料もEC特性を示す。

【0080】

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

20

【0081】

(cf. 色調によるEC化合物の分類)

EC化合物を、色調変化の点で分類すると、下記3つのクラスに分けられる。

【0082】

クラス1：酸化還元によりある特定の色から別の色に変化するEC化合物。

【0083】

クラス2：酸化状態で実質無色であり、還元状態である特定の着色状態を示すEC化合物。

30

【0084】

クラス3：還元状態で実質無色であり、酸化状態である特定の着色状態を示すEC化合物。

【0085】

本発明の表示素子に於いては、目的・用途により上記クラス1からクラス3のEC化合物を適宜選択する事が出来る。

【0086】

[クラス1のEC化合物]

クラス1のEC化合物は酸化還元によりある特定の色から別の色に変化するEC化合物であり、その取り得る酸化状態に於いて、二色以上の表示が可能な化合物である。

40

【0087】

クラス1に分類される化合物としては、例えば $V_2O_5$ は酸化状態から還元状態へ変化する事で橙色から緑色に変化し、同様に $Rh_2O_3$ は黄色から暗緑色に変化する。

【0088】

有機金属錯体の多くはクラス1に分類され、ルテニウム(II)ビピリジン錯体、例えばトリス(5,5-ジカルボキシルエチル-2,2-ビピリジン)ルテニウム錯体は+2~-4価の間で、順にオレンジ色から、紫、青、緑青色、褐色、赤錆色、赤へと変化する。希土類ジフタロシアニン類の多くも、このようなマルチカラー特性を示す。例えばルテニウムジフタロシアニンの場合、酸化に従い順次、紫色から青、緑、赤橙色へと変化する。

50

## 【0089】

また導電性ポリマーもその多くはクラス1に分類される。例えばポリチオフェンは酸化状態から還元状態へ変化する事で青から赤へと変化する、ポリピロールは褐色から黄色へと変化する。またポリアニリン等では、マルチカラー特性を示し酸化状態の紺色から順に青色、緑色、淡黄色へと変化する。

## 【0090】

クラス1に分類されるEC化合物は、単一の化合物で、多色表示が可能であると言うメリットを有するが、反面実質無色と言える状態を作れないと言う欠点を有する。

## 【0091】

[クラス2のEC化合物]

クラス2のEC化合物は、酸化状態で無色乃至は極淡色であり、還元状態である特定の着色状態を示す化合物である。

10

## 【0092】

クラス2に分類される無機化合物としては、下記化合物が挙げられ、各々還元状態でカッコ内に示した色を示す。WO<sub>3</sub> (青)、MnO<sub>3</sub> (青)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (青)、TiO<sub>2</sub> (青)等。

## 【0093】

クラス2に分類される有機金属錯体としては、例えばトリス(バソフェナントロリン)鉄(II)錯体が挙げられ、還元状態で赤色を示す。

20

## 【0094】

クラス2に分類される有機色素としては、特開昭62-71934号、特開2006-71765号等に記載されている化合物、例えばテレフタル酸ジメチル(赤)、4,4-ビフェニルカルボン酸ジエチル(黄色)、1,4-ジアセチルベンゼン(シアン)、或いは特開平1-230026号、特表2000-504764号等に記載されているテトラゾリウム塩化合物等が挙げられる。

## 【0095】

クラス2に分類される色素として、最も代表的なのはピオロゲン等ピリジニウム系化合物で有る。ピオロゲン系化合物は表示が鮮明であること、置換基を変える事などにより色のバリエーションを持たせる事が可能である事などの長所を有しているため、有機色素の中では最も盛んに研究されている。発色は、還元で生じた有機ラジカルに基く。

30

## 【0096】

ピオロゲン等ピリジニウム系化合物としては、例えば特表2000-506629号を初めとして下記特許に記載されている化合物が挙げられる。

## 【0097】

特開平5-70455号、特開平5-170738号、特開2000-235198号、特開2001-114769号、特開2001-172293号、特開2001-181292号、特開2001-181293号、特表2001-510590号、特開2004-101729号、特開2006-154683号、特表2006-519222号、特開2007-31708号、2007-171781号、2007-219271号、2007-219272号、特開2007-279659号、特開2007-279570号、特開2007-279571号、特開2007-279572号等。

40

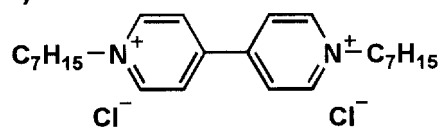
## 【0098】

以下に、本発明に用いる事ができるピオロゲン等ピリジニウム化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。

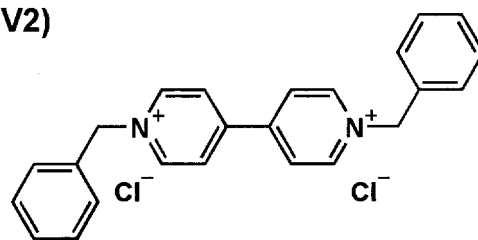
## 【0099】

【化 8】

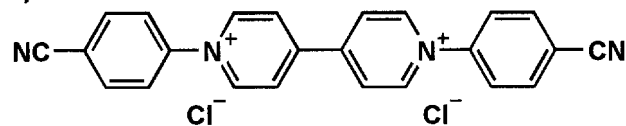
(V1)



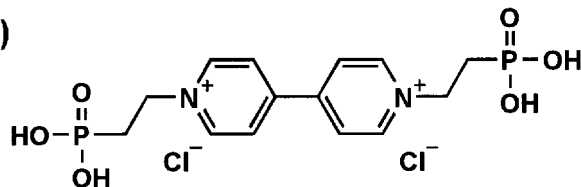
(V2)



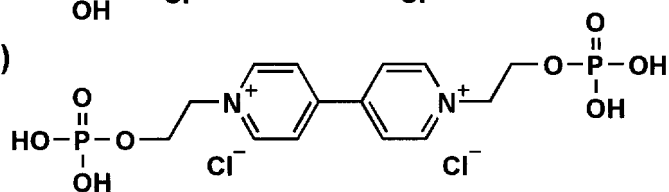
(V3)



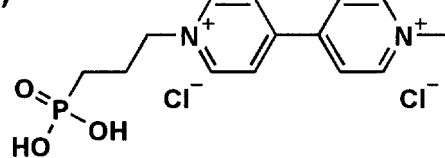
(V4)



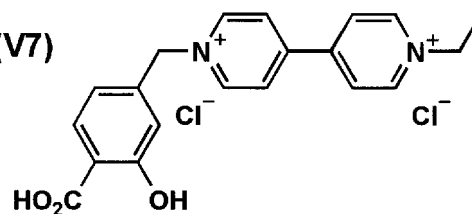
(V5)



