

(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2009-288409

(P2009-288409A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)

| | | | | | |
|-----------------------------|--|------------|-----|--|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | テーマコード (参考) |
| G02F 1/15 (2006.01) | | G02F 1/15 | 508 | | 2K001 |
| G02F 1/155 (2006.01) | | G02F 1/155 | | | 2K101 |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 47 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-139368 (P2008-139368) | (71) 出願人 | 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 |
| (22) 出願日 | 平成20年5月28日 (2008.5.28) | (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 |
| | | (72) 発明者 | 石毛 修 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 | 波木井 健 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 | 久光 聡史 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 最終頁に続く |

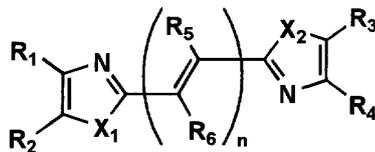
(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 明るい白表示、高コントラストの白黒表示及びフルカラー表示を、簡便な部材構成で実現することができる新規の表示素子を提供する。

【解決手段】 対向電極間に、エレクトロクロミック化合物、金属塩化合物、電解質及び白色散乱物を含有し、対向電極の駆動操作により、黒表示、白表示及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行う表示素子において、前記エレクトロクロミック化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする表示素子。

一般式(1)



【選択図】 なし

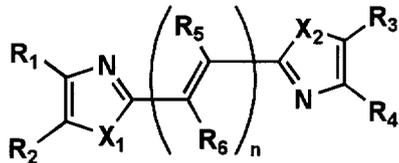
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向電極間に、エレクトロクロミック化合物、金属塩化合物、電解質及び白色散乱物を含む、対向電極の駆動操作により、黒表示、白表示及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行う表示素子において、前記エレクトロクロミック化合物が下記一般式(1)または(2)で表されることを特徴とする表示素子。

【化 1】

一般式(1)



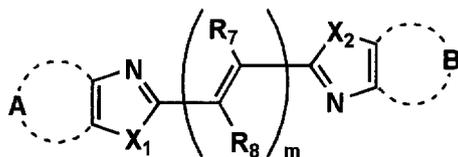
10

(式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表すが、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも1つは置換基を表し、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 が互いに結合し環を形成することはない。 X_1 、 X_2 は、 $-NR_9-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 n は1~3の整数を表し、 R_9 は水素原子または置換基を表す。)

20

【化 2】

一般式(2)



30

(式中、 R_7 、 R_8 は水素原子または置換基を表し、 R_7 と R_8 が互いに連結して5~6員の環を形成してもよい。 X_1 、 X_2 は、 $-NR_9-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 m は0~3の整数を表し、 R_9 は水素原子または置換基を表す。 A 、 B は5~6員の環を形成するのに必要な原子団を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)において、 X_1 、 X_2 が共にNH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】

前記金属塩化合物が銀塩化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の表示素子。

40

【請求項 4】

前記エレクトロクロミック化合物が、対向電極の少なくとも一方の表面上に担持されていることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の表示素子。

【請求項 5】

前記エレクトロクロミック化合物が、 CO_2H 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 及び $-Si(OR)_3$ (R は水素原子またはアルキル基を表す。)から選ばれる少なくとも1つの置換基を有することを特徴とする請求項1~4いずれか1項に記載の表示素子。

50

【請求項 6】

前記対向電極の少なくとも一方が金属酸化物多孔質層から成り、エレクトロクロミック化合物を金属酸化物多孔質層に担持させたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

【請求項 7】

前記白色散乱物が、 TiO_2 、 ZnO または Al_2O_3 を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

【請求項 8】

カソード反応で黒色状態を表示することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の表示素子。

10

【請求項 9】

前記黒以外の着色表示が、互いに異なる色相となる表示領域を平面配置することによるカラー表示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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

20

【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発光型ディスプレイを注視する必要があり、これらの行為は必ずしも人間に優しいとは言い難く、一般に発光型ディスプレイの欠点として、フリッカーで目が疲労する、持ち運びに不便、読む姿勢が制限され、静止画面に視線を合わせる必要が生じる、長時間読むと消費電力が高くなる等が知られている。

【0004】

これらの欠点を補う表示手段として、外光を利用し、画像保持のため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、未だ十分な性能を有しているとはいえない。例えば、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、構成部材の作製に用いる製法の多くも簡便とは言い難い。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、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く、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。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等、これまで知られているメモリー性反射型ディスプレイでカラー表示を行おうとした場合に十分な性能を有しているものはこれまで知られていなかった。

30

40

【0005】

フルカラー表示が可能な方式として、エレクトロクロミック方式が知られており、3V 以下の低電圧で駆動可能であるが、明るい白で、十分な白黒コントラスト、さらにカラーを表示しようとした場合、異なる色を 3 層積層する必要があり、複雑な素子構成によるコスト高が懸念される。また、平地混合によるフルカラーエレクトロクロミック素子（例えば、特許文献 1 参照）が知られているが、この方式では、平地混合のため濃い黒が得られず、白黒コントラストが十分ではない。また、ポリピリジン系化合物をエレクトロクロミック素子に用いること（例えば、特許文献 2 参照）が知られているが、この構成では、表示色として 2 色しか表示できず、特に黒表示が得られない。

【0006】

50

黒表示が可能な方式としては、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（例えば、特許文献3参照）。ED方式は、十分な白黒コントラストを得るのには有利な方法ではあるが、フルカラーを表示するにはB、G、RもしくはY、M、Cのカラーフィルターを用いる必要があるため、その十分な白黒コントラストを活かしきれないという課題が存在していた。

【特許文献1】特開2003-270670号公報

【特許文献2】特許第2930860号公報

【特許文献3】特開2003-241227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

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、明るい白表示、高コントラストの白黒表示及びフルカラー表示を、簡便な部材構成で実現することができる新規の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】

【0008】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0009】

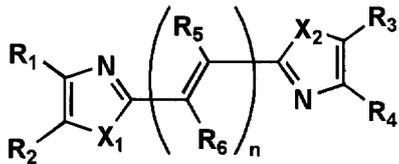
1. 対向電極間に、エレクトロクロミック化合物、金属塩化合物、電解質及び白色散乱物を含むし、対向電極の駆動操作により、黒表示、白表示及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行う表示素子において、前記エレクトロクロミック化合物が下記一般式(1)または(2)で表されることを特徴とする表示素子。

20

【0010】

【化1】

一般式(1)



30

【0011】

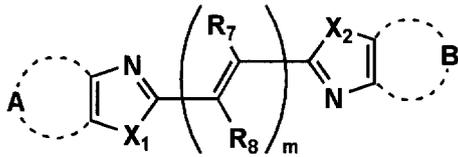
(式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表すが、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも1つは置換基を表し、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 が互いに結合し環を形成することはない。 X_1 、 X_2 は、 $-NR_9-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 n は1～3の整数を表し、 R_9 は水素原子または置換基を表す。)

【0012】

40

【化2】

一般式(2)



10

【0013】

(式中、 R_7 、 R_8 は水素原子または置換基を表し、 R_7 と R_8 が互いに連結して5～6員の環を形成してもよい。 X_1 、 X_2 は、 $-NR_9-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表し、 m は0～3の整数を表し、 R_9 は水素原子または置換基を表す。A、Bは5～6員の環を形成するのに必要な原子団を表す。)

2. 前記一般式(1)において、 X_1 、 X_2 が共にNHであることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

【0014】

3. 前記金属塩化合物が銀塩化合物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。

20

【0015】

4. 前記エレクトロクロミック化合物が、対向電極の少なくとも一方の表面上に担持されていることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の表示素子。

【0016】

5. 前記エレクトロクロミック化合物が、 CO_2H 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 及び $-Si(OR)_3$ (R は水素原子またはアルキル基を表す。)から選ばれる少なくとも1つの置換基を有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の表示素子。

【0017】

6. 前記対向電極の少なくとも一方が金属酸化物多孔質層から成り、エレクトロクロミック化合物を金属酸化物多孔質層に担持させたことを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の表示素子。

30

【0018】

7. 前記白色散乱物が、 TiO_2 、 ZnO または Al_2O_3 を含むことを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の表示素子。

【0019】

8. カソード反応で黒色状態を表示することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の表示素子。

【0020】

9. 前記黒以外の着色表示が、互いに異なる色相となる表示領域を平面配置することによるカラー表示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。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明により、明るい白表示、高コントラストの安定な白黒表示及びフルカラー表示を、簡便な部材構成で実現することができる新規の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】

【0022】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0023】

50

《表示素子の基本構成》

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説明する。

【0024】

本発明の表示素子は、対向電極の駆動操作により、黒表示、白表示及び黒以外の着色表示の3色以上の多色表示を行うことを特徴とする。

【0025】

本発明の表示素子において、表示部には、対応する1つの対向電極が設けられている。表示部に近い対向電極の1つである電極1にはITO電極等の透明電極、他方の電極2には導電性電極が設けられている。電極1と電極2との間に、本発明に係るエレクトロクロミック化合物、金属塩化合物、電解質及び白色散乱物を含有する。対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、エレクトロクロミック化合物及び金属塩化合物の各酸化・還元各状態の着色状態の相違と電極間に配置した白色散乱物とを利用して、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。

10

【0026】

また、黒以外の着色表示が、互いに異なる色相となる表示領域を平面配置することで、カラー表示と白黒表示を行うことが好ましく、異なる色相となる表示領域を平面配置する方法が、異なる種類のエレクトロクロミック化合物を金属酸化物多孔質層に担持させることが好ましい。

【0027】

本発明の表示素子においてフルカラー表示を行う場合には、1対の対向電極間を隔壁で区切り、異なる着色を有する電解液（異なる種類のエレクトロクロミック化合物を含む電解液）を各隔壁に封入して平面配置を行う方法、隔壁を用いずに金属酸化物多孔質層に異なるエレクトロクロミック化合物を塗り分けて担持する方法が挙げられる。塗り分け方法としては、印刷法、インクジェット法が挙げられる。

20

【0028】

また、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、酸化還元される補助化合物（プロモーター）を添加してもよい。

【0029】

（プロモーター）

プロモーターとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。特に対極反応物質として利用する場合には、公知のエレクトロクロミック化合物（以下、EC化合物ともいう）を利用することが可能である。また酸化還元メディエーターとして利用する場合は、表示色素として用いるEC化合物の特性に合わせ、有機合成化学協会誌第43巻第6号（「電気エネルギーを利用する有機合成」特集号）（1985）等に記載されている公知のメディエーターを適宜選択して用いることができる。

30

【0030】

本発明に用いることができる好ましいプロモーターとしては、例えば以下のような化合物が挙げられる。

- 1) TEMPO等に代表されるN-オキシル誘導体、N-ヒドロキシフタルイミド誘導体、ヒドロキサム酸誘導体等、N-O結合を有する化合物
- 2) ガルビノキシル等、O-位に嵩高い置換基を導入したアリロキシ遊離基を有する化合物
- 3) フェロセン等、メタロセン誘導体
- 4) ベンジル（ジフェニルエタンジオン）誘導体
- 5) テトラゾリウム塩/ホルマザン誘導体
- 6) 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化合物
- 7) ピオロゲン等ピリジニウム化合物

40

その他、ベンゾキノン誘導体、ベルダジル等ヒドラジル遊離基化合物、チアジル遊離基化合物、ヒドラゾン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアリルアミン誘導体、テトラチアフルバレン誘導体、テトラシアノキノジメタン誘導体、チアントレン誘導体等もブ

50

ロモーターとして用いることが出切る。

【0031】

本発明の表示素子においては、上記1)から7)の範疇のプロモーターが好ましく、特に1)が好ましい。

【0032】

《電極》

(表示電極)

本発明の表示素子においては、対向電極のうち、表示部側に透明電極を用いることが好ましい。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、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 / 以下が好ましく、10 / 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、0.1~20 μmであるのが一般的である。

10

【0033】

(金属酸化物多孔質層)

前記表示部側の透明電極上にはEC化合物等を固定化するために、金属酸化物多孔質層を形成することが好ましい。金属酸化物多孔質層は、表面積を大きくするため、その表面及び内部に、EC化合物等を担持可能な微細孔を有している。前記金属酸化物多孔質層の比表面積は、1~5000 m²/gが好ましく、10~2500 m²/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化合物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

【0034】

金属酸化物多孔質層は、例えば、金属酸化物の複数個の半導体微粒子を結着または接触させることにより形成することができる。

30

【0035】

前記金属酸化物多孔質層に含まれる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また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、非晶質またはこれらの混合形態であってもよい。

【0036】

前記半導体微粒子としては、金属酸化物半導体微粒子が好ましい。金属酸化物半導体は、金属酸化物で半導体の性質を持つものであり、例えば、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、SrTiO₃、WO₃、ZnO、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、V₂O₅、In₂O₃、CdO、MnO、CoO、TiSrO₃、KTiO₃、Cu₂O、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、等が挙げられる。

40

【0037】

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0.1~1000 nmが好ましく、1~100 nm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。

