

(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2010-122651

(P2010-122651A)

(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01)

F 1

G02F 1/15 508

テーマコード (参考)

2K101

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2009-184304 (P2009-184304)
 (22) 出願日 平成21年8月7日 (2009.8.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-271624 (P2008-271624)
 (32) 優先日 平成20年10月22日 (2008.10.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (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

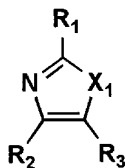
(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、表示コントラスト、白表示反射率が高い表示素子であって、且つ繰り返し駆動での反射率の変動が少ない表示素子を提供する。

【解決手段】1対の表示電極と対向電極の間に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可逆的に発色または消色する少なくとも1種のエレクトロクロミック化合物と電解質を含有し、電極の駆動操作により色調変化を行う表示素子において、対向電極上に下記一般式(1)で表される化合物を担持していることを特徴とする表示素子。

一般式(1)



【選択図】なし

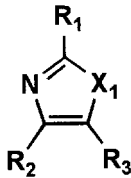
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 対の表示電極と対向電極の間に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可逆的に発色または消色する少なくとも 1 種のエレクトロクロミック化合物と電解質を含有し、電極の駆動操作により色調変化を行う表示素子において、対向電極上に下記一般式(1)で表される化合物を担持していることを特徴とする表示素子。

【化 1】

一般式(1)



(一般式(1)中、 R_1 は置換基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 X_1 は $-N(R)_4-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ を表し、 R_4 は水素原子または置換基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される化合物が対向電極とシリル基を介して化学結合していることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

【請求項 3】

前記 1 対の表示電極と対向電極の間に白色散乱物を含有し、電極の駆動操作により実質的に白表示、及び白以外の着色表示を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の表示素子。

【請求項 4】

前記電解質にエレクトロクロミック化合物として電極の駆動操作で溶解、析出を行うことができる金属塩化合物を含有し、且つ電極の駆動操作により黒表示、白表示を行う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 4 に記載の表示素子。

【請求項 6】

前記エレクトロクロミック化合物として、前記一般式(1)で表される化合物を含有する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】

前記一般式(1)で表される化合物が表示電極表面とシリル基を介して化学結合していることを特徴とする請求項 6 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、新規な電気化学的な表示素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータの動作速度の向上、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、比較的長時間に亘ってこの閲覧手段を注視する必要があり、これらの行為は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。

【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、下記の理由で十分な性能を有しているとは言い難い。

10

【0005】

即ち、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。

【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、簡易なセル構成、黒と白のコントラストや黒品質に優れる等の利点があり、様々な方法が開示されている（例えば、特許文献1～5参照）。

20

【0007】

本発明者等は、上記各特許文献に開示されている技術を詳細に検討した結果、従来技術では、繰り返し駆動させたときの反射率の安定性に課題があることが判明し、これを解決する手段としては、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が挙げられる（例えば、特許文献6参照）が、近年のユーザーの要求仕様の高まりを満たすには、更なる改良が必要であることが分かった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第04/68231号パンフレット

【特許文献2】国際公開第04/67673号パンフレット

【特許文献3】米国特許第4,240,716号明細書

【特許文献4】特許第3428603号公報

【特許文献5】特開2003-241227号公報

【特許文献6】特表2007-508587号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、簡易な部材構成、低電圧で駆動可能で、表示コントラスト、白表示反射率が高い表示素子であって、且つ繰り返し駆動での反射率の変動が少ない表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0011】

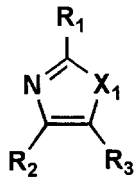
50

1. 1対の表示電極と対向電極の間に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可逆的に発色または消色する少なくとも1種のエレクトロクロミック化合物と電解質を含有し、電極の駆動操作により色調変化を行う表示素子において、対向電極上に下記一般式(1)で表される化合物を担持していることを特徴とする表示素子。

【0012】

【化1】

一般式(1)



10

【0013】

(一般式(1)中、 R_1 は置換基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 X_1 は $-N(R)_4-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ を表し、 R_4 は水素原子または置換基を表す。)

20

2. 前記一般式(1)で表される化合物が対向電極とシリル基を介して化学結合していることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

【0014】

3. 前記1対の表示電極と対向電極の間に白色散乱物を含有し、電極の駆動操作により実質的に白表示、及び白以外の着色表示を行うことを特徴とする前記1または2に記載の表示素子。

【0015】

4. 前記電解質にエレクトロクロミック化合物として電極の駆動操作で溶解、析出を行うことができる金属塩化合物を含有し、且つ電極の駆動操作により黒表示、白表示を行う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。

30

【0016】

5. 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4に記載の表示素子。

【0017】

6. 前記エレクトロクロミック化合物として、前記一般式(1)で表される化合物を含有する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。

【0018】

7. 前記一般式(1)で表される化合物が表示電極表面とシリル基を介して化学結合していることを特徴とする前記6に記載の表示素子。

【発明の効果】

40

【0019】

本発明により、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、表示コントラスト、白表示反射率が高い表示素子であって、且つ繰り返し駆動での反射率の変動が少ない表示素子を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、対向電極上に前記一般式(1)

50

で表される化合物を担持していることを特徴とする表示素子により、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、表示コントラスト、白表示反射率が高い表示素子であって、且つ繰り返し駆動での反射率の変動が少ない表示素子を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0022】

本発明において、黒表示とは金属塩化合物が還元されて金属を析出して黒色を呈している状態を言い、白表示とは金属の析出がなく金属塩化合物が溶解して色を呈していなく、白色散乱物による白色を呈している状態を言う。着色表示とはエレクトロクロミック化合物が還元されて還元体としての色を呈している状態を言う。

【0023】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0024】

(表示素子の基本構成)