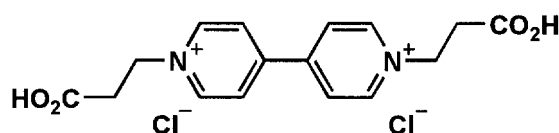
(V6)



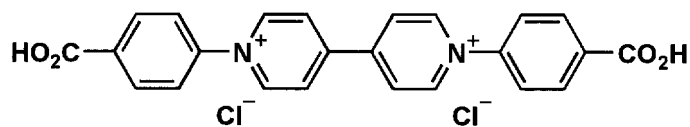
(V7)



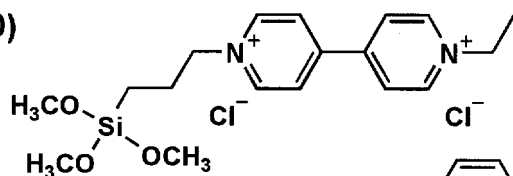
(V8)



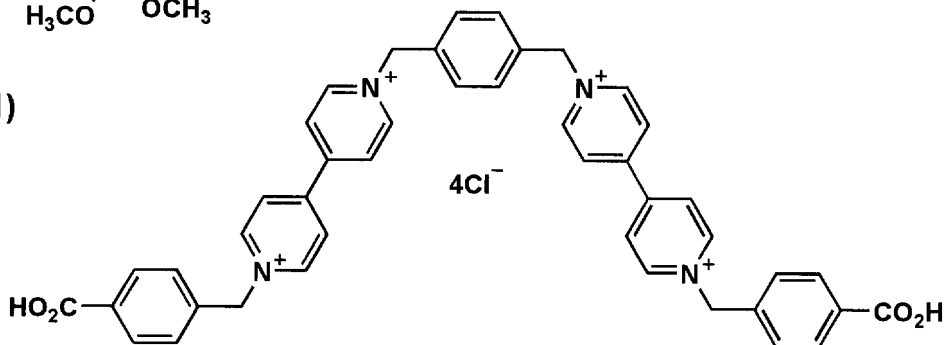
(V9)



(V10)



(V11)



10

20

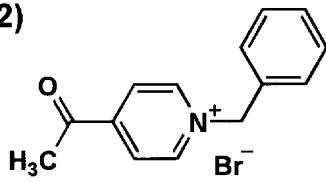
30

40

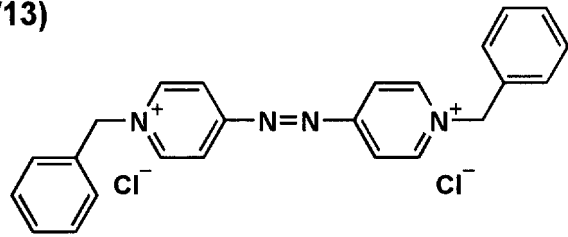
【 0 1 0 0 】

【化9】

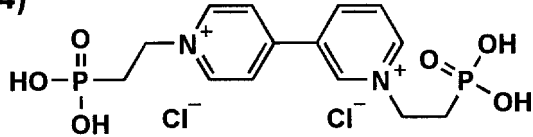
(V12)



(V13)

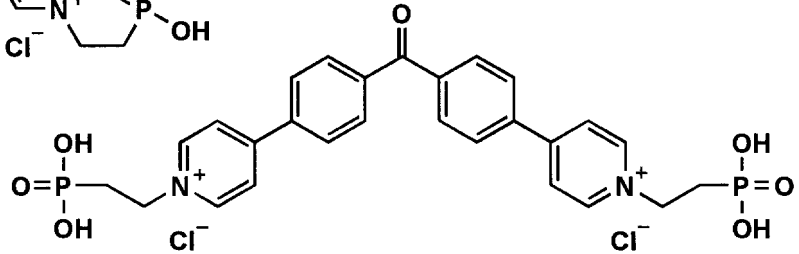


(V14)

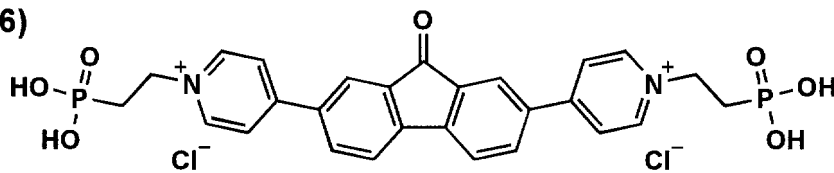


10

(V15)

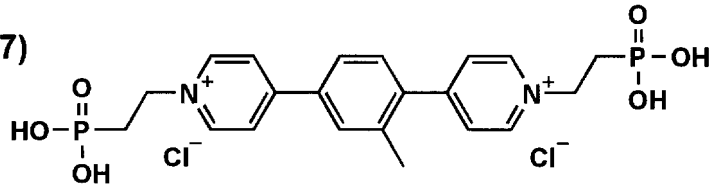


(V16)

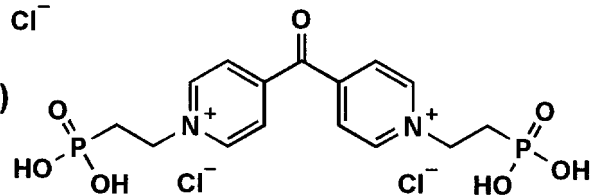


20

(V17)

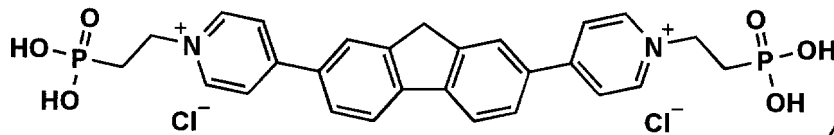


(V18)

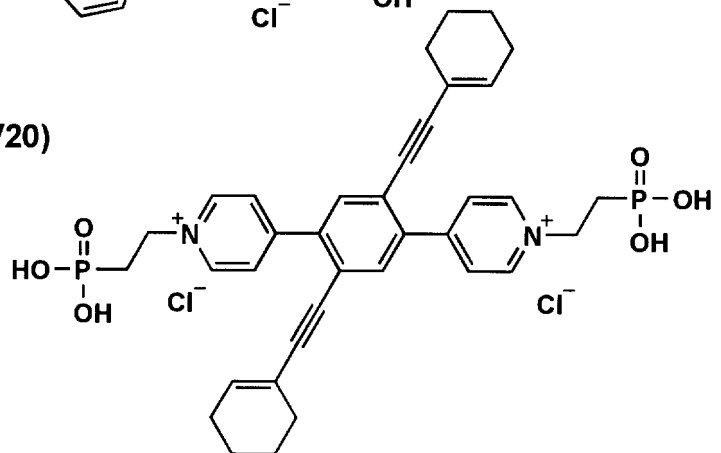


30

(V19)



(V20)