【0038】

50

本発明の一般式(1)で表されるEC化合物を電極上に化学吸着、物理吸着等によって担持した電極も好ましく利用することができ、EC化合物の発消色を電気化学的に繰り返すことにより、可逆的、かつ、メモリー性を有するフルカラー表示材料として利用することができる。使用例として、例えば、図1で表されるように、表示電極、表示層、電解質、白色反射層、対向電極が設けられた表示素子において、表示層として、本発明のEC化合物を酸化チタン等の金属酸化物から成る多孔質と反応させた層を用い、対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、EC化合物の酸化還元が行われ、酸化還元各状態の着色状態の相違と、電極間に配置した白色散乱層とを利用して、着色表示と白表示を行うことができる。

【0039】

10

(対向電極)

本発明の表示素子において、表示部側でない電極としては、金属電極、カーボン電極等が挙げられるが、金属電極が好ましい。金属電極としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマス、及びそれらの合金等の公知の金属種を用いることができる。金属電極は、電解質中の銀の酸化還元電位に近い仕事関数を有する金属が好ましく、中でも銀または銀含有率80%以上の銀電極が、銀の還元状態維持のために有利であり、また電極汚れ防止にも優れる。電極の作製方法は、蒸着法、印刷法、インクジェット法、スピンコート法、CVD法等の既存の方法を用いることができる。

【0040】

《エレクトロクロミック化合物(EC化合物)》

20

本発明に係るEC化合物について説明する。

【0041】

本発明の表示素子に用いられるEC化合物は、エレクトロクロミック現象を有する化合物のことであり、エレクトロクロミック現象とは、物質の酸化還元反応を電氣的、あるいは電気化学的にコントロールすることにより、可視領域での電子遷移エネルギーを変化させ、物質の色を変える現象である。以下、本発明に係る前記一般式(1)または(2)で表されるEC化合物について説明する。

【0042】

(一般式(1)で表される化合物)

本発明に係わるEC化合物(以下、本発明のEC化合物ともいう)は一般式(1)で表されるが、一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表す。

30

【0043】

置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等)、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、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、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、メトキシエチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-ニトロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基等)、複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、ヒドロキシル基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、イソプロピオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基等)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、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、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

40

50

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、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチ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)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2 - エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、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、オクチルアミノカルボニル基、2 - エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチ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)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2 - ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(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、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等)、シアノ基、アミノ基(例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、プロピオアミド基、イソプロピオアミド基、ブタンアミド基、ピバロイルアミド基等)等が挙げられるが、 $R_1 \sim R_4$ として、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基であり、より好ましくは、水素原子、アリール基、アミノ基である。アリール基としてはフェニル基が好ましく、アミノ基としてはフェニルアミノ基が好ましい。これらのフェニル基、フェニルアミノ基はさらに置換基を有していてもよい。

10

20

30

40

50

【0044】

$R_5 \sim R_6$ として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルオキシ基、アルコキシ基、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。

【0045】

$R_1 \sim R_6$ のうち少なくとも1つは置換基を表すが、置換基を導入することによって本発明のEC化合物の溶解性が向上し、また、導入する置換基の種類によって、本発明のEC化合物の着色時の波長、酸化還元電位、吸着性等、様々な物性を付与、コントロールすることが可能となる。

【0046】

また、本発明において、一般式(1)で表される化合物の溶解性及び着色時の可視領域における色調、及び安定性の観点から、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 が互いに結合し環を形成することはない。

【0047】

一般式(1)において、 X_1 、 X_2 は、それぞれ -NR₉ -、-O - または -S - を表すが、好ましくは -NR₉ - である。

【0048】

R_9 は水素原子または置換基を表し、 R_9 として好ましくは水素原子である。置換基としては、 $R_1 \sim R_6$ で表される置換基と同様のものが挙げられるが、好ましくは、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、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、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、メトキシエチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p - ニトロフェニル基、p - フルオロフェニル基、p - メトキ

シフェニル基等)、複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)であり、より好ましくはアルキル基、アリール基である。アルキル基として好ましくは、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基である。アリール基として好ましくは、フェニル基である。

10

【0049】

X_1 、 X_2 は、同じであっても異なってもよいが、好ましくは同じ場合である。

【0050】

一般式(1)において、 n は1~3の整数を表すが、本発明のEC化合物が着色時に可視領域に良好な吸収を持つために好ましくは1~2の整数であり、より好ましくは1である。

【0051】

(一般式(2)で表される化合物)

一般式(2)において、 R_7 、 R_8 は水素原子または置換基を表すが、好ましくは水素原子である。置換基としては、前記一般式(1)において $R_1 \sim R_6$ で表される置換基と同様のものが挙げられるが、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルオキシ基、アルコキシ基、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。

20

【0052】

R_7 と R_8 が互いに連結し5~6員の環を形成していてもよく、5~6員の環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、チアゾール環、オキサゾール環等が挙げられるが、好ましくは、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環であり、より好ましくは、ベンゼン環、チオフェン環である。

30

【0053】

一般式(2)において、 X_1 、 X_2 は、一般式(1)の X_1 、 X_2 と同様に、 $-NR_9$ 、 $-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を表すが、好ましくは $-NR_9-$ である。

【0054】

R_9 は水素原子または置換基を表し、 R_9 として、好ましくは水素原子である。置換基としては $R_1 \sim R_6$ で表される置換基と同様のものが挙げられるが、好ましくは、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、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、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、メトキシエチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-ニトロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-メトキシフェニル基等)、複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)であり、より好ましくはアルキル基、アリール基である。アルキル基として好ましくは、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基である。アリール基とし

40

50

て好ましくは、フェニル基である。

【0055】

X_1 、 X_2 は、同じであっても異なってもよいが、好ましくは同じ場合である。

【0056】

一般式(2)において、 m は0~3の整数を表すが、本発明のEC化合物が着色時に可視領域に良好な吸収を持つために好ましくは0~2の整数であり、より好ましくは0~1である。

【0057】

一般式(2)において、 A 、 B は5~6員の環を形成するために必要な原子団を表し、5~6員の環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、チアゾール環、オキサゾール環等が挙げられるが、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環であり、より好ましくは、ベンゼン環である。またこれらの5~6員の環がさらに置換基を有していてもよく、置換基としては $R_1 \sim R_6$ で表される置換基と同様のものが挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基、カルボキシル基であり、より好ましくは、アルキル基、カルボキシル基である。

10

【0058】

本発明の一般式(1)または(2)で表される化合物は、電気的に酸化還元反応を行うことが可能であるが、酸化体もしくは還元体のどちらか一方が、一般式(1)または(2)で表される構造を有していればよく、好ましくは還元体の構造が一般式(1)または(2)で表される場合である。

20

【0059】

(担持)

本発明においては、EC化合物が、対向電極の少なくとも一方の表面上に担持されていることが好ましい。本発明において担持されているとは、化学吸着、物理吸着等によって固定化されている状態を表し、化学吸着とは固体表面の吸着現象のうち、その原因が共有結合、配位結合、イオン結合、金属結合、水素結合等の化学結合力であるものを言い、吸着熱は、通常20~100 kcal/mol程度である。一方、物理吸着とは、その吸着現象の原因がファンデルワールス力によって、固体表面に濃縮される現象を示し、吸着熱は、10 kcal/mol以下である。

30

【0060】

また、好ましくは、EC化合物が $-CO_2H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-Si(OR)_3$ (R は水素原子、アルキル基を表す。)から選ばれる少なくとも1つの置換基によって、対向電極の少なくとも一方の表面上に担持されることが好ましく、さらに好ましくは、 $-Si(OR)_3$ (R は水素原子、アルキル基を表す。)によって、電極の表面上に担持されている場合である。

【0061】

$-Si(OR)_3$ (R は水素原子、アルキル基を表す。)で表される置換基によって電極の表面上に担持されているとは、例えば、 $-Si(OR)_3$ (R は水素原子、アルキル基を表す。)をそのまま、もしくは、加水分解した後、電極上もしくは電極上の金属酸化物多孔質層にシラノール結合を介して結合させる方法等が挙げられるが、好ましくは、シラノール結合を介して金属酸化物多孔質層に結合させる方法である。

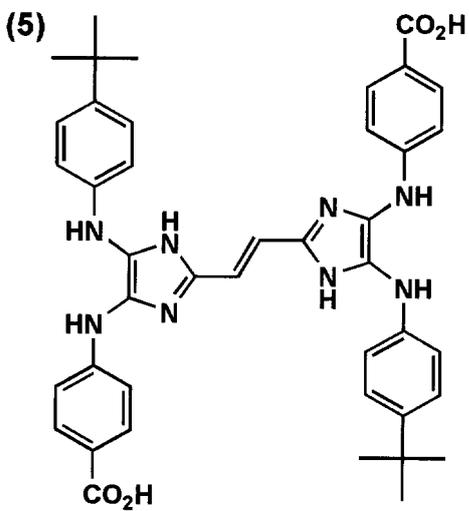
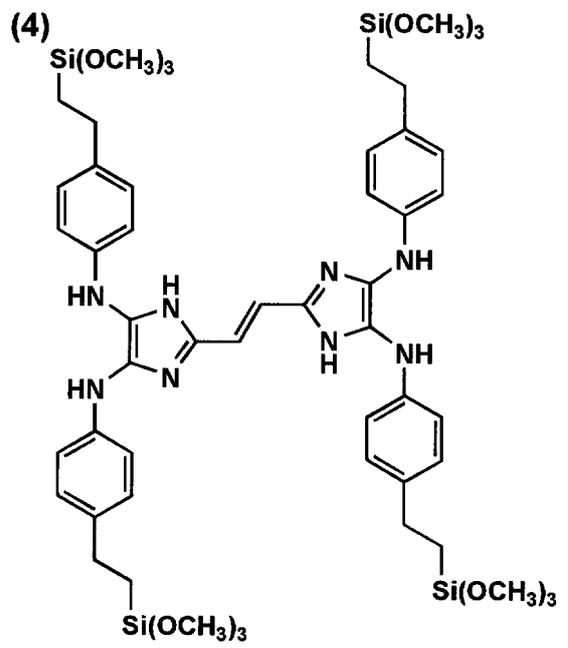
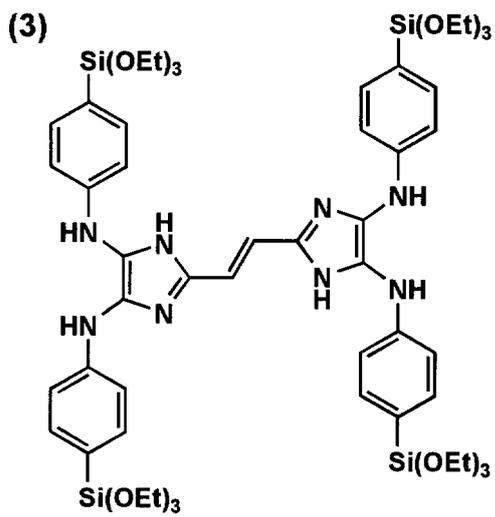
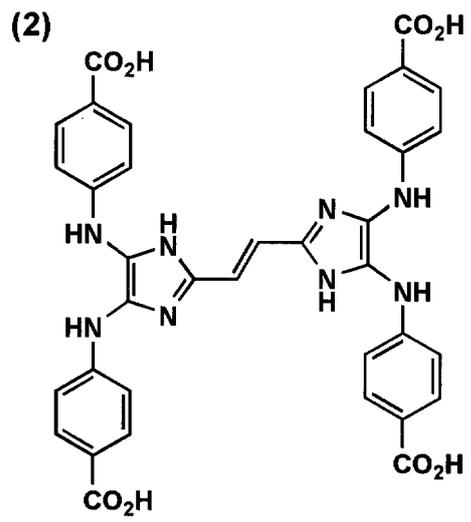
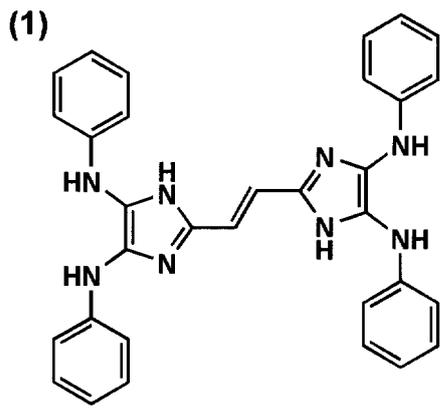
40