本発明の表示素子においては、1対の表示電極と対向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おり、対向電極上に本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物を担持されている。表示電極と対向電極との間に、エレクトロクロミック化合物と電解質が保持されており、更に好ましくは、エレクトロクロミック化合物として金属塩化合物が保持されている。

【0025】

また、前記一般式(1)で表されるエレクトロクロミック化合物の保持は、電解質中に含有されていても、表示電極表面上に固定化されていてもよいが、好ましくは表示電極表面上に固定化されていることである。表示電極と対向電極間に正負両極性の電圧を印加することにより、金属塩化合物や一般式(1)で表されるエレクトロクロミック化合物のエレクトロクロミック反応を利用して、各種着色状態を可逆的に切り替えることができる。

【0026】

また、黒以外の着色表示が実質的に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と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質組成物(異なる種類のエレクトロクロミック化合物を含む)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。

【0028】

また、エレクトロクロミック材料の電気化学反応を促進するために、酸化還元されうる補助化合物(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、公知のEC化合物を利用することが可能であるが、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エレクトロクロミック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。

【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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

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。

【0032】

7) ピオロゲン等ピリジニウム化合物。

【0033】

その他、ベンゾキノ誘導体、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プロモーターとして用いることができる。

【0034】

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)、3)が好ましい。

【0035】

(電極)

表示電極

本発明の表示素子は表示電極が透明電極であることが好ましく、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。

【0036】

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。

【0037】

金属酸化物多孔質層

前記透明電極上にはエレクトロクロミック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してもよい。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エレクトロクロミック化合物等を担持可能な微細孔を有している。

【0038】

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、エレクトロクロミック化合物の吸着量を増大させることができなくなり、本発明の目的を達成できなくなる場合がある。

【0039】

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。

【0040】

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、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。

10

20

30

40

50

【0041】

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、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 In_2O_3 、 CdO 、 MnO 、 CoO 、 $TiSrO_3$ 、 $KTiO_3$ 、 Cu_2O 、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどが挙げられる。

【0042】

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0.1~1000nm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。

10

【0043】

本発明に係るエレクトロクロミック化合物を、電極上に化学吸着、物理吸着などによって担持した電極も好ましく利用することができ、エレクトロクロミック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、且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。

【0044】

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、白色散乱層、対向電極が設けられた表示素子において、表示層として、エレクトロクロミック化合物を酸化チタンなどの金属酸化物からなる多孔質と反応させた層を用い、該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。

20

【0045】

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、カーボン電極、多孔質金属酸化物電極などが挙げられるが、本発明においては、前記一般式(1)で表される化合物の親和性、密着性、接着性などの観点から、金属電極、多孔質金属酸化物電極であることが好ましく、多孔質金属酸化物電極が最も好ましい。

30

【0046】

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、インジウム、スズ、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。

【0047】

多孔質金属酸化物電極を形成する金属酸化物微粒子としては、ITO、酸化チタンなどが好ましく、一次粒子径は10~100nmが好ましく、より好ましくは10nm以上80nm未満である。多孔質金属酸化物電極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また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。

40

【0048】

(一般式(1)で表される化合物)

本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物は、本発明の表示素子において対向電極の反応物として機能しており、エレクトロデポジション反応やエレクトロクロミック反

50

応と異極の活性を有していることが好ましい。

【0049】

以下、本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0050】

前記一般式(1)において、 R_1 は置換基を表し、 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 X_1 は $>N-(R)_4$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ を表し、 R_4 は水素原子または置換基を表す。

【0051】

一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 で表される置換基の具体例としては、例えば、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、*t*-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)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等)、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、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基、フェニルスルホンアミド基、ナフチルスルホンアミド基等)、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、ヨウ素原子等)、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)、オキサモイル基等を挙げることができる。また、これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。

【0052】

R_1 として、好ましくは置換もしくは無置換のアリーロ基であり、より好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、最も好ましくは置換もしくは無置換の2-ヒドロキシフェニル基または4-ヒドロキシフェニル基である。

【0053】

10

20

30

40

50

R_2 及び R_3 として、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環基であり、より好ましくは R_2 及び R_3 のいずれか一方がフェニル基、他方がアルキル基、更に好ましくは R_2 及び R_3 の両方がフェニル基である。

【0054】

X_1 として、好ましくは $>N-(R)_4$ である。 R_4 として、好ましくは水素原子、アルキル基、芳香族基、複素環基、アシル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のアリール基、アシル基である。

【0055】

本発明において、前記一般式(1)で表される化合物は、前記一般式(1)で表される骨格を含有していれば、低分子であっても、高分子であってもよい。

10

【0056】

(吸着)

本発明の表示素子においては、本発明に係る一般式(1)で表される化合物が対向電極上に担持されており、一般式(1)で表される化合物が対向電極上に化学吸着または物理吸着していることが好ましく、本発明に係る化学吸着とは電極表面との化学結合による比較的強い吸着状態であり、本発明に係る物理吸着とは電極表面と吸着物質との間に働くファンデルワールス力による比較的弱い吸着状態である。

【0057】

本発明においては、特に化学吸着である方が好ましく、化学吸着する吸着基としては、 $-CO_2H$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ または $-Si(OR)_3$ (R は、アルキル基を表す。)などが挙げられ、好ましくは $-CO_2H$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-Si(OR)_3$ であるが、最も好ましくは $-Si(OR)_3$ であり、シリル基を介して対向電極と化学結合している場合である。