40

【0101】

【クラス3のEC化合物】

50

クラス3のEC化合物は、還元状態で無色乃至は極淡色であり、酸化状態である特定の着色状態を示す化合物である。

【0102】

クラス3に分類される無機化合物としては、例えば酸化イリジウム（暗青色）、プルシアンブルー（青）等が挙げられる（各々酸化状態でカッコ内に示した色を示す）。

【0103】

クラス3に分類される導電性ポリマーとしては、例は少ないが、例えば特開平6-263846に記載のフェニルエーテル系化合物が上げられる。

【0104】

クラス3に分類される色素としては多数の色素が知られているが、スチリル系色素、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アクリジン等のアジン系色素、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール等のアゾール系色素等が好ましい。

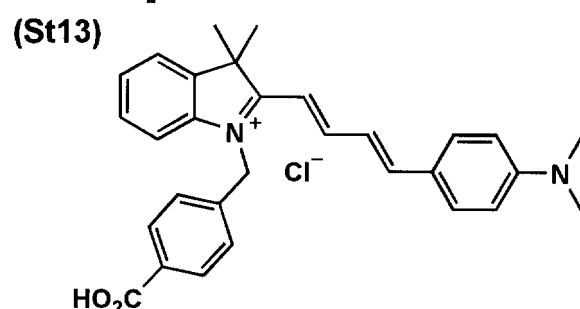
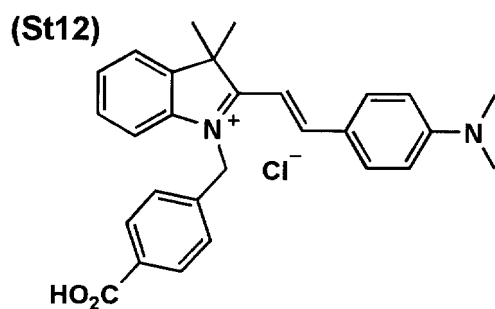
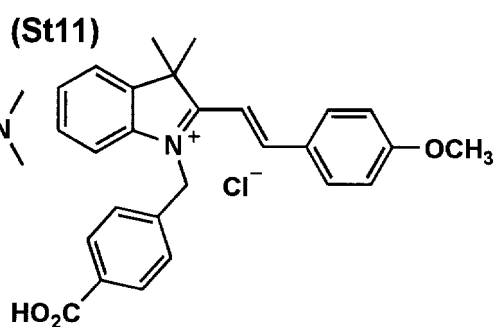
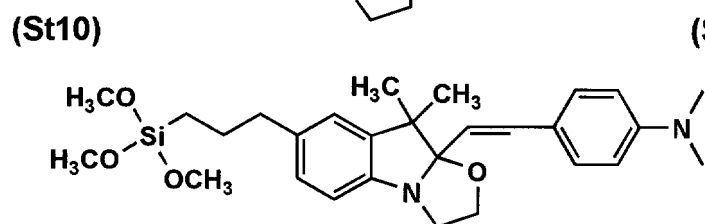
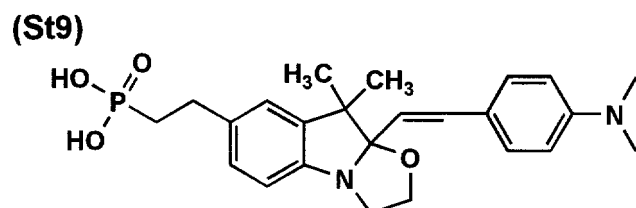
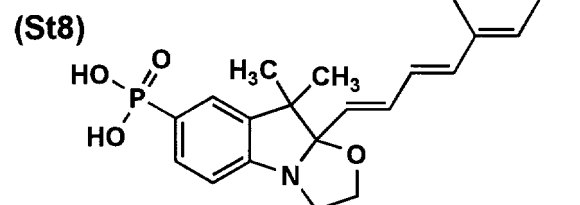
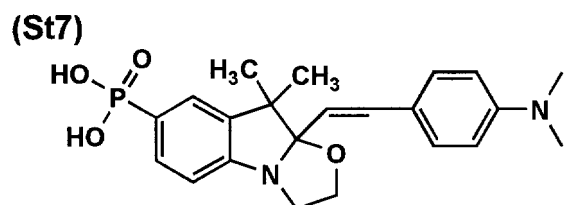
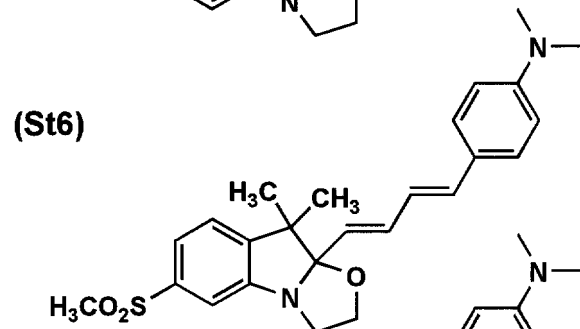
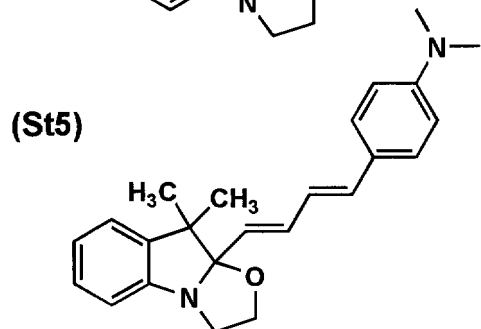
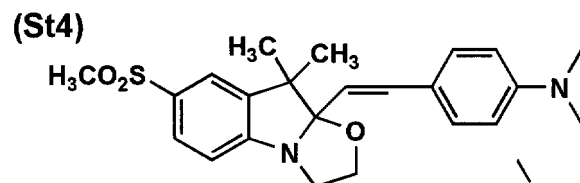
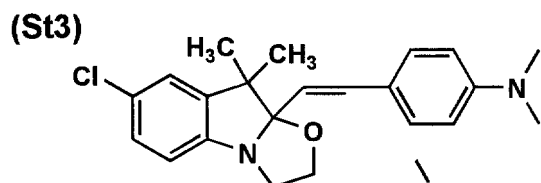
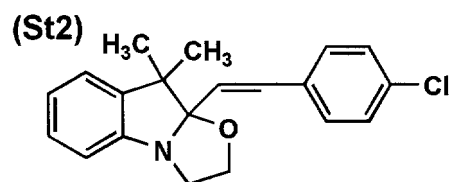
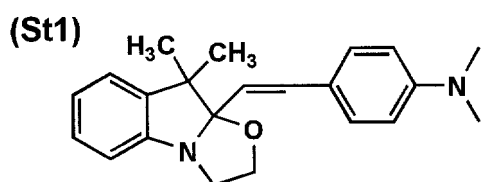
10

【0105】

以下に、本発明に用いる事ができるスチリル系色素、及びアジン系色素、アゾール系色素を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0106】