【0062】

以下に、一般式(1)、(2)で表されるEC化合物の具体例を示すが、本発明はこれら例示する化合物に限定されるものではない。

【0063】

【化 3】



10

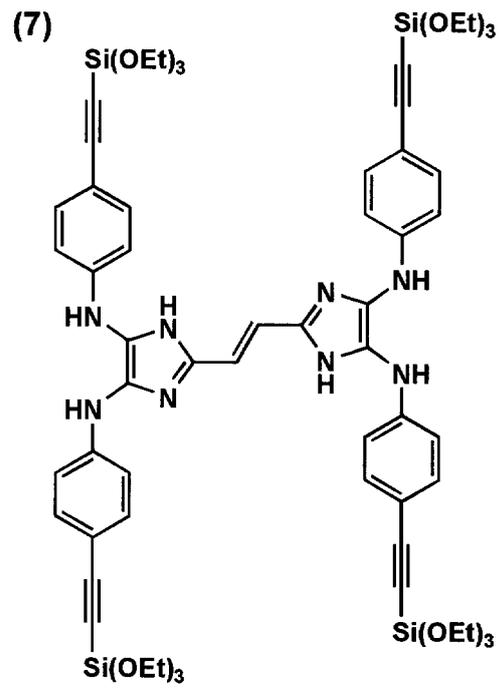
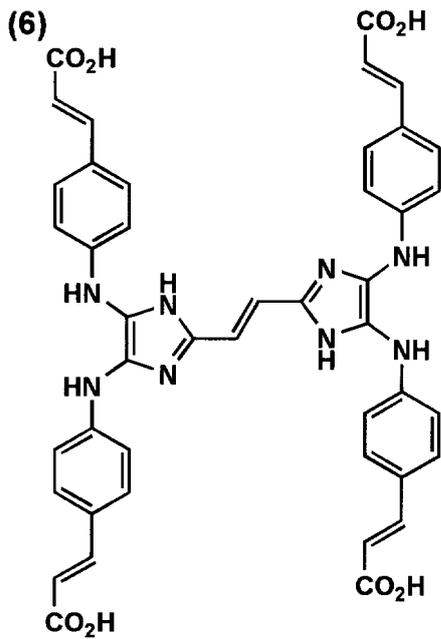
20

30

40

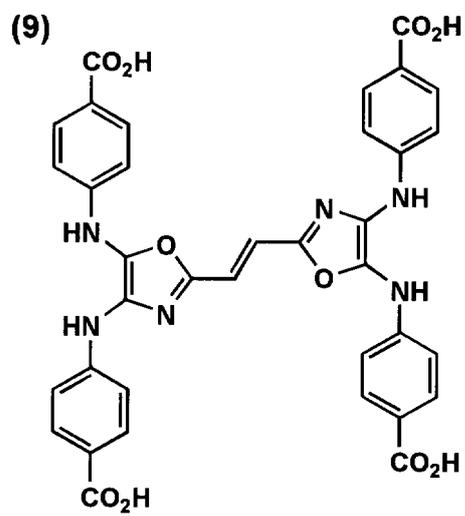
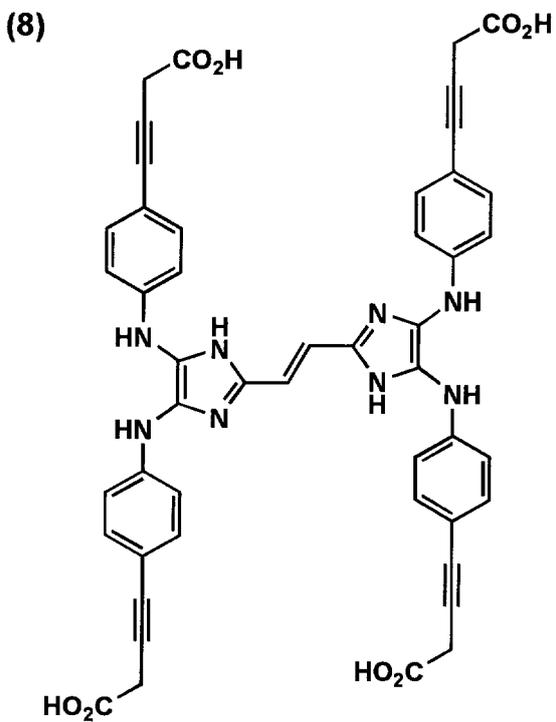
【 0 0 6 4 】

【化 4】



10

20

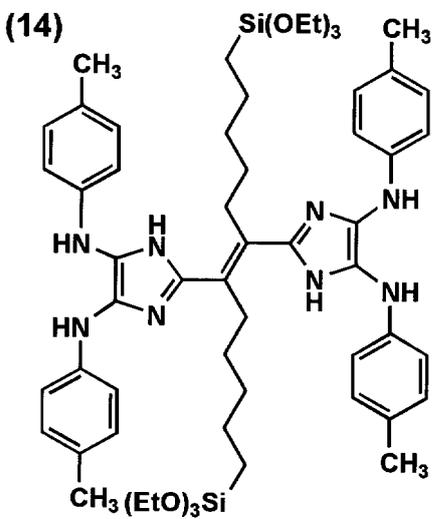
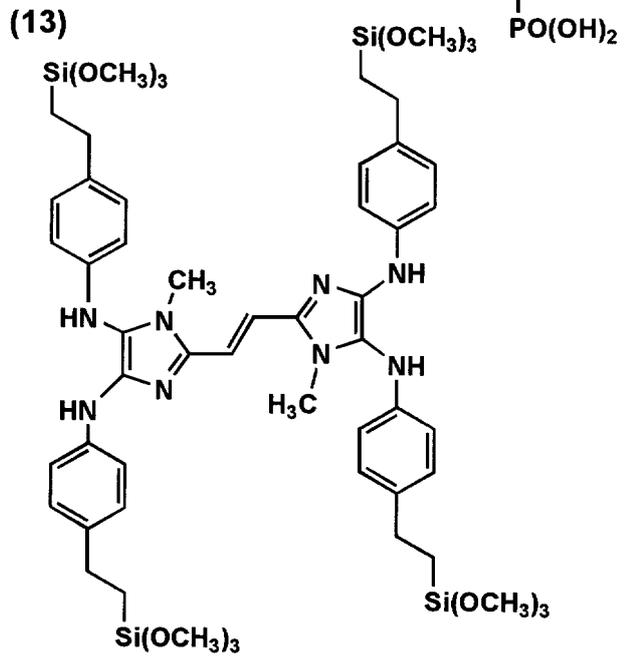
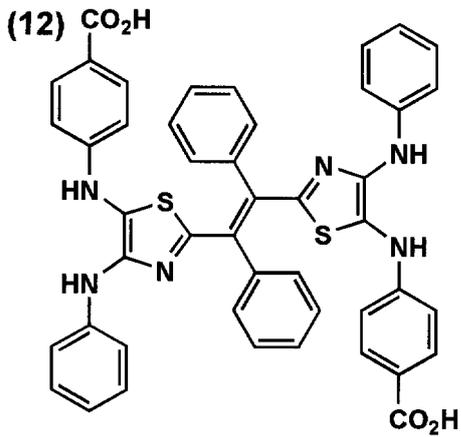
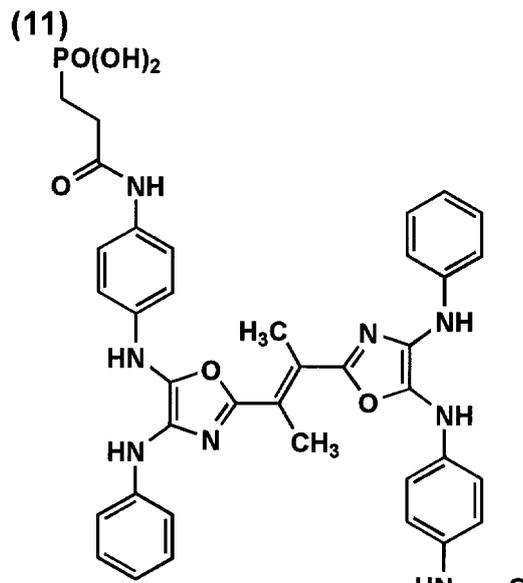
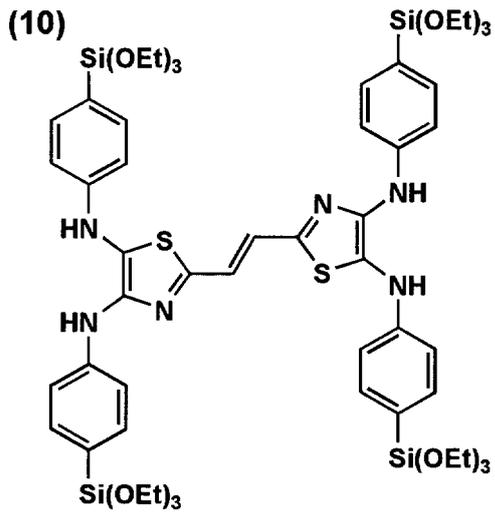


30

40

【 0 0 6 5 】

【化5】



10

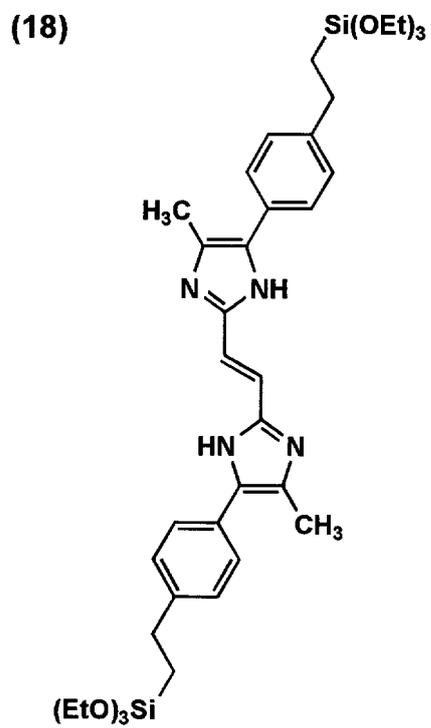
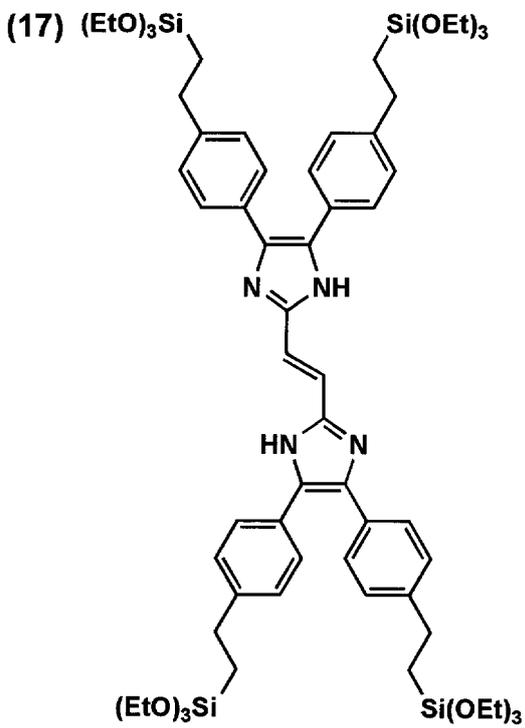
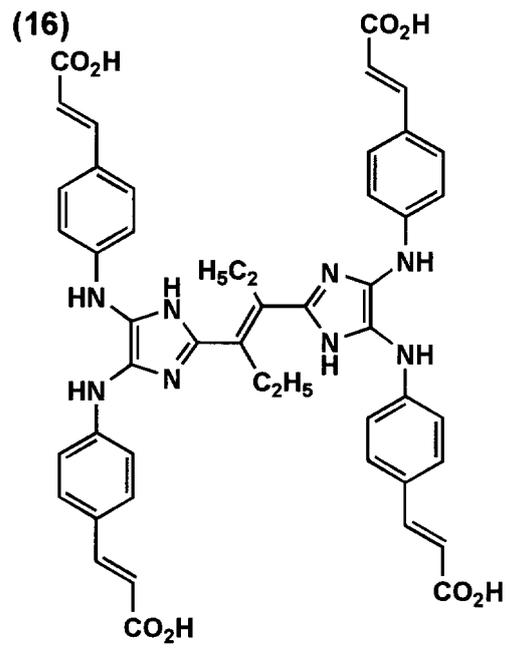
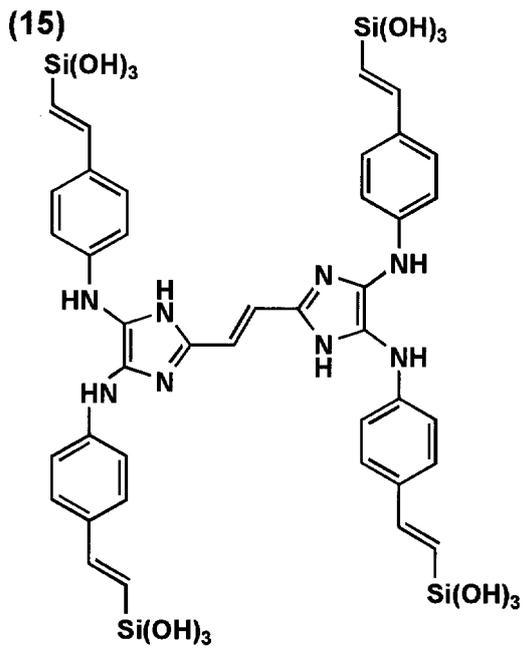
20