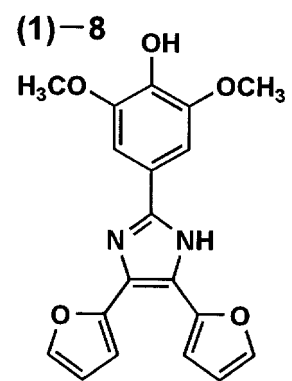
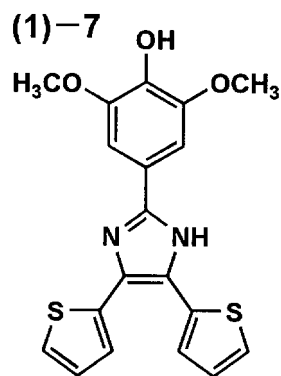
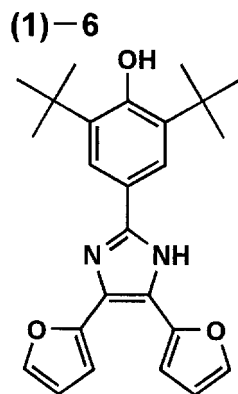
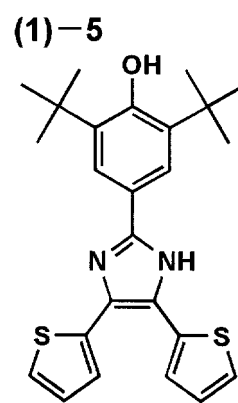
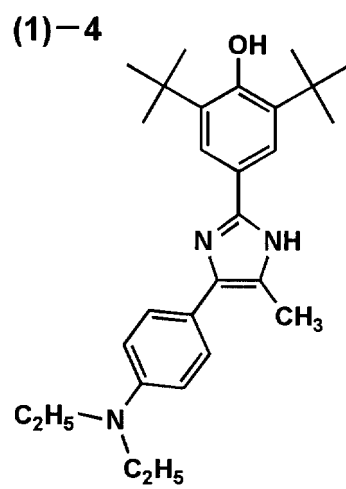
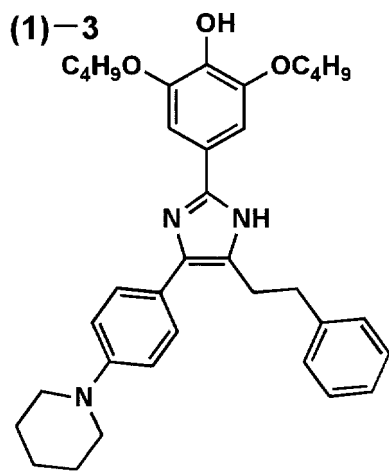
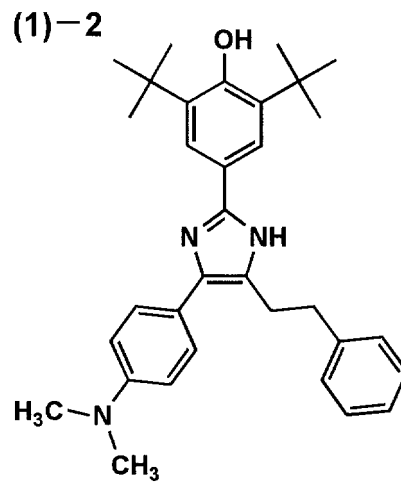
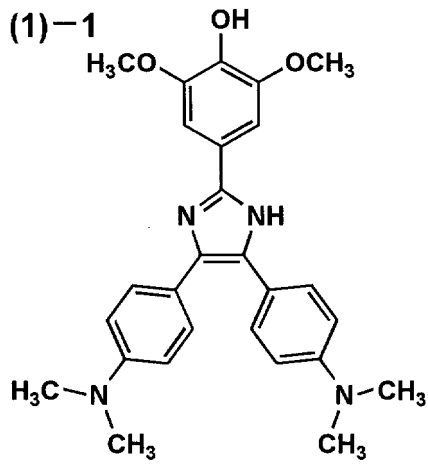
20