【化 1 0】



10

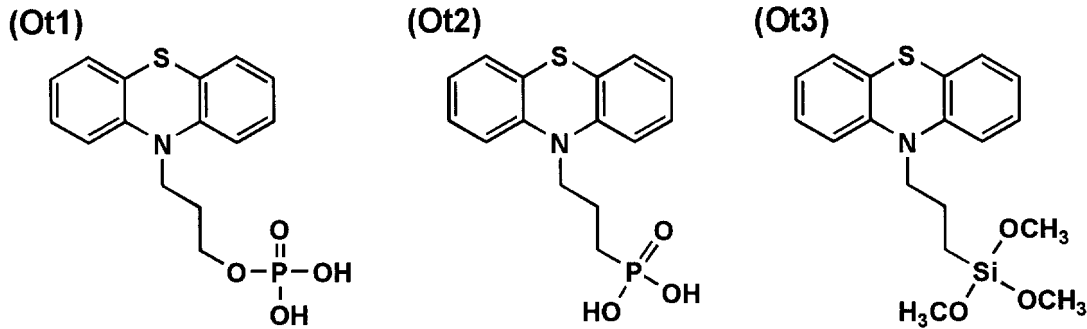
20

30

40

【 0 1 0 7】

## 【化 1 1】



10

## 【0108】

## 〔化学結合性基〕

本発明の表示素子においては、EC化合物が、金属酸化物と化学結合するための化学結合性基を有することが色にぐりを防止する点から好ましい。

## 【0109】

本発明に係る化学結合性基は、 $-COOH$ 、 $-P-O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$  及び  $-Si(OR)_3$  (Rは、アルキル基を表す)が好ましい。

## 【0110】

## 《絶縁膜》

本発明に適用可能な絶縁膜は、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。これらの中で好ましく用いられるのは多孔質膜であり、中でも、イオン伝導性・耐久性の観点から、シリカやアルミナ等の無機材料を含む多孔質膜を用いることで、表示の切り替え速度や安定性に優れた表示素子を提供することができる。

20

## 【0111】

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。

30

## 【0112】

## 《電解質》

「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」、電解液とも言う)という。従って、該電解質には電解質溶媒も含まれる。

40

## 【0113】

## 〔電解質溶媒〕

本発明に於いて、電解質溶媒としては非プロトン性極性溶媒が用いられる。非プロトン性極性溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチロラクタン、ジエチルエーテル、1,2-ジメ

50

トキシエタン、ジエチレングリコールジメテルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサソラン、メチルジオキサソラン、アセトトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロベンゼン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、スルホオキシド、ジメチルスルホオキシド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、スルホラン、N-メチル-2-オキドリノリンおよびこれら混合物を使用することができる。

【0114】

電解質溶媒の沸点としては、特に制限は無いが、揮発性防止の点、及び製造上の理由から、高沸点である事が好ましく、200以上の沸点を有する事が好ましい。

【0115】

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

【0116】

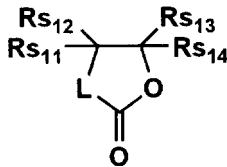
〔一般式(S1)、(S2)で表される化合物〕

本発明の表示素子においては、電解質が、下記一般式(S1)または(S2)で表される化合物を含有することが好ましい。

【0117】

【化12】

### 一般式(S1)



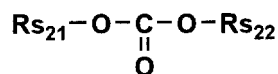
【0118】

〔式中Lは酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs<sub>11</sub>からRs<sub>14</sub>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。〕

【0119】

【化13】

### 一般式(S2)



【0120】

〔式中Rs<sub>21</sub>、Rs<sub>22</sub>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。〕

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。

【0121】

前記一般式(S1)において、Lは酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs<sub>11</sub>からRs<sub>14</sub>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。

【0122】

10

20

30

40

50



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、-メトキシエチル基、-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。

【0123】

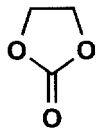
以下、一般式(S1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

10

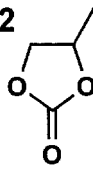
【0124】

【化14】

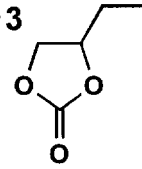
S1-1



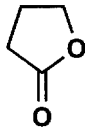
S1-2



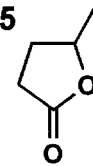
S1-3



S1-4



S1-5



20

【0125】

次いで、一般式(S2)で表される化合物の詳細について説明する。

【0126】

前記一般式(S2)において、 $R_{s21}$ 、 $R_{s22}$ 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。

30

【0127】

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、-メトキシエチル基、-メトキシプロピル基等、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等を挙げることができる。

40

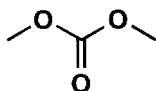
【0128】

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。

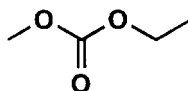
【0129】

## 【化 15】

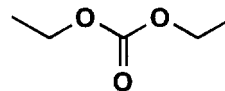
S2-1



S2-2



S2-3



## 【0130】

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。

10

## 【0131】

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別の溶媒を併せて用いることができる。具体的には、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ブタノール、1-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、エタノール、メタノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、水等が挙げられる。これらの溶媒の内、凝固点が-20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。

20

## 【0132】

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

30

## 【0133】

## [支持電解質]

本発明において用いられ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。

## 【0134】

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。

40

## 【0135】

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

## 【0136】

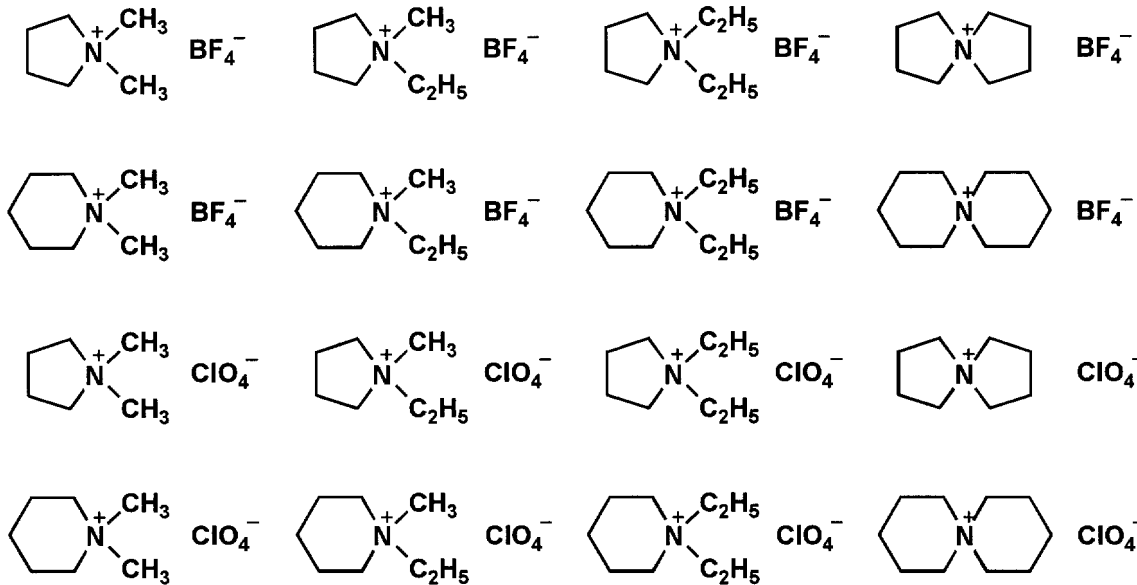
またハロゲンイオン、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{S}$