30

40

【0066】

【化 6】



10

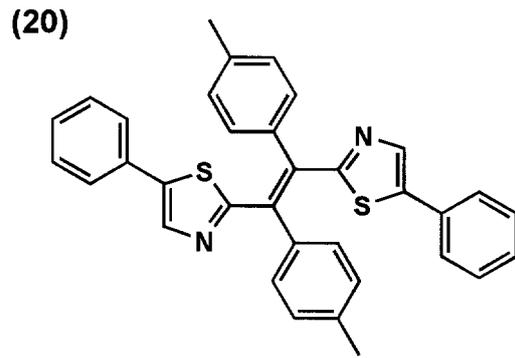
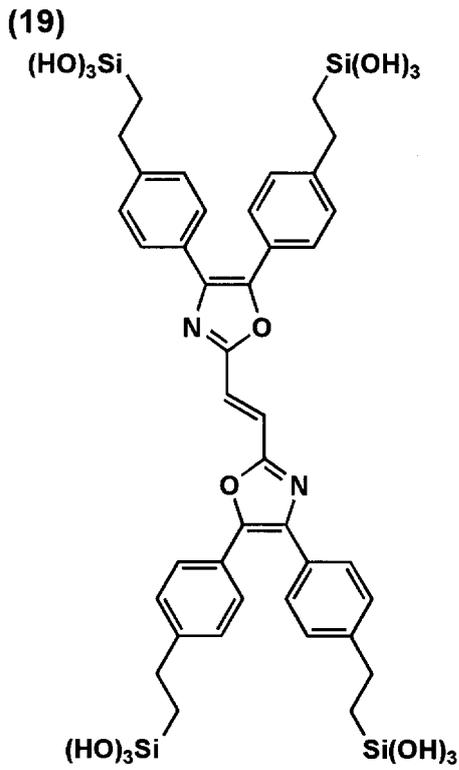
20

30

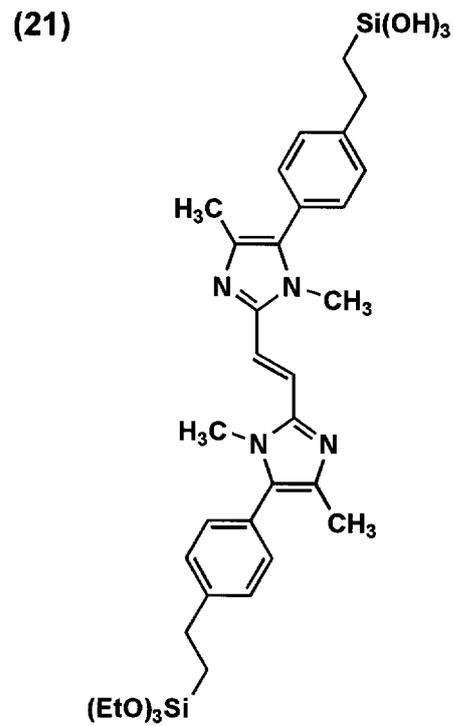
40

【 0 0 6 7 】

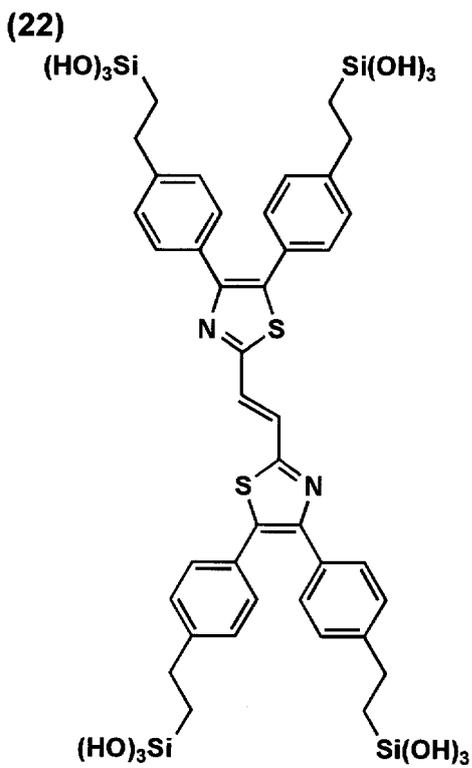
【化 7】



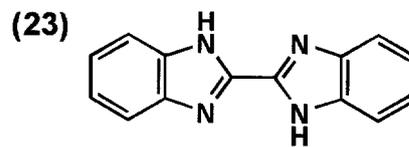
10



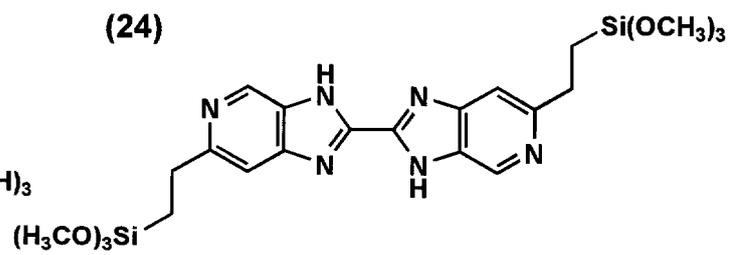
20



30

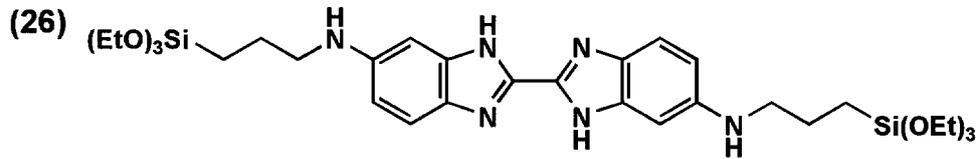
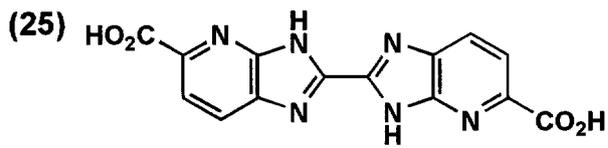


40

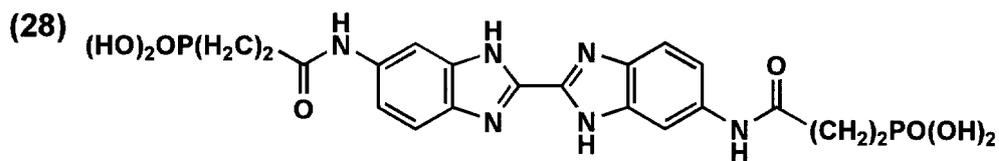
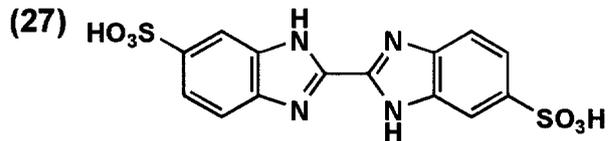


【 0 0 6 8 】

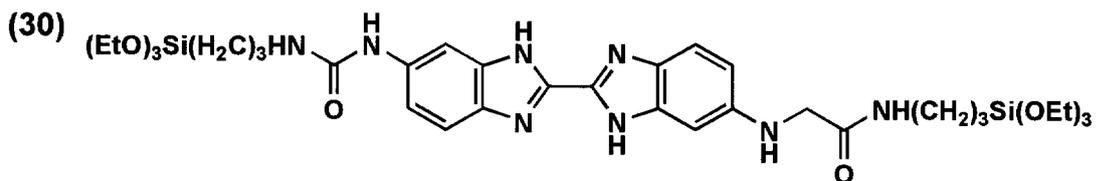
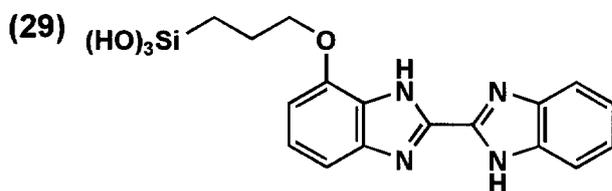
【化 8】



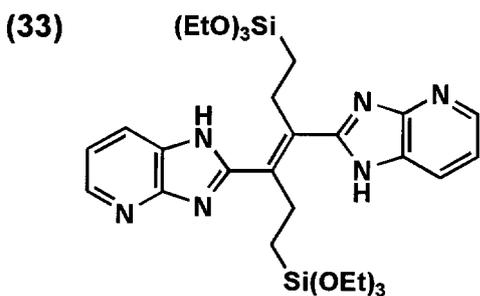
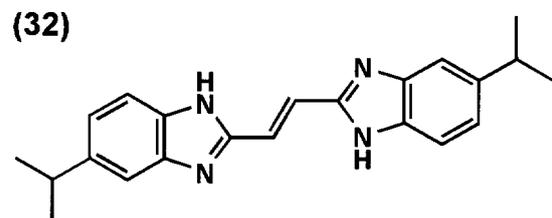
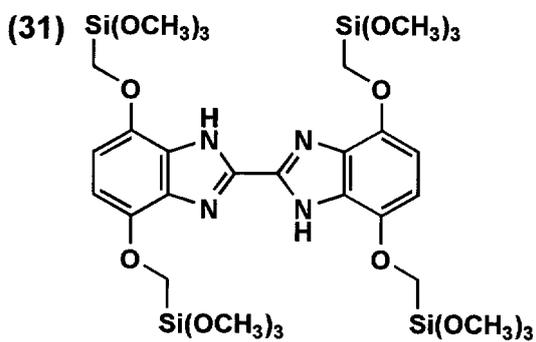
10



20



30



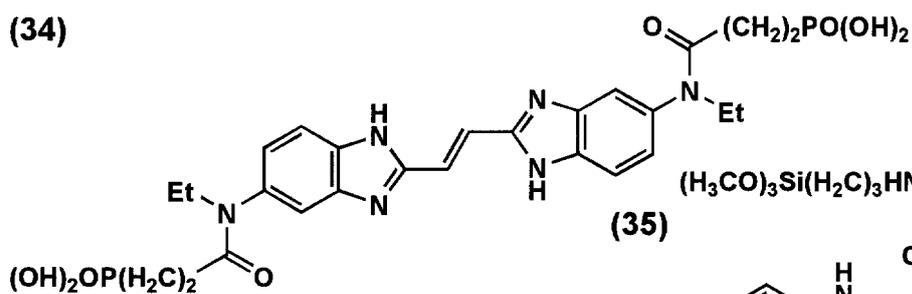
40

【 0 0 6 9 】

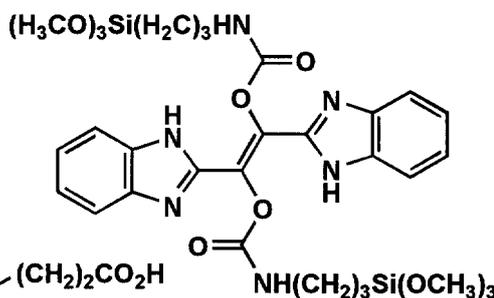
50

【化 9】

(34)

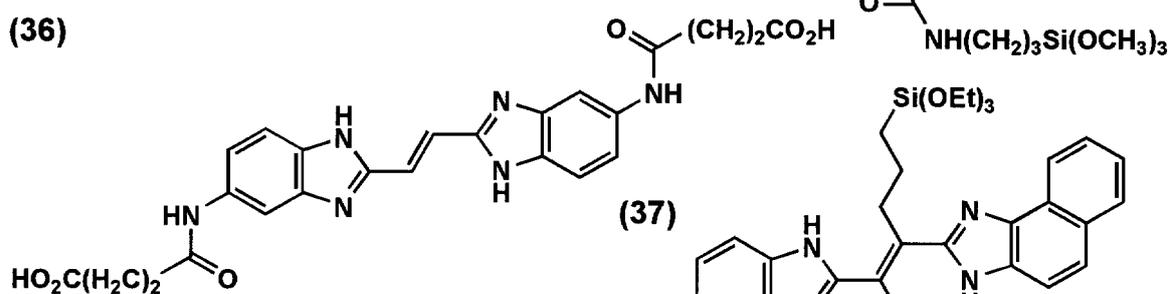


(35)

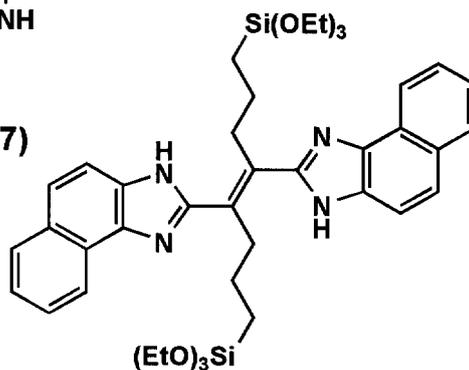


10

(36)