【0058】

以下に、一般式(1)で表される化合物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。

【0059】

【化 2】



【 0 0 6 0 】

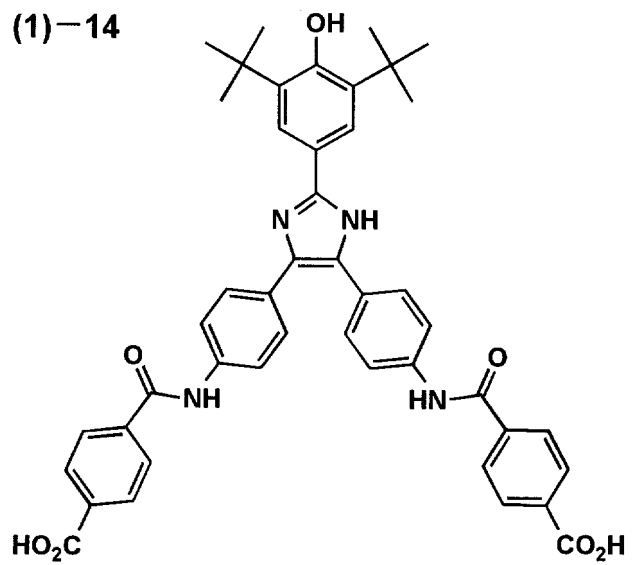
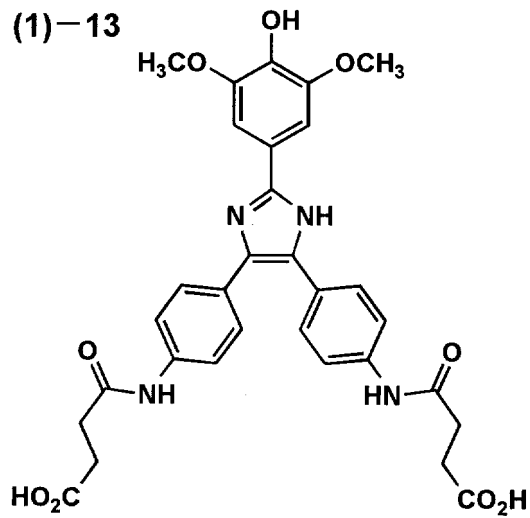
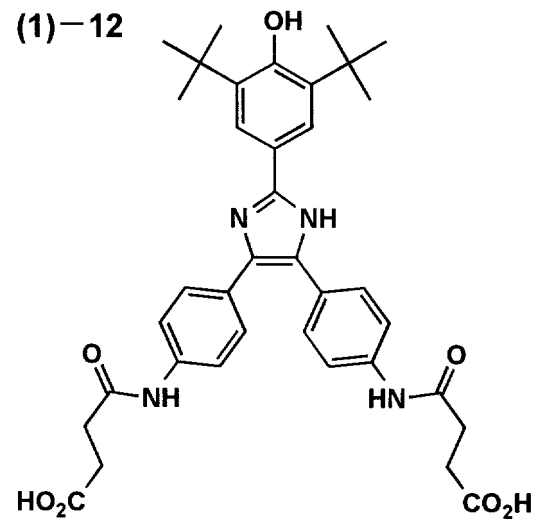
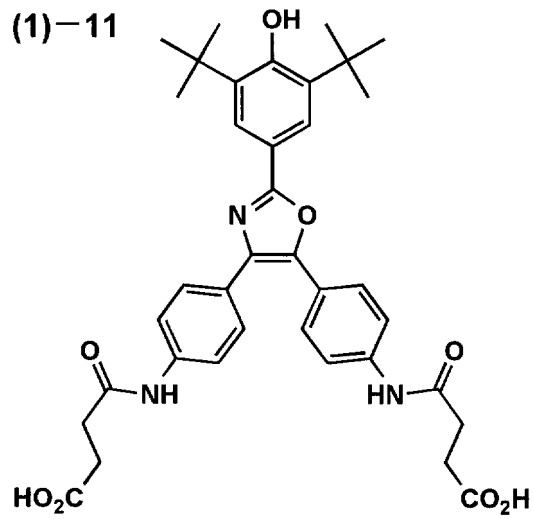
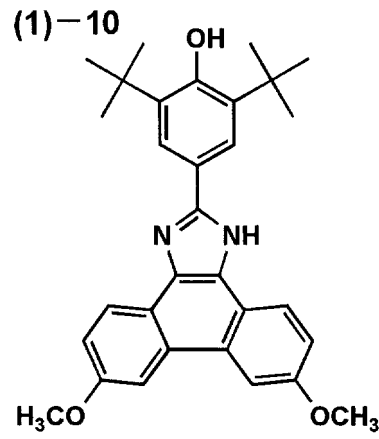
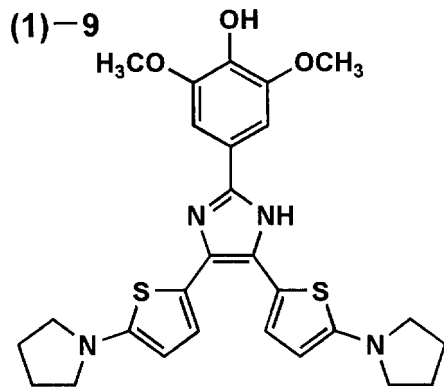
10

20

30

40

【化 3】



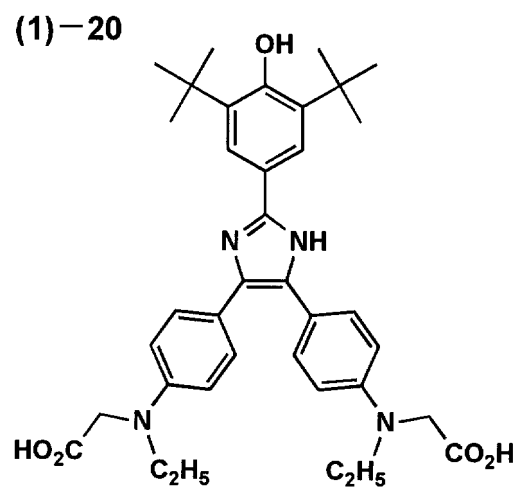
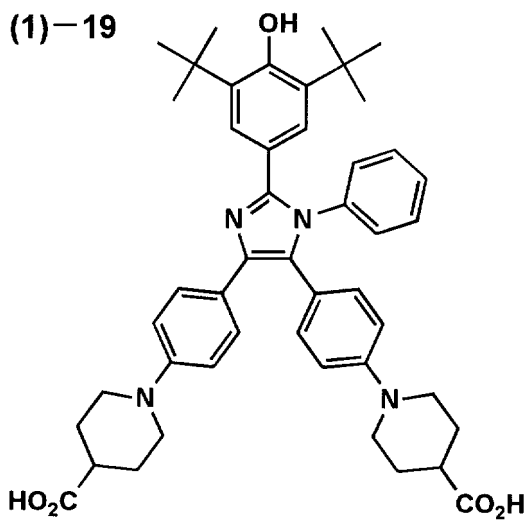
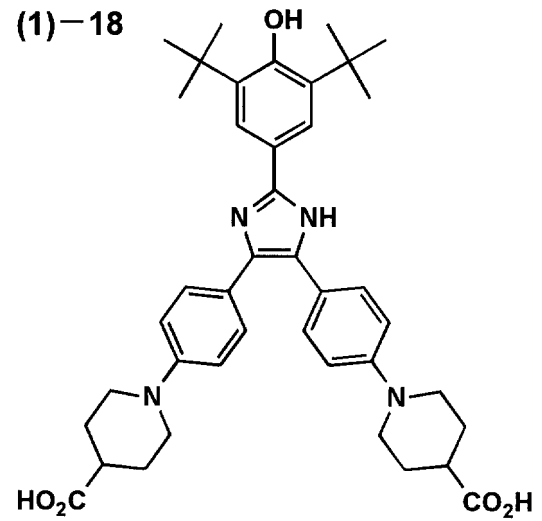
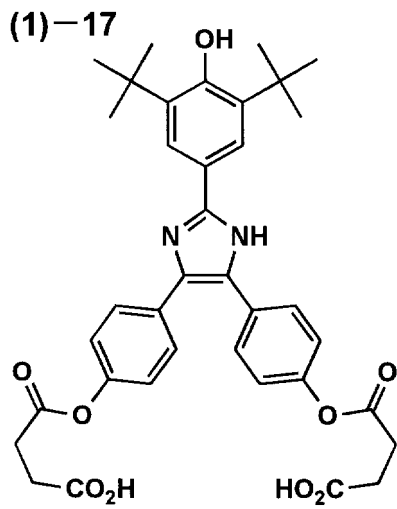
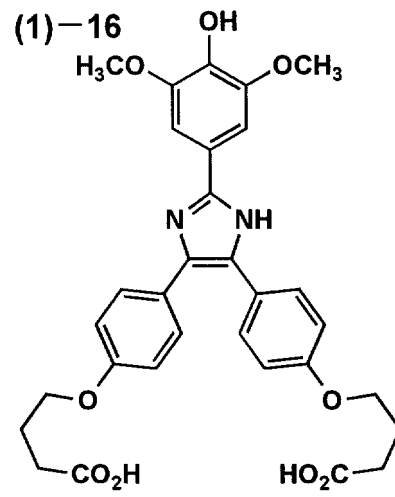
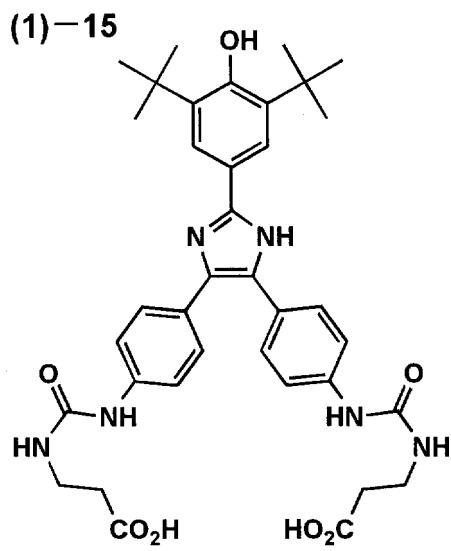
10