50

$O_2)_2 N^-$ 、 $(C_2 F_5 S O_2)_2 N^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $C H_3 C O O^-$ 、 $C H_3 (C_6 H_4) S O_3^-$ 、および $(C_2 F_5 S O_2)_3 C^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(C H_3)_4 N B F_4^-$ 、 $(C_2 H_5)_4 N B F_4^-$ 、 $(n-C_4 H_9)_4 N B F_4^-$ 、 $(C_2 H_5)_4 N B r^-$ 、 $(C_2 H_5)_4 N C l O_4^-$ 、 $(n-C_4 H_9)_4 N C l O_4^-$ 、 $C H_3 (C_2 H_5)_3 N B F_4^-$ 、 $(C H_3)_2 (C_2 H_5)_2 N B F_4^-$ 、 $(C H_3)_4 N S O_3 C F_3^-$ 、 $(C_2 H_5)_4 N S O_3 C F_3^-$ 、 $(n-C_4 H_9)_4 N S O_3 C F_3^-$ 、さらには、

【0137】

【化16】



10

20

【0138】

等が挙げられる。

【0139】

またハロゲンイオン、 $S C N^-$ 、 $C l O_4^-$ 、 $B F_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 、 $(C F_3 S O_2)_2 N^-$ 、 $(C_2 F_5 S O_2)_2 N^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $C H_3 C O O^-$ 、 $C H_3 (C_6 H_4) S O_3^-$ 、および $(C_2 F_5 S O_2)_3 C^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(C H_3)_4 P B F_4^-$ 、 $(C_2 H_5)_4 P B F_4^-$ 、 $(C_3 H_7)_4 P B F_4^-$ 、 $(C_4 H_9)_4 P B F_4^-$ 等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に用いることができる。

30

【0140】

本発明の支持電解質としては環状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 $C l O_4^-$ 、 $B F_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 、 $(C_2 F_5 S O_2)_2 N^-$ 、 $P F_6^-$ が好ましく、特に $B F_4^-$ が好ましい。

【0141】

電解質塩の使用量は任意であるが、一般的には、電解質塩は溶媒中に上限としては20M以下、好ましくは10M以下、さらに好ましくは5M以下存在していることが望ましく、下限としては通常0.01M以上、好ましくは0.05M以上、さらに好ましくは0.1M以上存在していることが望ましい。

40

【0142】

本発明に於いて上記電解質溶媒及び支持電解質以外に、下記の様な化合物を添加しても良い。

【0143】

[金属塩化合物]

本発明に係るエレクトロクロミック層による画像は、同じセル内で、金属塩化合物によ

50

るエレクトロデポジション画像と重ね合わせて観察することにより、黒色の再現性を向上することが出来る。

【0144】

該金属塩化合物は、前記電解質中に含有され、前記表示電極および前記対向電極の少なくとも一方の電極上で、該電極の駆動操作で、溶解・析出を行うことができる金属種を含む塩であれば、如何なる化合物であってもよい。好ましい金属種は、銀、ビスマス、銅、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛等であり、特に好ましいのは銀、ビスマスであり、銀が最も好ましい。

【0145】

〔銀塩化合物〕

前記銀塩化合物とは、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。

【0146】

前記電解質に含まれる金属イオン濃度は、 $0.2 \text{ mol/kg}$  [Metal]  $2.0 \text{ mol/kg}$  が好ましい。金属イオン濃度が  $0.2 \text{ mol/kg}$  以上であれば、十分な濃度の銀溶液となり所望の駆動速度を得ることができ、 $2 \text{ mol/kg}$  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。

【0147】

〔ハロゲンイオン、金属イオン濃度比〕

前記銀塩化合物を用いる表示素子においては、電解質にハロゲンイオンまたはハロゲン原子を用いることが好ましく、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  $[Metal]$  (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。

【0148】

式(1) :  $0 < [X] / [Metal] < 0.1$

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  $0.1$  よりも大きい場合は、金属の酸化還元反応時に、 $X^-$ 、 $X_2$  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。

【0149】

〔銀塩溶剤〕

金属塩(特に銀塩)の溶解析出を生じさせるため、電解質中での銀の可溶化を促進する化合物を含有する事が好ましい。

【0150】

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たり、銀と弱い共有結合を生じさせるような、銀と相互作用を示す化学構造種を含む化合物が有用である。前記化学構造種として、ハロゲン原子、メルカプト基、カルボキシル基、イミノ基等が知られているが、本発明においては、チオエーテル基を含有する化合物及びメルカプトアゾール類は、銀溶剤として有用に作用しかつ、共存化合物への影響が少なく溶媒への溶解度が高い特徴がある。

【0151】

《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、白色散乱物を含有することが好ましく、多孔質白色散乱層を形成させて存在させてもよい。該白

10

20

30

40

50

色散乱物は顔料であることが好ましい。

【0152】

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、また、電解液に白色散乱物を添加し、対向電極と表示電極の間の電解液に白色散乱層の機能を持たせることができる。

【0153】

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ポイドを有する状態で使用されてもよい。

10

【0154】

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

20

【0155】

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

【0156】

前記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を含有することが好ましい。該水系高分子としては、水溶性高分子および水系溶媒に分散した高分子挙げられる。

【0157】

該水溶性高分子としては、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン、カラギーナン等の多糖類のような天然化合物や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体やそれらの誘導体等の合成高分子化合物が挙げられる。ゼラチン誘導体としては、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体としては、末端アルキル基変性ポリビニルアルコール、末端メルカプト基変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。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<sub>3</sub>M（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。これらのバインダーは2種以上組み合わせ用いることもできる。

30

40

【0158】

本発明においては、ゼラチン及びゼラチン誘導体、または、ポリビニルアルコールもしくはその誘導体を好ましく用いることができる。

【0159】

前記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-ポリアミド系、メラミン系、ア

50

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。

【0160】

前記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溶解量を求めることができる。

【0161】

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。水系化合物/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。

10

【0162】

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位置でもよいが、対向電極の少なくとも一方の電極面上に付与することが好ましい。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。

20

【0163】

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、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。