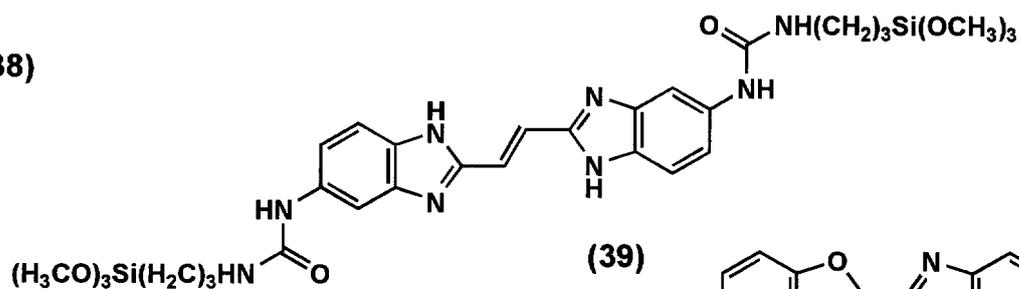


(37)

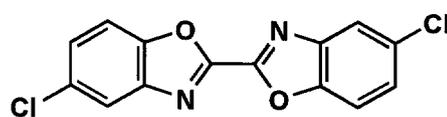


20

(38)

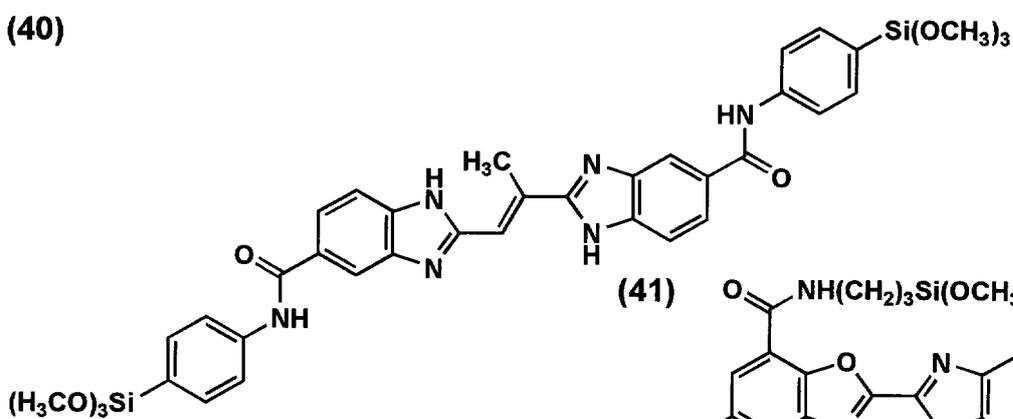


(39)

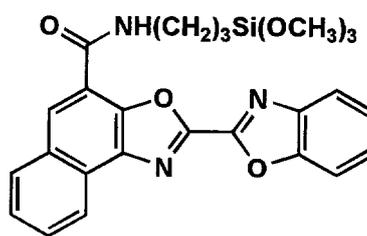


30

(40)



(41)



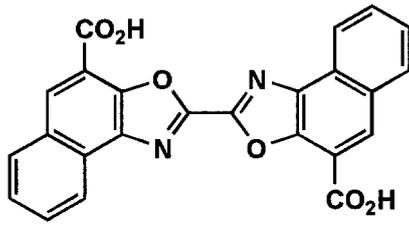
40

【 0 0 7 0 】

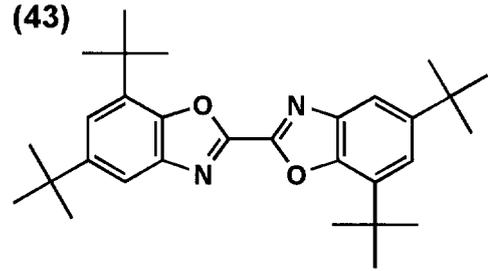
50

【化 1 0】

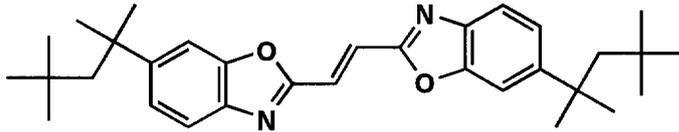
(42)



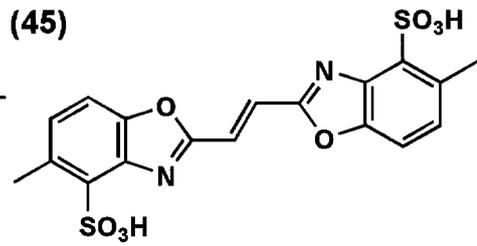
(43)



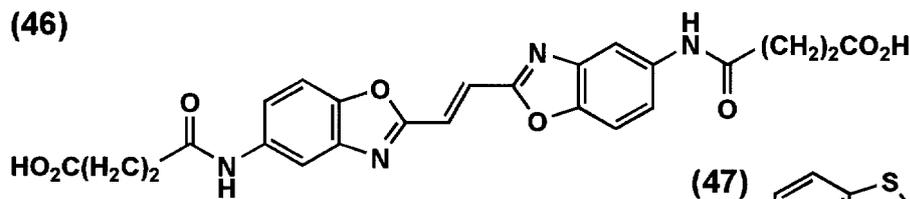
(44)



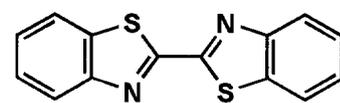
(45)



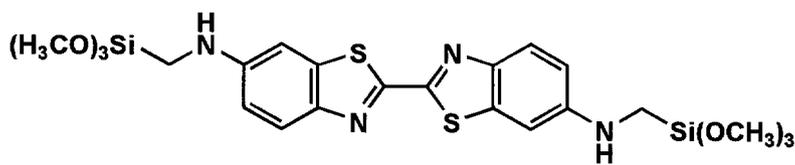
(46)



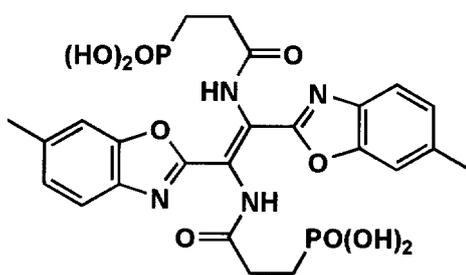
(47)



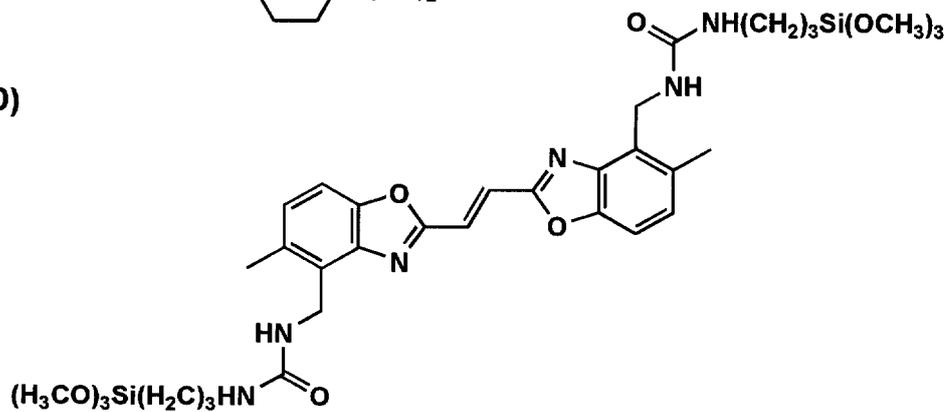
(48)



(49)



(50)



10

20

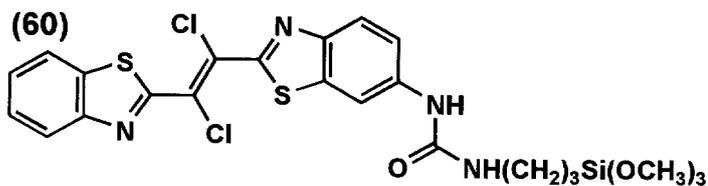
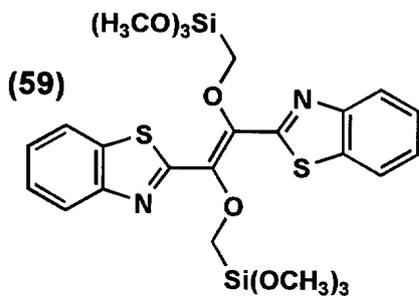
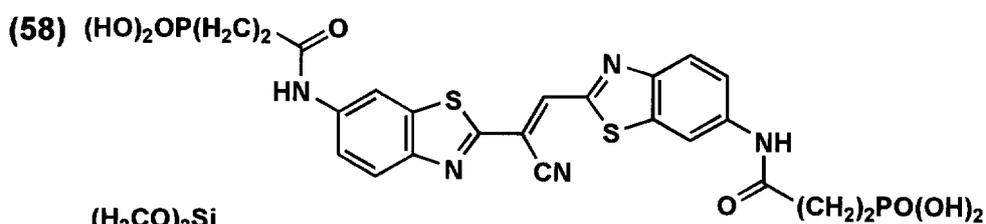
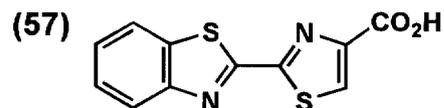
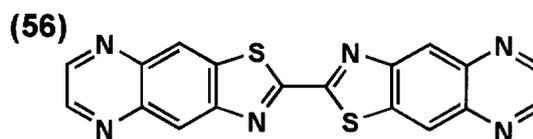
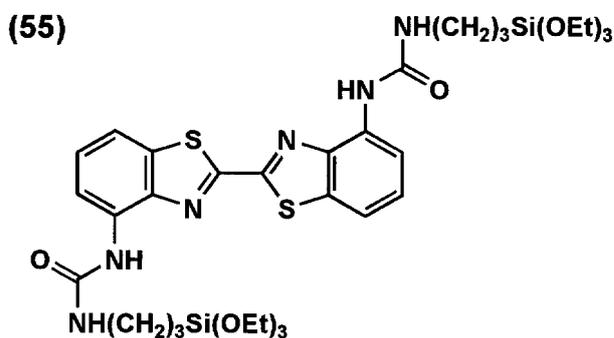
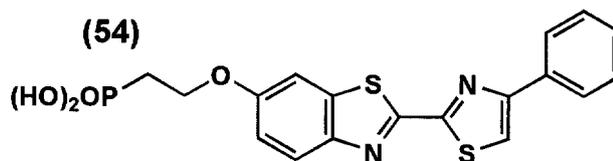
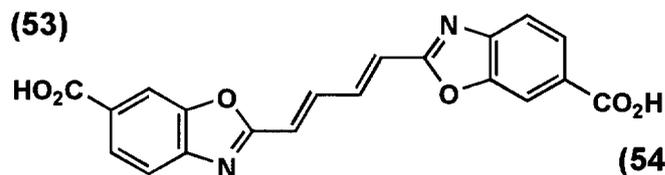
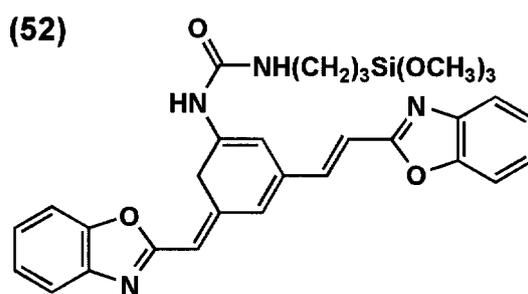
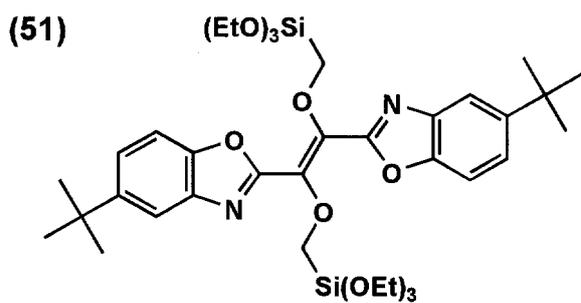
30

40

【 0 0 7 1】

50

【化 1 1】



10

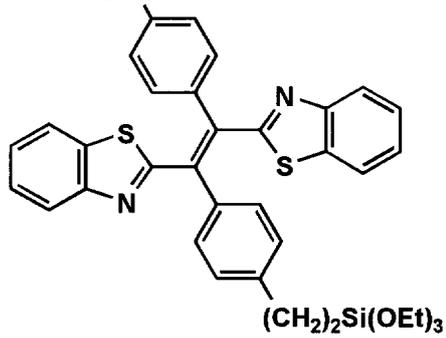
20

30

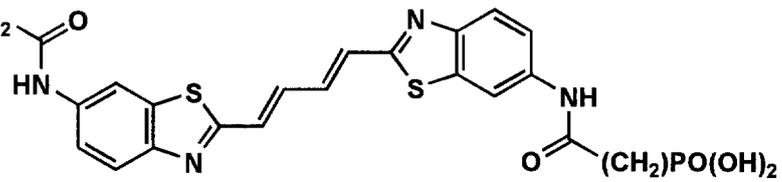
40

【 0 0 7 2 】

【化 1 2】

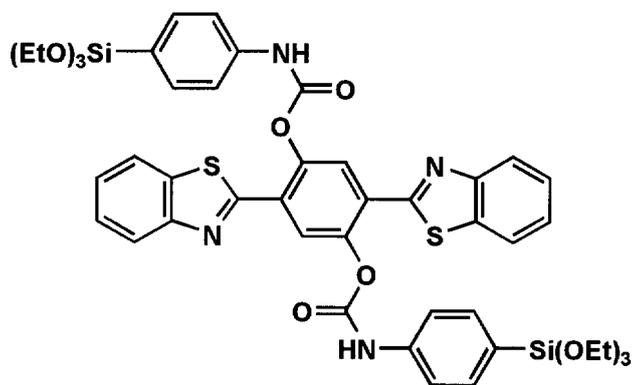
(61) $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{H}_2\text{C})_2$ 