20

30

40

【化 4】



10

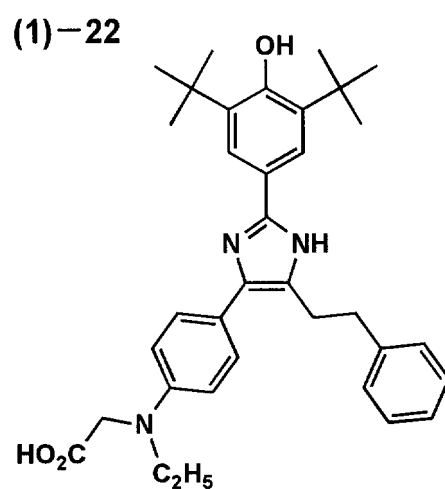
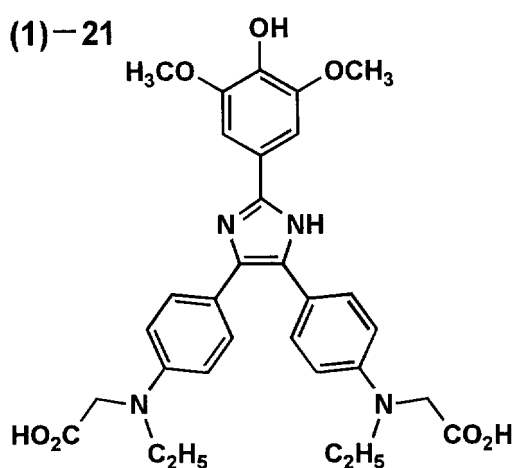
20

30

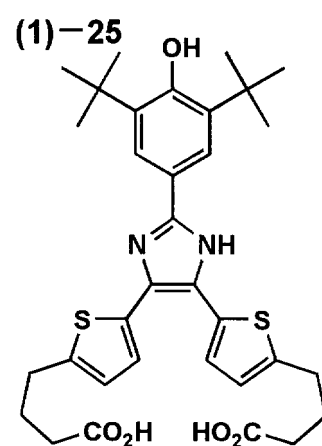
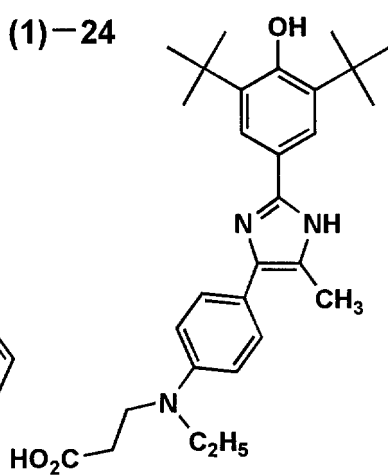
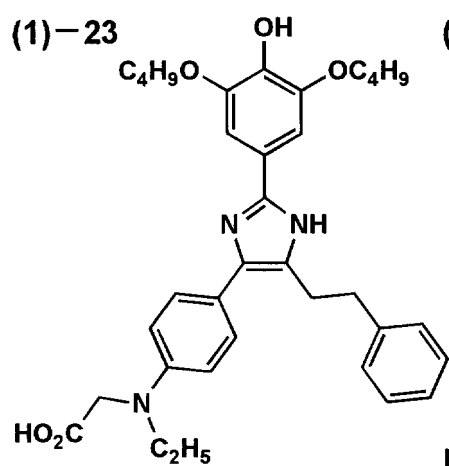
40