【0164】

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。

30

【0165】

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、硬化剤により水系化合物の硬化反応を行うことが望ましい。

【0166】

前記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。水系化合物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。

40

【0167】

これらの硬膜剤は、水系化合物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。

50

## 【0168】

〔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。

10

## 【0169】

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。

20

## 【0170】

〔透明基板〕

本発明で用いることのできる透明基板としては、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号、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。これらの支持体には、米国特許第4,141,735号のようにT<sub>g</sub>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RDN0.308119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。

30

## 【0171】

〔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。

40

## 【0172】

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。

## 【0173】

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

50

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。

#### 【0174】

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。

10

#### 【0175】

##### 〔表示素子駆動方法〕

本発明の表示素子の透明状態及び着色状態の制御方法は、エレクトロクロミック化合物や酸化還元補助化合物の酸化還元電位を基に決められることが好ましい。

20

#### 【0176】

本発明においては、第1の表示電極と、第2の表示電極とが絶縁膜によって隔離して設けられているため、対向電極に対する第1の表示電極の電位と第2の表示電極の電位を独立して制御することができる。その結果、第1のエレクトロクロミック層と第2のエレクトロクロミック層とを独立して着色・消色させることができる。第1のエレクトロクロミック層、第2のエレクトロクロミック層の着色・消色のパターンにより、第1のエレクトロクロミック層のみの発色、第2のエレクトロクロミック層のみの発色、第1のエレクトロクロミック層及び第2のエレクトロクロミック層の両方の発色等の多色表示が可能である。

30

#### 【0177】

さらに、金属塩の溶解析出に伴う白黒表示により、エレクトロクロミック化合物の着色・消色反応と合わせ、黒色、白色、黒以外の着色した状態を可逆的に切り替えることができる。例えば、銀化合物を含有する表示素子の場合、酸化側で黒以外の着色状態を示し、還元側で黒色状態を示す。この場合の制御方法の一例としては、エレクトロクロミック化合物の酸化還元電位より貴な電圧を印加することでエレクトロクロミック化合物を酸化し黒以外の着色状態を示し、エレクトロクロミック化合物の酸化還元電位と銀化合物の析出過電圧の間の電圧を印加することでエレクトロクロミック化合物を還元し白色状態に戻し、銀化合物の析出過電圧より卑な電圧を印加することで銀を電極上に析出させ黒色状態を示し、析出した銀の酸化電位とエレクトロクロミック化合物の酸化還元電位の間の電圧を印加することで析出した銀を溶解して消色する方法が挙げられる。

40

#### 【0178】

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。

50



## 【0179】

〔商品適用〕

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

## 【実施例】

10

## 【0180】

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、特に断りが無い限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

## 【0181】

実施例1

《エレクトロクロミック粒子の作製》

まず、酸化チタンナノ粒子に2-プロモエチルトリクロロシラン、4,4-ピピリジン、1-プロモヘキサンを順次反応させ、エレクトロクロミック粒子1を作製した。

20

## 【0182】

次に、酸化チタンナノ粒子に2-プロモエチルトリクロロシラン、4,4-ピピリジン、2,4-ジニトロクロロベンゼンを順次反応させた。さらに末端を4-シアノアニリンで置換反応し、エレクトロクロミック粒子2を作製した。

## 【0183】

《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)膜を公知の方法に従って形成し、第1の表示電極である透明電極(電極1)を得た。

## 【0184】

30

(電極2の作製)

厚さ1.5mmで2cm×4cmのガラス基板上に、公知の方法を用いて、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-ニッケルの対向電極(電極2)を得た。

## 【0185】

(積層体1の作製)

電極1上に、エレクトロクロミック粒子1の分散液をスピンコート法により塗布し、第1のエレクトロクロミック層とした。続いて、シリカナノ粒子分散液(シーアイ化成社製)をスピンコート法により塗布し、絶縁膜とした。その後、ITO微粒子分散液(三菱マテリアル社製)をスピンコート法により塗布し、第2の表示電極とした。次に、エレクトロクロミック粒子2の分散液をスピンコート法により塗布し、第2のエレクトロクロミック層とした。

40

## 【0186】

その後、200℃で1時間焼結させ、複数の表示電極とエレクトロクロミック層から成る積層体1を得た。

## 【0187】

(積層体2の作製)

第1のエレクトロクロミック粒子1の分散液をピエゾ方式のヘッドを有するインクジェット装置にて、120dpiで電極1上に塗布し、第1のエレクトロクロミック層とした

50

。続いて、シリカナノ粒子分散液（シーアイ化成社製）をインクジェット装置にて120 dpiで塗布し、絶縁膜とした。その後、ITO微粒子分散液（三菱マテリアル社製）をインクジェット装置にて120 dpiで塗布し、第2の表示電極とした。次に、第2のエレクトロクロミック粒子2の分散液をインクジェット装置にて、120 dpiで塗布し、第2のエレクトロクロミック層とした。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cmあたりのドット数を表す。

【0188】

その後、200 で1時間焼結させ、複数の表示電極とエレクトロクロミック層から成る積層体2を得た。

【0189】

《電解液の調整》

（電解液1から11の調製）

下記表1に示す組成で、各種溶媒に支持電解質、酸化還元補助化合物を加えた溶液に、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、電解液1から11を調整した。

【0190】

【表1】

電解液	電解質溶媒		支持電解質		酸化還元補助化合物	
	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)
1	DMSO	2.5	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0.025	無し	—
2	DMSO	2.5	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0.025	B-34	0.1
3	DMSO	2.5	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0.025	A-1	0.1
4	S1-4	2.5	SBP	0.025	無し	—
5	S1-4	2.5	SBP	0.025	B-34	0.1
6	S1-4	2.5	SBP	0.025	B-34	0.01
7	S1-4	2.5	SBP	0.025	A-1	0.01
8	S1-4	2.5	SBP	0.025	M-1	0.01
9	S1-4	2.5	SBP	0.025	B-2	0.01
10	S1-4	2.5	SBP	0.025	M-2	0.01
11	S1-4	2.5	SBP	0.025	A-28	0.01

【0191】

表中、

DMSOは、ジメチルスルホオキシドを表す。

【0192】

SBPは、テトラフルオロホウ酸スピロ-(1,1)-ピピロリジニウムを表す。

【0193】

Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>は、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>を表す。

【0194】

《表示素子の作製》

（表示素子1-1の作製）

電極2と積層体1を75μmのスペーサーを介して貼り合わせ、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1-1を作製した。