10

(62) $(\text{HO})_2\text{OP}(\text{H}_2\text{C})_2$ 

20

(63)



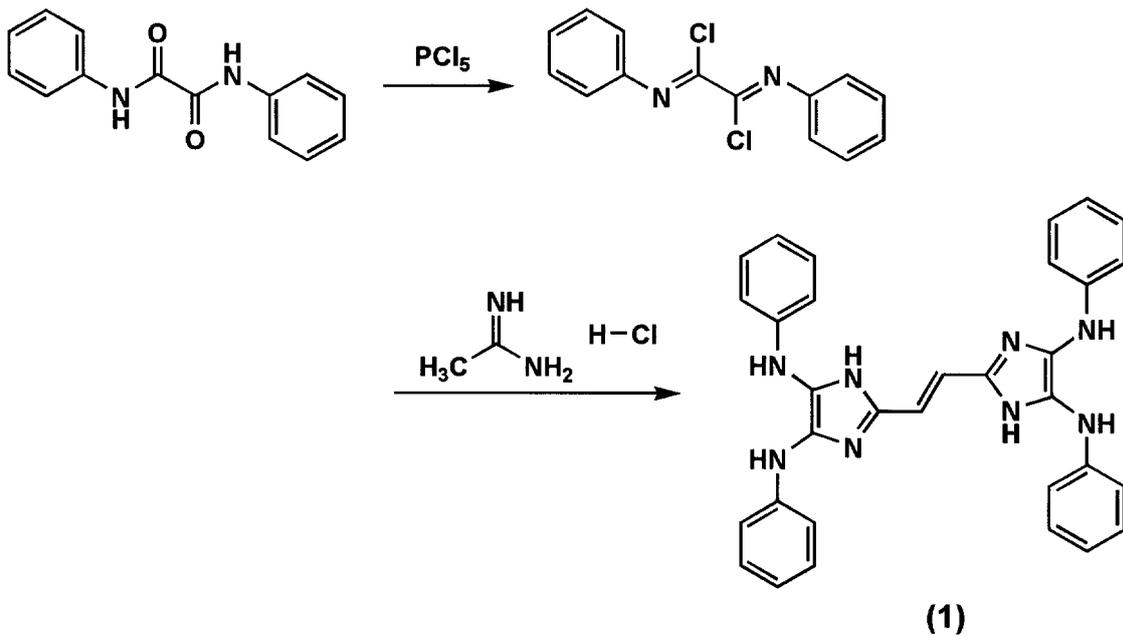
30

【 0 0 7 3 】

以下に、例示化合物(1)の合成例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではなく、従来公知の様々なルート、処方を用いて合成することができる。

【 0 0 7 4 】

【化 1 3】



10

20

【0075】

トルエン 80 ml 中に、N,N'-ジフェニルオキサリルアミンを 4.81 g と五塩化リン 12.5 g を加え、約 1 時間加熱還流を行った。反応液を約 30 ml まで減圧濃縮した後、-20℃ に冷却し、析出した結晶をろ過、n-ヘプタンより再結晶を行い、N,N'-ジフェニルオキサリミドイルジクロリドを 3.60 g (65.0%) 得た。

【0076】

アセトニトリル 20 ml 中に、得られた N,N'-ジフェニルオキサリミドイルジクロリド 2.77 g、アセトアミジン塩酸塩 0.95 g、トリエチルアミン 3.54 g を加え、約 4 時間加熱還流を行った。反応液を室温まで冷却後、生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で除去し、ろ液を濃縮後、N,N'-ジメチルホルムアミドから再結晶を行い、例示化合物 (1) を得た。

30

【0077】

本発明における、その他の一般式 (1)、(2) で表される化合物も、上記の合成ルートを参考に容易に合成することができる。

【0078】

《金属塩化合物》

本発明に用いられる金属塩化合物は、対向電極間の電気化学的な酸化還元反応により可逆的に溶解・析出を行うことができる金属塩化合物であれば、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、より好ましいのは銀、ビスマスであり、特に好ましくは銀である。

40

【0079】

この態様においては、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、EC 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。

【0080】

(銀塩化合物)

本発明に係る銀塩化合物とは、銀または、銀を化学構造中に含む化合物、例えば、酸化銀、硫化銀、金属銀、銀コロイド粒子、ハロゲン化銀、銀錯体化合物、銀イオン等の化合物の総称であり、固体状態や液体への可溶化状態や気体状態等の相の状態種、中性、アニ

50

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

【0081】

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

10

【0082】

《電解質》

本発明でいう「電解質」とは、一般に、水等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、化合物等を含ませた混合物を電解質（「広義の電解質」という。）という。

【0083】

（電解質溶媒）

本発明において、電解質溶媒としては特に制限はなく、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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルジオキソランアセトニトリル、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、N-メチル-2-オキドリノリン、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

30

【0084】

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。

40

【0085】

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

50

【 0 0 8 6 】

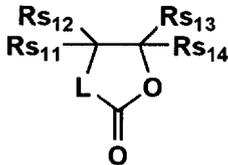
〔一般式 (S 1)、 (S 2) で表される化合物〕

本発明の表示素子においては、電解質が下記一般式 (S 1) または (S 2) で表される化合物を含有することが好ましい。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 4 】

一般式(S1)



10

【 0 0 8 8 】

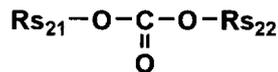
式中、L は酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs₁₁ ~ Rs₁₄ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

20

【 0 0 8 9 】

【 化 1 5 】

一般式(S2)



30

【 0 0 9 0 】

式中、Rs₂₁、Rs₂₂ 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。

【 0 0 9 1 】

(一般式 (S 1) で表される化合物)

はじめに、一般式 (S 1) で表される化合物について説明する。

【 0 0 9 2 】

一般式 (S 1) において、L は酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs₁₁ ~ Rs₁₄ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表し、これらの置換基はさらに任意の置換基で置換されていてもよい。

40

【 0 0 9 3 】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等、アルコキシアルキル基として、例えば、-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。

50

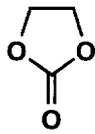
【0094】

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

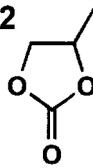
【0095】

【化16】

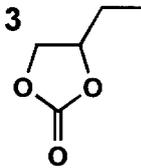
S1-1



S1-2

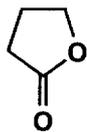


S1-3

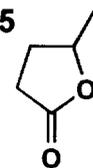


10

S1-4



S1-5



【0096】

20

(一般式(S2)で表される化合物)

次いで、一般式(S2)で表される化合物について説明する。

【0097】

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。

【0098】

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。

30

【0099】

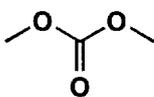
以下、一般式(S2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物に限定されるものではない。

【0100】

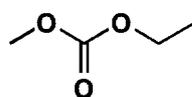
【化17】

40

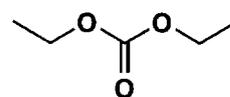
S2-1



S2-2



S2-3



【0101】

上記例示した一般式(S1)、(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。

50

【0102】

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

【0103】

また、本発明では電解質として固体電解質を用いてもよい。これら固体電解質に用いられる高分子としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等が挙げられる。これらの高分子のみでそのまま用いてもよいが、これらの高分子に電解液を含ませてゲル状にしたものや、電解液に低分子ゲル化剤を添加してゲル状にしたものを用いてもよい。

【0104】

(支持電解質)

本発明に用いられる支持電解質としては、電気化学の分野また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。

【0105】

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級ホスホニウム塩等が使用できる。

【0106】

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

【0107】

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

【0108】

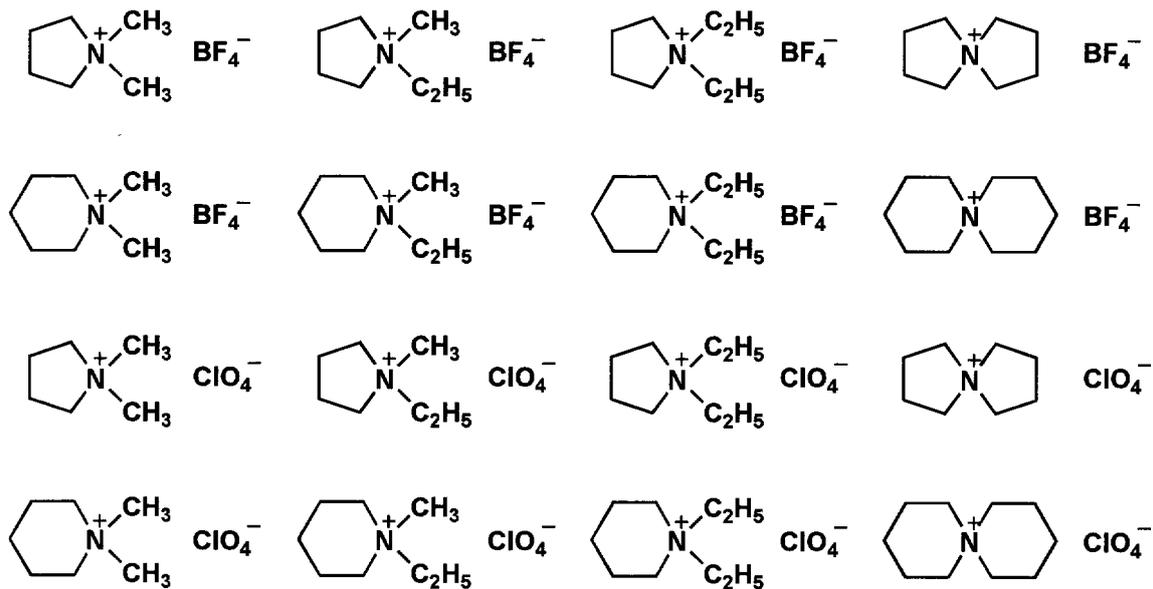
10

20

30

40

【化 18】



10

20

【0109】

等が挙げられる。

【0110】

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

【0111】

本発明の支持電解質としては4級アンモニウム塩が好ましく、特に4級スピロアンモニウム塩が好ましい。また対アニオンとしては ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- が好ましく、特に BF_4^- が好ましい。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。

30

【0112】

《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を特徴とするが、多孔質白色散乱層を形成させて存在させてもよい。

40

【0113】

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

【0114】

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、酸化マグネシウム及び水酸化亜鉛、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

50

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、ポリアミド樹脂等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。

【0115】

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、酸化アルミニウム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。

【0116】

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。

【0117】

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

【0118】

水溶性化合物としては、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。さらに、リサーチ・ディスクロージャー及び特開昭64-13546号の(71)頁~(75)頁に記載されたもの、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-SO₃M (Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマー(例えば、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリル酸カリウム等)との共重合体も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0119】

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。

【0120】

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、クロロプレングム、イソプレング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。

【0121】

本発明でいう電解質溶媒に実質的に溶解しないとは、-20 から120 の温度において、電解質溶媒1kg当たりの溶解量が0~10g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。

【0122】

本発明において、水系化合物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

20

30

40

50

【0123】

本発明において、水系化合物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。

【0124】

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、リバースローラーコーター、トランスファーローラーコーター、カーテンコーター、ダブルローラーコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ビードコーター、キャストコーター、スプレイコーター、カレンダーコーター、押し出しコーター等が挙げられる。

10

【0125】

媒体上に付与した水系化合物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。

20

【0126】

本発明でいう多孔質とは、前記水系化合物と白色顔料との水混和物を電極上に塗布乾燥して多孔質の白色散乱物を形成した後、該散乱物上に、銀または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質液を与えた後に対向電極で挟み込み、対向電極間に電位差を与え、銀の溶解析出反応を生じさせることが可能で、イオン種が電極間で移動可能な貫通状態のことを言う。

【0127】

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。

【0128】

本発明で用いられる硬膜剤の例としては、例えば、米国特許第4,678,739号の第41欄、同第4,791,042号、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、同61-249054号、同61-245153号、特開平4-218044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド等）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N-エチレン-ビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタン等）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素等）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号等に記載の化合物）が挙げられる。水系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、ほう酸やメタほう酸等の含ホウ素化合物の使用が好ましい。

30

40

【0129】

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。

【0130】

本発明において上記電解質溶媒及び支持電解質以外に、下記のような化合物を添加してもよい。

【0131】

《銀塩溶剤》

本発明の表示素子においては、金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進するために、電解

50

質が、下記一般式 (G - 1) または一般式 (G - 2) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