【 0 0 6 2 】

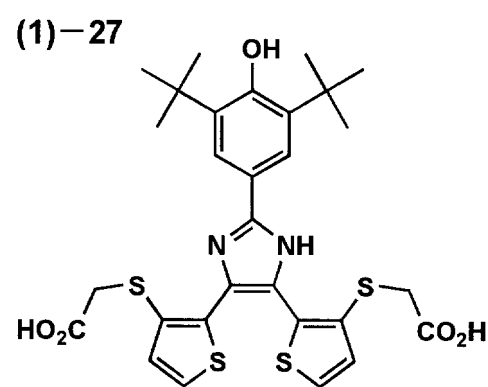
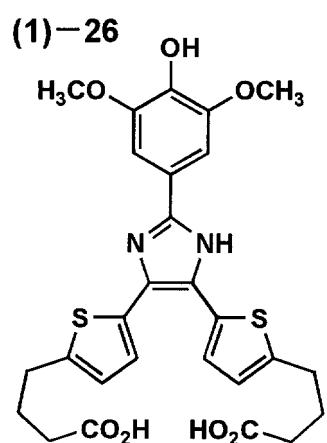
【化5】



10



20



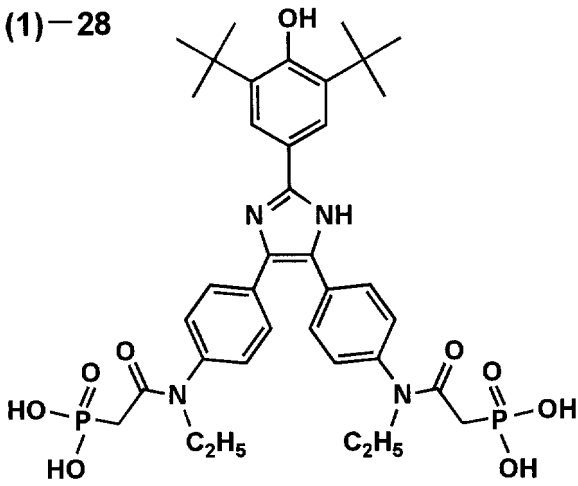
30

40

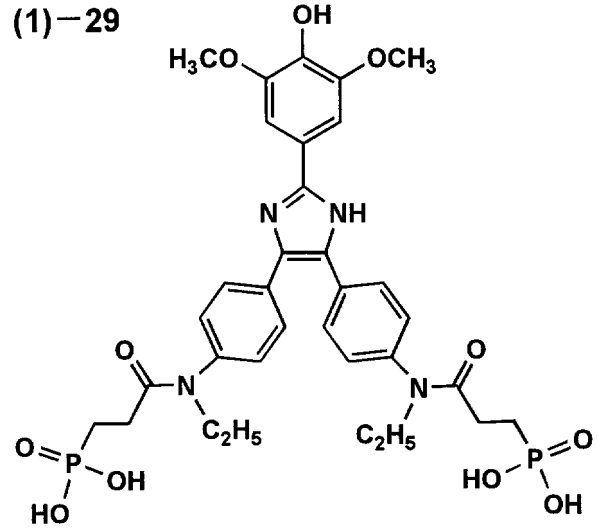
【0063】

【化 6】

(1)-28

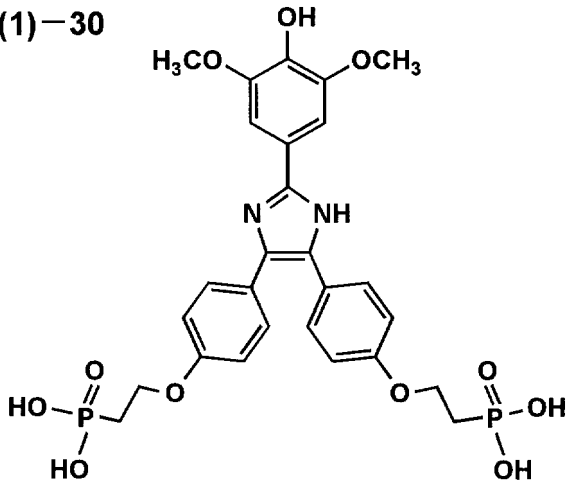


(1)-29

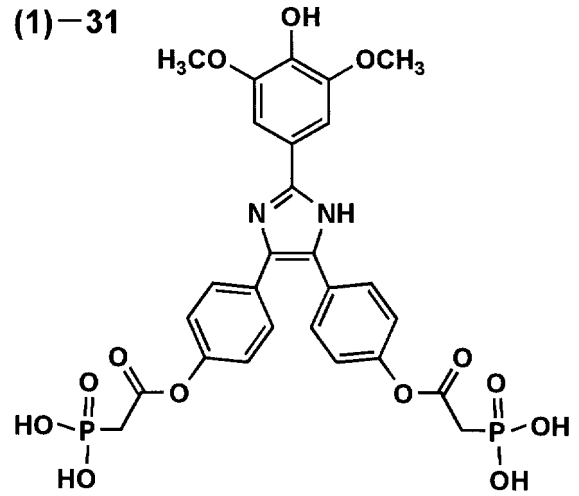


10

(1)-30



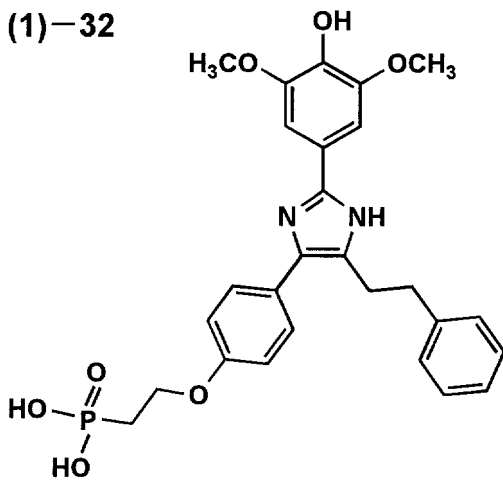