【0195】

（表示素子1-2～1-15の作製）

上記表示素子1-1の作製において、電解液と積層体の構成を表2に記載した組み合わせ

10

20

30

40

50

せに変更した以外は同様にして、表示素子 1 - 2 ~ 1 - 15 を得た。

【 0 1 9 6 】

【 表 2 】

素子番号	電解液	積層体	対向電極
1 - 1	1	2	2
1 - 2	2	2	2
1 - 3	3	2	2
1 - 4	4	2	2
1 - 5	5	2	2
1 - 6	6	2	2
1 - 7	7	2	2
1 - 8	8	2	2
1 - 9	9	2	2
1 - 10	10	2	2
1 - 11	11	2	2
1 - 12	6	3	2
1 - 13	7	3	2
1 - 14	8	3	2
1 - 15	9	3	2

10

20

【 0 1 9 7 】

《 表示素子の評価 》

〔 繰返し駆動させたときの反射率の安定性（繰返し耐性）の評価 〕

本実施例のエレクトロクロミック表示装置は、電圧を印加しない状態で、白色を示し、約 60% の高い反射率を示した。次に、定電圧電源の両端子に作製した表示素子の電極を接続し、対向電極に対し第 1 の表示電極に電圧 2.5 V を印加したところ、青色に発色した。次に、対向電極に対し第 2 の表示電極に電圧 2.5 V を印加したところ、緑色に発色した。さらに、第 1 の表示電極及び第 2 の表示電極に電圧 2.5 V を印加したところ、黒色に発色した。すなわち、電圧を印加する表示電極を第 1 の表示電極と第 2 の表示電極との間で選択することにより、容易に多色表示が可能なエレクトロクロミック表示装置が得られた。

30

【 0 1 9 8 】

次に、対向電極に対し、第 1 の表示電極及び第 2 の表示電極に、- 2.5 V の電圧を 1 秒間印加した後に + 2.5 V の電圧を 1 秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長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 - 3700 d 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  $R_{ave3}$  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  $R_{ave4}$  を求めた。 $R_{COLOR1} = |R_{ave3} - R_{ave4}|$  とし、 $R_{COLOR1}$  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。ここでは、 $R_{COLOR1}$  の値が小さいほど、繰返し駆動させたときの反射率の安定性、すなわち繰返し耐性に優れることになる。

40

【 0 1 9 9 】

〔 着色表示の書換速度の評価 〕

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、第 1 の表示電極及び第 2 の表示電極に - 2.5 V の低電圧を 3 秒間印加して白表示させた後に、+ 2.5 V の定電圧を 0.5 秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長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 - 3700 d で測定し、得られた値を  $R_c$  とした。

50

L O R<sub>1</sub>とした。ここでは、R C O L O R<sub>1</sub>の値が小さいほど、着色表示の書換速度が速いことになる。

【0200】

〔着色の均一性の評価〕

上記作製した表示素子の第1の表示電極及び第2の表示電極に - 2 . 5 Vの電圧を1秒間印加した後に + 2 . 5 Vの電圧を1秒間印加して着色表示させたときの着色状態を、下記基準により目視で評価した。

【0201】

：均一な発色状態であり、変色ムラや濃度ムラは認められない

：変色または濃度ムラが認められる

×：変色または濃度ムラが著しい

以上により得られた各表示素子の評価結果を、表3に示す。

【0202】

【表 3】

素子番号	電解質構成			電極構成		評価結果			備考
	溶媒	支持電解質	酸化還元補助化合物	対向側	積層体	繰り返し耐性 $\Delta R_{\text{COLOR1}}(\%)$	書換速度 $R_{\text{COLOR1}}(\%)$	着色の均一性	
1-1	DMSO	Bu <sub>4</sub> NCI <sub>04</sub>	無し	2	2	29	31	×	比較例
1-2	DMSO	Bu <sub>4</sub> NCI <sub>04</sub>	B-34	2	2	10	13	○	本発明
1-3	DMSO	Bu <sub>4</sub> NCI <sub>04</sub>	A-1	2	2	18	15	○	本発明
1-4	S1-4	SBP	無し	2	2	27	26	×	比較例
1-5	S1-4	SBP	B-34	2	2	3	5	○	本発明
1-6	S1-4	SBP	B-34	2	2	2	4	○	本発明
1-7	S1-4	SBP	A-1	2	2	3	6	○	本発明
1-8	S1-4	SBP	M-1	2	2	4	4	○	本発明
1-9	S1-4	SBP	B-2	2	2	6	8	○	本発明
1-10	S1-4	SBP	M-2	2	2	9	11	○	本発明
1-11	S1-4	SBP	A-28	2	2	11	13	△	本発明
1-12	S1-4	SBP	B-34	2	3	3	3	○	本発明
1-13	S1-4	SBP	A-1	2	3	4	6	○	本発明
1-14	S1-4	SBP	M-1	2	3	4	5	○	本発明
1-15	S1-4	SBP	B-2	2	3	6	7	○	本発明

10

20

30

40

## 【0203】

表3に記載の結果より明らかな様に、本発明の構成を満たす表示素子は、比較例に対して、繰返し駆動させたときの反射率の安定性、書換速度および着色の均一性が改善されているのが分かる。

## 【0204】

実施例2

50

実施例 1 に記載の電極、電解液を実施例 2 でも同様に用いた。

【0205】

《エレクトロクロミック粒子の作製》

まず、酸化チタンナノ粒子に例示化合物 (V15) を反応させ、エレクトロクロミック粒子 3 を作製した。

【0206】

次に、酸化チタンナノ粒子に例示化合物 (V18) を反応させ、エレクトロクロミック粒子 4 を作製した。

【0207】

《インク液の調整》

まず、例示化合物 (V15) を 3 mmol / L となるようにアセトニトリル / エタノールに溶解させて、インク液 1 を調整した。

【0208】

次に、例示化合物 (V18) を 3 mmol / L となるようにアセトニトリル / エタノールに溶解させて、インク液 2 を調整した。

【0209】

《積層体の作製》

(積層体 3 の作製)

電極 1 上に、エレクトロクロミック粒子 3 の分散液をスピンコート法により塗布し、第 1 のエレクトロクロミック層とした。続いて、シリカナノ粒子分散液 (シーアイ化成社製) をスピンコート法により塗布し、絶縁膜とした。その後、ITO 微粒子分散液 (三菱マテリアル社製) をスピンコート法により塗布し、第 2 の表示電極とした。次に、エレクトロクロミック粒子 4 の分散液をスピンコート法により塗布し、第 2 のエレクトロクロミック層とした。

【0210】

その後、200 °C で 1 時間焼結させ、複数の表示電極とエレクトロクロミック層から成る積層体 3 を得た。

【0211】

(積層体 4 の作製)

エレクトロクロミック粒子 3 の分散液をピエゾ方式のヘッドを有するインクジェット装置にて、120 dpi で電極 1 上に塗布し、第 1 のエレクトロクロミック層とした。続いて、シリカナノ粒子分散液 (シーアイ化成社製) をインクジェット装置にて 120 dpi で塗布し、絶縁膜とした。その後、ITO 微粒子分散液 (三菱マテリアル社製) をインクジェット装置にて 120 dpi で塗布し、第 2 の表示電極とした。次に、エレクトロクロミック粒子 4 の分散液をインクジェット装置にて、120 dpi で塗布し、第 2 のエレクトロクロミック層とした。