【 0 1 3 2 】

一般式 (G - 1) 及び (G - 2) で表される化合物は、本発明において銀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である。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。

10

【 0 1 3 3 】

(一般式 (G - 1) で表される化合物)

一般式 (G - 1) $R_{g_{11}} - S - R_{g_{12}}$

式中、 $R_{g_{11}}$ 、 $R_{g_{12}}$ は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。また、これらの炭化水素基では、1 個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含んでもよく、 $R_{g_{11}}$ 、 $R_{g_{12}}$ は互いに連結し、環状構造を取ってもよい。

【 0 1 3 4 】

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

20

【 0 1 3 5 】

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

【 0 1 3 6 】

G 1 - 1 : $CH_3SCH_2CH_2OH$

G 1 - 2 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$

G 1 - 3 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$

G 1 - 4 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$

30

G 1 - 5 : $HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2OH$

G 1 - 6 : $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

G 1 - 7 : $H_3CSCH_2CH_2COOH$

G 1 - 8 : $HOOCCH_2SCH_2COOH$

G 1 - 9 : $HOOCCH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$

G 1 - 10 : $HOOCCH_2SCH_2CH_2SCH_2COOH$

G 1 - 11 : $HOOCCH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2COOH$

40

G 1 - 12 : $HOOCCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$

G 1 - 13 : $HOOCCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2COOH$

G 1 - 14 : $H_3CSCH_2CH_2CH_2NH_2$

G 1 - 15 : $H_2NCH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$

G 1 - 16 : $H_2NCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$

G 1 - 17 : $H_3CSCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$

G 1 - 18 : $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$

50

$G 1 - 19 : H_2 NCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 NH_2$
 $G 1 - 20 : H_2 NCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 NH_2$
 $G 1 - 21 : HOOC (NH_2) CHCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 CH (NH_2) COOH$
 $G 1 - 22 : HOOC (NH_2) CHCH_2 SCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 SCH_2 CH (NH_2) COOH$
 $G 1 - 23 : HOOC (NH_2) CHCH_2 OCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 OCH_2 CH (NH_2) COOH$
 $G 1 - 24 : H_2 N (=O) CCH_2 SCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 SCH_2 C (=O) NH_2$
 $G 1 - 25 : H_2 N (O =) CCH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 C (O =) NH_2$
 $G 1 - 26 : H_2 NHN (O =) CCH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 C (=O) NHNH_2$
 $G 1 - 27 : H_3 C (O =) NHCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 NH C (O =) CH_3$
 $G 1 - 28 : H_2 NO_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SO_2 NH_2$
 $G 1 - 29 : NaO_3 SCH_2 CH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 CH_2 SO_3 Na$
 $G 1 - 30 : H_3 CSO_2 NHCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 NH O_2 S CH_3$
 $G 1 - 31 : H_2 N (NH) CSCH_2 CH_2 SC (NH) NH_2 \cdot 2 HBr$
 $G 1 - 32 : H_2 (NH) CSCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 OCH_2 CH_2 SC (NH) NH_2 \cdot 2 HCl$
 $G 1 - 33 : H_2 N (NH) CNHCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 NH C (NH) NH_2 \cdot 2 HBr$
 $G 1 - 34 : [(CH_3)_3 NCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 N (CH_3)_3]^{2+} \cdot 2 Cl^-$
【 0 1 3 7 】

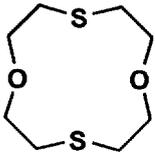
10

20

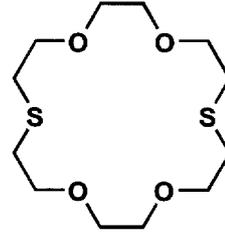
30

【化 1 9】

G1-35

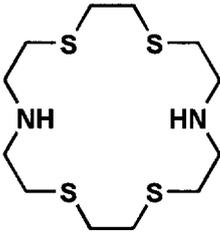


G1-36

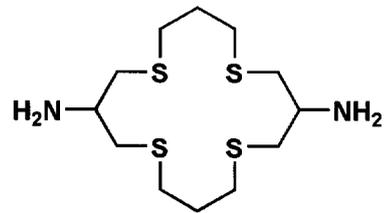


10

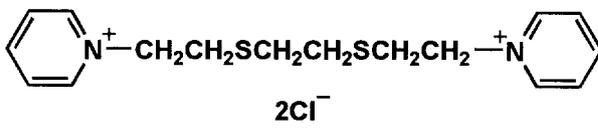
G1-37



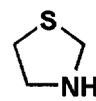
G1-38



G1-39

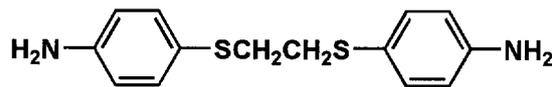


G1-40

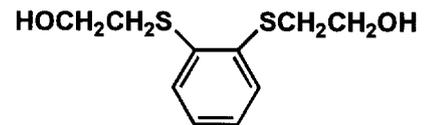


20

G1-41



G1-42

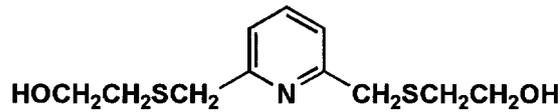


30

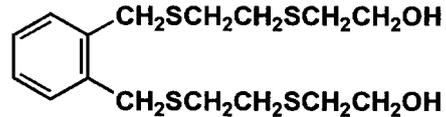
【 0 1 3 8 】

【化20】

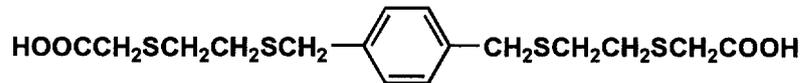
G1-43



G1-44

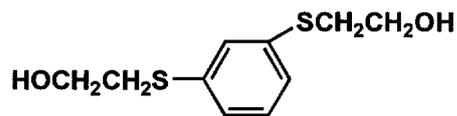


G1-45

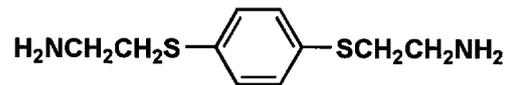


10

G1-46



G1-47



20

【0139】

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

【0140】

(一般式(G-2)で表される化合物)

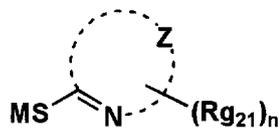
次いで、本発明に係る一般式(G-2)で表される化合物について説明する。

【0141】

【化21】

30

一般式(G-2)



【0142】

式中、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を構成するのに必要な原子群を表す。nは0~5の整数を表し、R_{g21}は置換基を表し、nが2以上の場合、それぞれのR_{g21}は同じであってもよく、異なってもよく、お互いに連結して縮合環を形成してもよい。

40

【0143】

Mで表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag等が挙げられ、4級アンモニウムとしては、例えば、NH₄、N(CH₃)₄、N(C₄H₉)₄、N(CH₃)₃C₁₂H₂₅、N(CH₃)₃C₁₆H₃₃、N(CH₃)₃C₆H₅等が挙げられる。

【0144】

Zを構成成分とする含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環

50

、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0145】

R_{g21} で表される置換基としては、特に制限はないが、例えば下記のような置換基が挙げられる。

【0146】

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル等）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル等）、アルキルカルボンアミド基（例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチロイルアミノ等）、アリールカルボンアミド基（例えば、ベンゾイルアミノ等）、アルキルスルホンアミド基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等）、アリールスルホンアミド基（例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等）、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ピペリジルカルバモイル、モルホリルカルバモイル等）、アリールカルバモイル基（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）、アルキルスルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル、ピペリジルスルファモイル、モルホリルスルファモイル等）、アリールスルファモイル基（例えば、フェニルスルファモイル、メチルフェニルスルファモイル、エチルフェニルスルファモイル、ベンジルフェニルスルファモイル等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル等）アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル等）、アルキルカルボニル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル等）、アリールカルボニル基（例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ等）、複素環基（例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環等）が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有するものを含む。

【0147】

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

【0148】

10

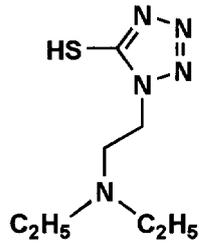
20

30

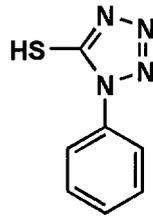
40

【化 2 2】

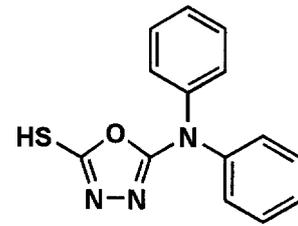
G2-1



G2-2

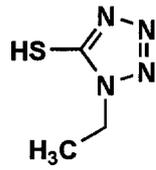


G2-3

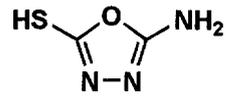


10

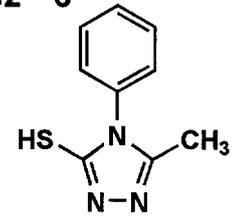
G2-4



G2-5

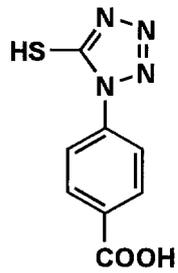


G2-6

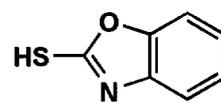


20

G2-7



G2-8

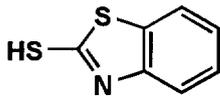


【 0 1 4 9 】

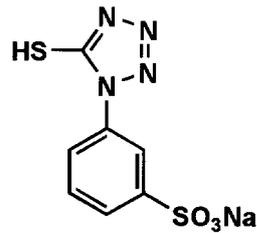
30

【化 2 3】

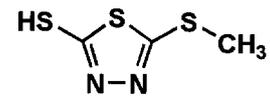
G2-9



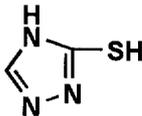
G2-10



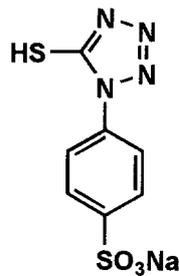
G2-11



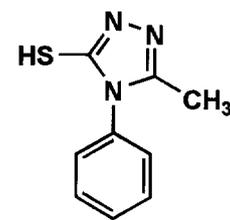
G2-12



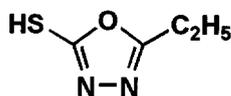
G2-13



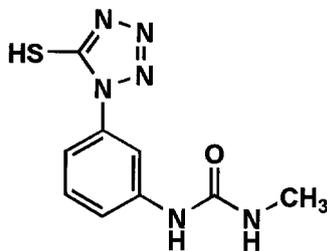
G2-14



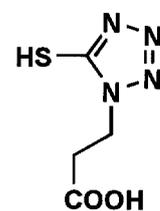
G2-15



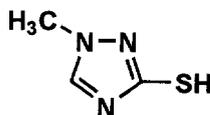
G2-16



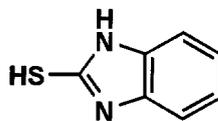
G2-17



G2-18



G2-19



10

20

30

【 0 1 5 0】

上記例示した各化合物の中でも、本発明の目的効果をいかに発揮できる観点から、特に例示化合物 G 2 - 1 2、G 2 - 1 8 が好ましい。

【 0 1 5 1】

《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。

40

【 0 1 5 2】

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。

【 0 1 5 3】

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ー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または無機物類と溶剤に溶解しないバインダー等で構成層を形成した後に、溶剤で有

50

機物また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等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。

【0154】

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

10

【0155】

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。

20

【0156】

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。

【0157】

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

30

40

《基板》

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

50

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。さらに、ステンレス等の金属製基盤や、パライタ紙、及びレジコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253195号(29~31頁)に支持体として記載されたものが挙げられる。RDNo. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄及び同No. 307105の879頁に記載されたものも好ましく使用できる。これらの支持体には、米国特許第4,141,735号のようにTg以下の熱処理を施すことで、巻き癖をつきにくくしたものをを用いることができる。また、これらの支持体表面を支持体と他の構成層との接着の向上を目的に表面処理を行ってもよい。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。さらに公知技術第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。さらにRDNo. 308119の1009頁やプロダクト・ライセンシング・インデックス、第92巻P108の「Supports」の項に記載されているものが挙げられる。その他に、ガラス基板や、ガラスを練りこんだエポキシ樹脂を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0158】

《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。

【0159】

シール剤は電解質が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。

【0160】

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、かつ、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。

【0161】

一对の基板間には、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。

【0162】

《表示素子駆動方法》

本発明の表示素子においては、カソード反応で黒色状態を表示することが好ましく、すなわち、対向電極間に電圧を印加することにより、銀(塩)化合物が還元され黒化銀が析出することにより黒色状態を表示することが好ましい。

【0163】

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、一般式(1)で表される化合物の酸化還元電位や金属イオンの析出過電圧を基に決められることが好ましい。