(1)-31



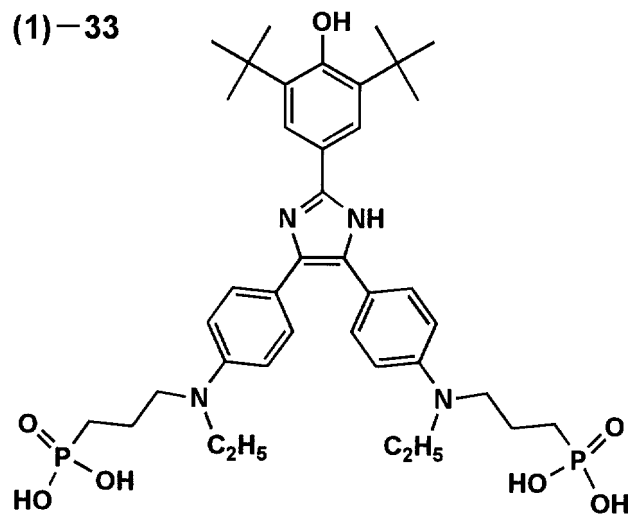
20

30

(1)-32



(1)-33

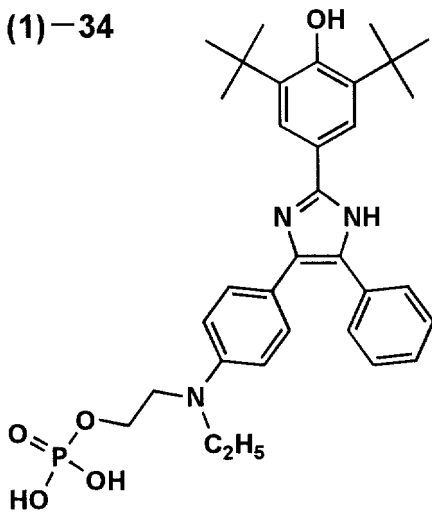


40

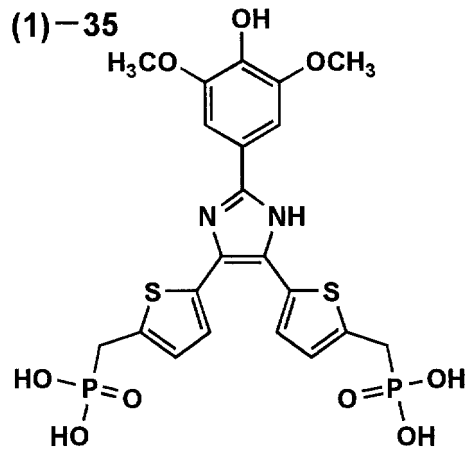
【 0 0 6 4 】

【化7】

(1)-34

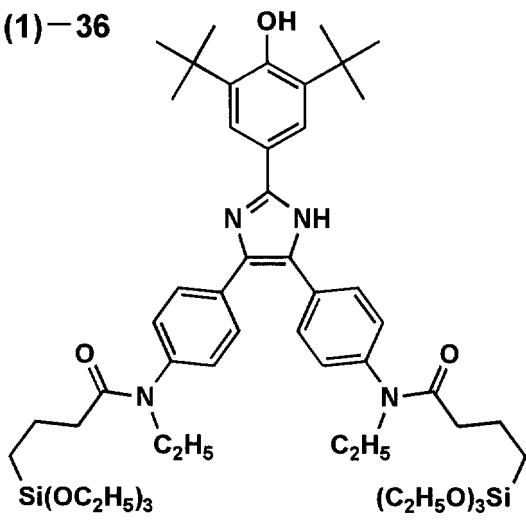


(1)-35

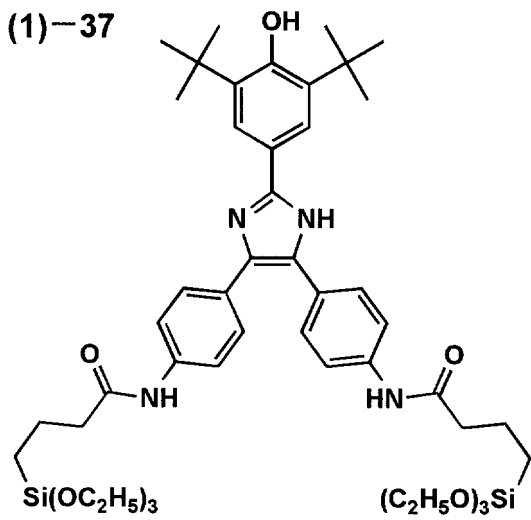


10

(1)-36



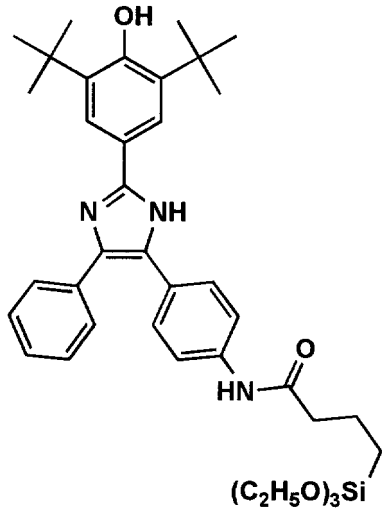