【0212】

その後、200 °C で 1 時間焼結させ、複数の表示電極とエレクトロクロミック層から成る積層体 4 を得た。

【0213】

(積層体 5 の作製)

電極 1 上に、インク液 1 をスピンコート法により塗布し、第 1 のエレクトロクロミック層とした。続いて、シリカナノ粒子分散液 (シーアイ化成社製) をスピンコート法により塗布し、絶縁膜とした。その後、ITO 微粒子分散液 (三菱マテリアル社製) をスピンコート法により塗布し、第 2 の表示電極とした。次に、インク液 2 の分散液をスピンコート法により塗布し、第 2 のエレクトロクロミック層とした。

【0214】

その後、200 °C で 1 時間焼結させ、複数の表示電極とエレクトロクロミック層から成る積層体 5 を得た。

【0215】

10

20

30

40

50

## 《表示素子の作製》

## (表示素子 2 - 1 の作製)

電極 2 と積層体 3 を 75  $\mu\text{m}$  のスペーサーを介して貼り合わせ、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 2 - 1 を作製した。

## 【0216】

## (表示素子 2 - 2 ~ 2 - 18 の作製)

上記表示素子 2 - 1 の作製において、電解質液と積層体の構成を表 4 に記載した構成に変更した以外は同様にして、表示素子 2 - 2 ~ 2 - 18 を得た。

## 【0217】

## 【表 4】

素子番号	電解液	積層体	対向電極
2-1	1	3	2
2-2	2	3	2
2-3	3	3	2
2-4	4	3	2
2-5	5	3	2
2-6	6	3	2
2-7	7	3	2
2-8	8	3	2
2-9	9	3	2
2-10	10	3	2
2-11	11	3	2
2-12	6	4	2
2-13	7	4	2
2-14	8	4	2
2-15	9	4	2
2-16	6	5	2
2-17	7	5	2
2-18	8	5	2

## 【0218】

## 《表示素子の評価》

## 〔繰返し駆動させたときの反射率の安定性（繰返し耐性）の評価〕

本実施例のエレクトロクロミック表示装置は、電圧を印加しない状態で、白色を示し、約 60% の高い反射率を示した。次に、第 1 の表示電極に、電圧 1.5 V を印加したところ、黄色に発色した。次に、第 2 の表示電極に、電圧 1.5 V を印加したところ、マゼンタに発色した。さらに、第 1 の表示電極及び第 2 の表示電極に、電圧 1.5 V を印加したところ、赤色に発色した。すなわち、電圧を印加する表示電極を第 1 の表示電極と第 2 の表示電極との間で選択することにより、容易に多色表示が可能なエレクトロクロミック表示装置が得られた。

## 【0219】

次に、作製した表示素子の第 1 の表示電極及び第 2 の表示電極を負極に、- 1.5 V の電圧を 1 秒間印加した後に + 1.5 V の電圧を 1 秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長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 a v e 3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 a v e 4を求めた。  
 $R_{C O L O R 1} = |R a v e 3 - R a v e 4|$ とし、 $R_{C O L O R 1}$ 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。ここでは、 $R_{C O L O R 1}$ の値が小さいほど、繰返し駆動させたときの反射率の安定性、すなわち繰返し耐性に優れることになる。

【0220】

〔着色表示の書換速度の評価〕

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、表示側の電極に-1.5Vの低電圧を3秒間印加して白表示させた後に、+1.5Vの定電圧を0.5秒間印加して着色表示させたときの可視光領域の極大吸収波長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、得られた値を $R_{C O L O R 1}$ とした。ここでは、 $R_{C O L O R 1}$ の値が小さいほど、着色表示の書換速度が速いことになる。

10

【0221】

〔着色の均一性の評価〕

上記作製した表示素子の第1の表示電極及び第2の表示電極に、-1.5Vの電圧を1秒間印加した後に+1.5Vの電圧を1秒間印加して着色表示させたときの着色状態を、下記基準により目視で評価した。

【0222】

：均一な発色状態であり、変色ムラや濃度ムラは認められない

：変色または濃度ムラが認められる

×：変色または濃度ムラが著しい

以上により得られた各表示素子の評価結果を、表5に示す。

20

【0223】



【表 5】

素子番号	電解質構成			電極構成			評価結果			備考
	溶媒	支持電解質	酸化還元補助化合物	対向側	積層体	金属酸化物	繰り返し耐性 $\Delta R_{\text{COLOR1}}$ (%)	書換速度 $R_{\text{COLOR1}}$ (%)	着色の均一性	
2-1	DMSO	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	無し	2	3	有	27	28	×	比較例
2-2	DMSO	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	B-34	2	3	有	9	12	○	本発明
2-3	DMSO	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	A-1	2	3	有	15	16	○	本発明
2-4	S1-4	SBP	無し	2	3	有	25	28	×	比較例
2-5	S1-4	SBP	B-34	2	3	有	3	3	○	本発明
2-6	S1-4	SBP	B-34	2	3	有	2	3	○	本発明
2-7	S1-4	SBP	A-1	2	3	有	2	4	○	本発明
2-8	S1-4	SBP	M-1	2	3	有	3	4	○	本発明
2-9	S1-4	SBP	B-2	2	3	有	5	8	○	本発明
2-10	S1-4	SBP	M-2	2	3	有	9	10	○	本発明
2-11	S1-4	SBP	A-28	2	3	有	11	11	△	本発明
2-12	S1-4	SBP	B-34	2	4	有	2	3	○	本発明
2-13	S1-4	SBP	A-1	2	4	有	3	4	○	本発明
2-14	S1-4	SBP	M-1	2	4	有	3	3	○	本発明
2-15	S1-4	SBP	B-2	2	4	有	6	6	○	本発明
2-16	S1-4	SBP	B-34	2	5	無	6	11	△	本発明
2-17	S1-4	SBP	A-1	2	5	無	7	14	△	本発明
2-18	S1-4	SBP	M-1	2	5	無	9	13	△	本発明

10

20

30

40

## 【0224】

表5に記載の結果より明らかな様に、本発明の構成を満たす表示素子は、比較例に対して、繰返し駆動させたときの反射率の安定性、書換速度および着色の均一性が改善されて

50

いるのが分かる。

【符号の説明】

【0225】

- 1 透明基板
- 2 第1の表示電極
- 3 第1のエレクトロクロミック層
- 4 絶縁膜
- 5 第2の表示電極
- 6 第2のエレクトロクロミック層
- 7 対向電極
- 8 基板
- 9 白色顔料層
- 10 電解質
- 11 樹脂

【図1】