【0164】

例えば、一般式(1)で表される化合物と銀(塩)化合物を対向電極間に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、一般式(1)で表される化合物の酸化還元電位より貴な電圧を印加することで、一般式(1)で表される化合物を酸化し黒以外の着色状態を示し、一般式(1)で表される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、一般式(1)で表される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一般式(1)で表される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。

【0165】

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いう。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等のメリットがあり、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。

【0166】

《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】

【0167】

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。

【0168】

実施例1(白、着色表示(2色))

《表示電極の作製》

〔表示電極〕

(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、透明電極を得た。透明電極の上に厚み5μmの二酸化チタン(平均粒子径17nmの粒子が4~10個程度ネッキング済み)膜を形成し、電極1を作製した。

【0169】

(電極2の作製)

ピエゾ方式のヘッドを有するインクジェット装置にて、下記インク液1を120dpiで電極1上に付与し、電極2を作製した。なお、dpiとは2.54cm当たりのドット数を表す。

【0170】

(電極3の作製)

上記、電極2の作製において、インク液1をインク液2に変更した以外は同様にして、

10

20

30

40

50

電極 3 を作製した。

【 0 1 7 1 】

(電極 4 の作製)

電極 1 に、下記吸着液 1 を二酸化チタン上に約 100 mg/cm^2 乗せ、室温で約 1 時間放置した後、エタノール及び水で洗浄し、続いて 100 で約 1 時間加熱し、電極 4 を作製した。

【 0 1 7 2 】

(電極 5、6 の作製)

上記、電極 4 の作製において、吸着液 1 を吸着液 2、3 にそれぞれ変更した以外は同様にして、電極 5、6 を作製した。

10

【 0 1 7 3 】

(インク液 1 の調製)

例示化合物 (5) を 3 mmol/l となるようにアセトニトリル/エタノールに溶解して、インク液 1 を調製した。

【 0 1 7 4 】

(インク液 2 の調製)

上記、吸着液 1 の作製において、例示化合物 (5) を例示化合物 (15) に変更した以外は同様にして、吸着液 2 を調製した。

【 0 1 7 5 】

(吸着液 1 の調製)

酢酸 0.02 g 、純水 1 g 、メタノール 1 g を攪拌しているところへ、例示化合物 (38) 0.005 g をメタノール 0.15 g に溶解した溶液を滴下し、室温で約 1 時間攪拌し、吸着液 1 を調製した。

20

【 0 1 7 6 】

(吸着液 2 の調製)

上記、吸着液 1 の作製において、例示化合物 (38) を例示化合物 (59) に変更した以外は同様にして、吸着液 2 を調製した。

【 0 1 7 7 】

(吸着液 3 の調製)

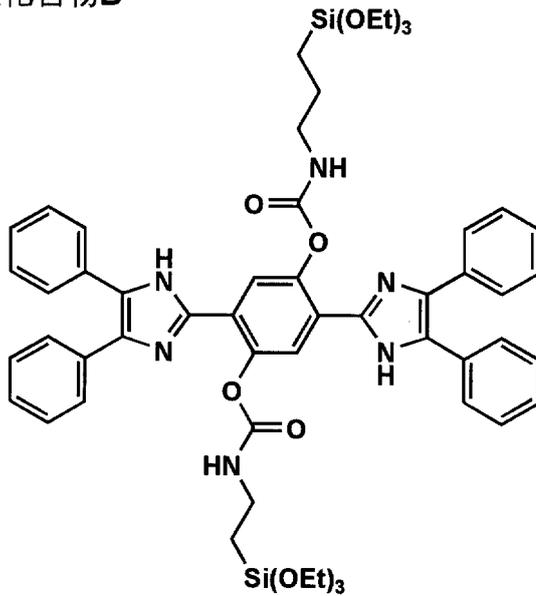
上記、吸着液 1 の作製において、例示化合物 (38) を比較化合物 B に変更した以外は同様にして、吸着液 3 を調製した。

30

【 0 1 7 8 】

【化 2 4】

比較化合物B



10

20

【 0 1 7 9 】

〔対向電極〕

(電極 7 の作製)

厚さ 1.5 mm で 2 cm × 4 cm のガラス基板の上に、公知の方法を用いて、電極厚み 0.1 μm、ピッチ 145 μm、電極間隔 130 μm 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 0.05 μm が金で置換された金-ニッケル電極(電極 10)を得た。

【 0 1 8 0 】

〔電解液の調製〕

(電解液 1 の調製)

- ブチロラクトン 2.5 g 中に、テトラフルオロホウ酸スピロ-(1,1)-ピピロリジニウム 0.025 g とカルボキシTEMPO(4-カルボキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル) 0.05 g を溶解して、電解質液 1 を得た。

30

【 0 1 8 1 】

(電解液 2 の調製)

上記電解液 1 の調製において、さらに例示化合物(1)を 0.1 g 溶解した以外は同様にして、電解液 2 を調製した。

【 0 1 8 2 】

(電解液 3 の調製)

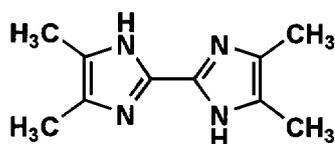
上記電解液 2 の調製において、例示化合物(1)を比較化合物 A に変更した以外は同様にして、電解液 3 を調製した。

40

【 0 1 8 3 】

【化 2 5】

比較化合物A



10

【0184】

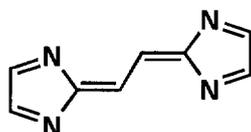
(電解液5の調製)

上記電解液2の調製において、例示化合物(1)を比較化合物Cに変更した以外は同様に、電解液5を調製した。

【0185】

【化 2 6】

比較化合物C



20

【0186】

《表示素子の作製》

(表示素子1の作製)

周辺部を、平均粒径が40 μmのガラス製球形ビーズ状スパーサーを体積分率として10%含むオレフィン系封止剤で縁取りした電極7の上に、ポリビニルアルコール(平均重合度3500、けん化度87%)2質量%を含むイソプロパノール溶液中に、石原産業社製二酸化チタンCR-90を20質量%添加し、超音波分散機で分散した混和液を乾燥後の膜厚が20 μmになるように塗布し、その後15 で30分間乾燥して溶媒を蒸発した後、45 の雰囲気中で1時間乾燥した。得られた二酸化チタン層上に平均粒径が20 μmのガラス製球形ビーズ状スパーサーを散布した後、電極6と電極1を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解液2を真空注入し、注入口をエポキシ系の紫外線硬化樹脂にて封止し、表示素子1を作製した。

30

【0187】

(表示素子2~5の作製)

上記表示素子1の作製において、電極1を電極2~5に変更し、電解液2を電解液1に変更した以外は同様に、それぞれ表示素子2~5を得た。

40

【0188】

(表示素子6の作製)

上記表示素子1の作製において、電解液1を電解液3に変更した以外は同様に、表示素子6を得た。

【0189】

(表示素子7の作製)

上記表示素子1の作製において、電極1を電極6に変更し、電解液2を電解液1に変更した以外は同様に、表示素子7を得た。

50

【0190】

(表示素子8の作製)

上記表示素子1の作製において、電解液1を電解液5に変更した以外は同様にして、表示素子8を得た。

【0191】

《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及びメモリー性の評価)

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、表示素子1～7については-1.5Vの電圧を1.5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、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、表示素子8については+1.5Vの電圧を1.5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、消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_{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。 $R_{color2} = |R_{ave3} - R_{ave4}|$ とし、 R_{color2} 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_{color2} 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に優れることになる。また、着色表示後に電圧を遮断し、10分後も着色状態を保っているかメモリー性を下記基準で目視評価した。

10

20

【0192】

：着色状態を保っている

：着色しているが濃度の低下が観察される

×：着色状態を保っていない

以上により得られた各表示素子の評価結果を表1に示す。

【0193】

【表1】

| 表示素子No. | EC化合物 | Δ_{color2} | メモリー性 | 備考 |
|---------|-----------|-------------------|-------|-----|
| 1 | 例示化合物(1) | 15% | △ | 本発明 |
| 2 | 例示化合物(5) | 10% | ○ | 本発明 |
| 3 | 例示化合物(15) | 4% | ○ | 本発明 |
| 4 | 例示化合物(38) | 9% | ○ | 本発明 |
| 5 | 例示化合物(59) | 14% | ○ | 本発明 |
| 6 | 比較化合物A | 評価できず | 評価できず | 比較例 |
| 7 | 比較化合物B | 19% | △ | 比較例 |
| 8 | 比較化合物C | 42% | △ | 比較例 |

30

40

【0194】

表示素子6については、可視領域に吸収がないため、 R_{color2} (%)、メモリー性の評価を行うことができなかった。

【0195】

表1に記載の結果より明らかなように、本発明のEC化合物は、比較例に対し、着色時の可視領域における色調、メモリー性の向上、及び、繰返し駆動させたときの反射率の安定性が改善されているのが分かる。また、本発明のEC化合物は、上記電解液を10分攪拌した後の析出物がなく、溶解性が良好であることから、表示素子を作製する際の工程適正にも優れていることが分かる。

50

【0196】

実施例2（白、黒、着色表示評価（3色））

《電解液の調製》

（電解液6の調製）

- ブチロラクトン 2.5 g に、支持電解質としてテトラフルオロホウ酸スピロ - (1, 1) - ビピロリジニウム 0.025 g、金属塩化合物として p - トルエンスルホン酸銀 0.1 g、銀塩溶剤として例示化合物 G 1 - 3 0.2 g、及び、プロモーターとしてカルボキシ TEMPO (4 - カルボキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル フリーラジカル) 0.05 g を加え、電解液 6 を調製した。

【0197】

《表示素子の作製》

（表示素子 9 の作製）

実施例 1 の表示素子 1 の作製において、電極 1 を電極 2 に変更し、電解液 2 を電解液 6 に変更した以外は同様にして、表示素子 9 を得た。

【0198】

（表示素子 10 ~ 13 の作製）

上記表示素子 9 の作製において、電極 2 を電極 3 ~ 6 に変更した以外は同様にして、それぞれ表示素子 10 ~ 13 を得た。

【0199】

《表示素子の評価》

〔繰返し駆動したときの反射率の安定性の評価〕

定電圧電源の両端子に作製した表示素子の両電極を接続し、- 1.5 V の電圧を 1.5 秒間印加してグレー表示したときの波長 550 nm と、+ 1.5 V の電圧を 1.5 秒間印加して着色表示し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、得られたグレーの反射率と着色状態の反射率の平均値を別々に算出し、それぞれ R_{ave3} 、 R_{ave4} 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それぞれ R_{ave5} 、 R_{ave6} を求めた。

$$R_{BK} = |R_{ave3} - R_{ave5}|、$$

$R_{color2} = |R_{ave4} - R_{ave6}|$ とし、 R_{BK} と R_{color2} を繰返し駆動したときの反射率の安定性の指標とした。ここでは、 R_{BK} と R_{color2} の値が小さいほど、繰返し駆動したときの反射率の安定性に優れることになる。

【0200】

〔表示素子の均一性（ムラ）の評価〕

上記繰返し駆動したときの反射率の安定性の評価の繰返し数を、100 万回まで延長した後、表示素子のムラの状態を、下記基準により目視で評価した。

【0201】

○：略均一な発色・消色状態を維持している

△：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

××：素子が駆動しない（電圧印加で濃度変化しない）

以上により得られた各電解液及び表示素子の評価結果を表 4 に示す。

【0202】

10

20

30

40

【表 2】

| 表示素子No. | EC化合物 | ΔR_{BK} | Δr_{color2} | 均一性 | 備考 |
|---------|-----------|-----------------|---------------------|-----|-----|
| 9 | 例示化合物(5) | 5% | 10% | ○ | 本発明 |
| 10 | 例示化合物(15) | 6% | 4% | ○ | 本発明 |
| 11 | 例示化合物(38) | 8% | 6% | ○ | 本発明 |
| 12 | 例示化合物(59) | 9% | 14% | ○ | 本発明 |
| 13 | 比較化合物B | 17% | 19% | △ | 比較例 |

10

【0203】

表2に記載の結果より明らかのように、本発明の構成を満たす表示素子は、白、黒、着色の3色表示が可能であり、また、比較例に対し、繰返し駆動したときのグレー及び着色状態の反射率の安定性、表示ムラ等が改善されているのが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0204】

【図1】本発明の表示素子の構成の一例を示す概略断面図である。

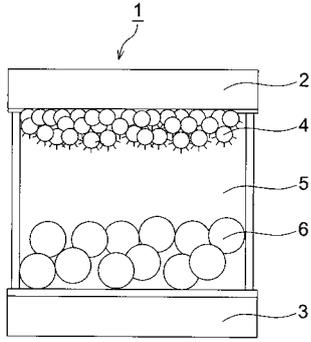
【符号の説明】

20

【0205】

- 1 表示素子
- 2 表示電極
- 3 対向電極
- 4 表示層
- 5 電解質
- 6 白色反射層

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K001 CA08 CA09 CA31 CA32 CA33
2K101 DC03 DC06 DC22 EG52 EG54