(1)-37



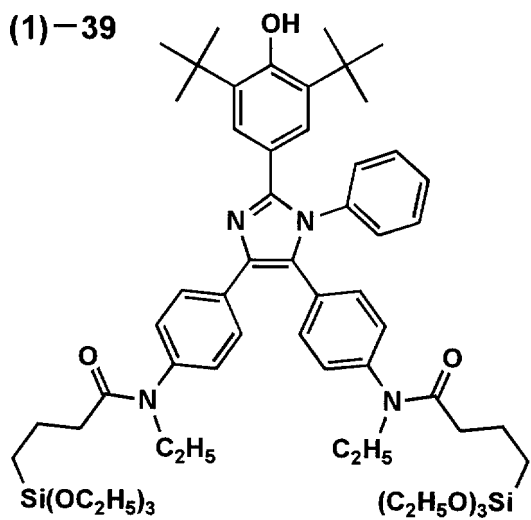
20

30

(1)-38



(1)-39

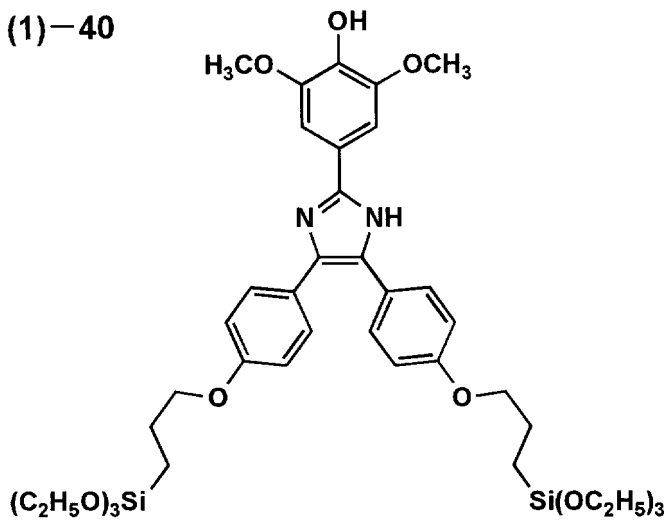


40

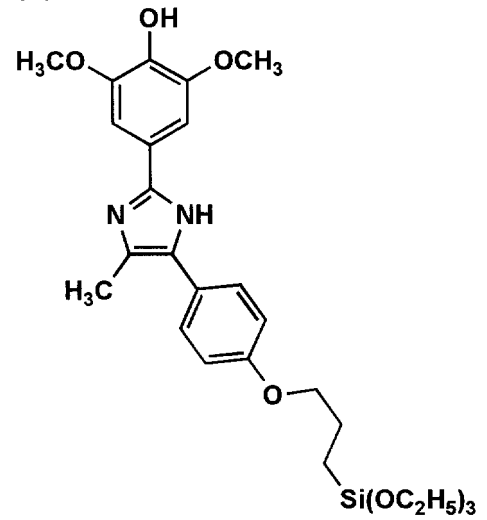
【0065】

【化 8】

(1)-40

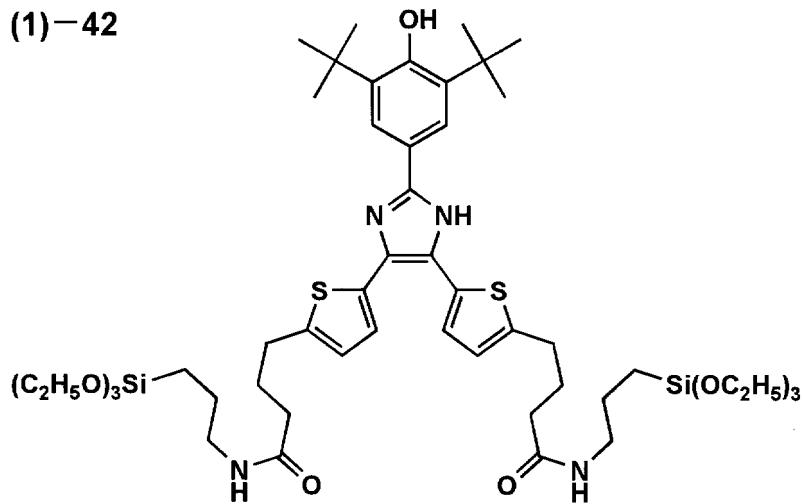


(1)-41



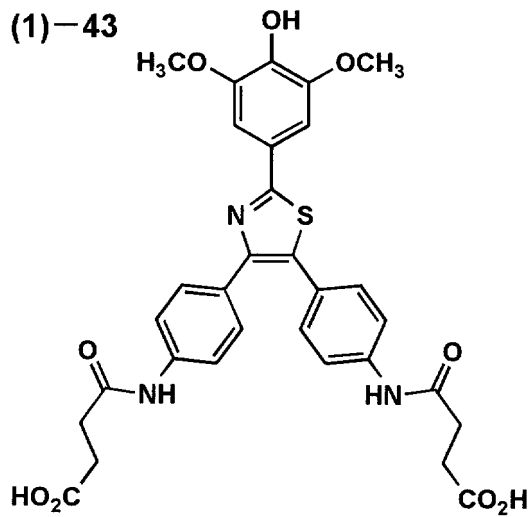
10

(1)-42

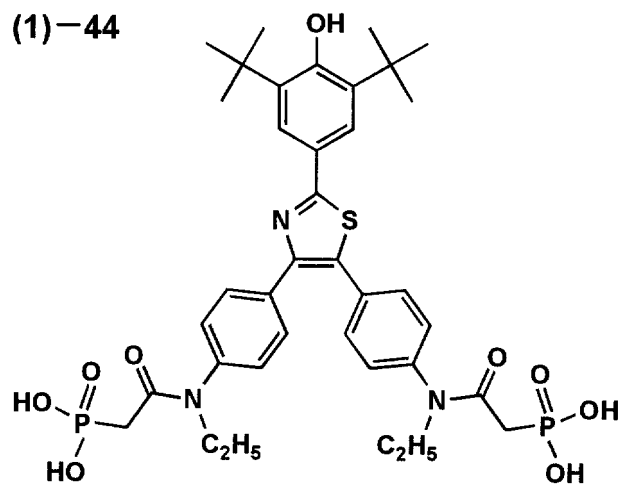


20

(1)-43



(1)-44



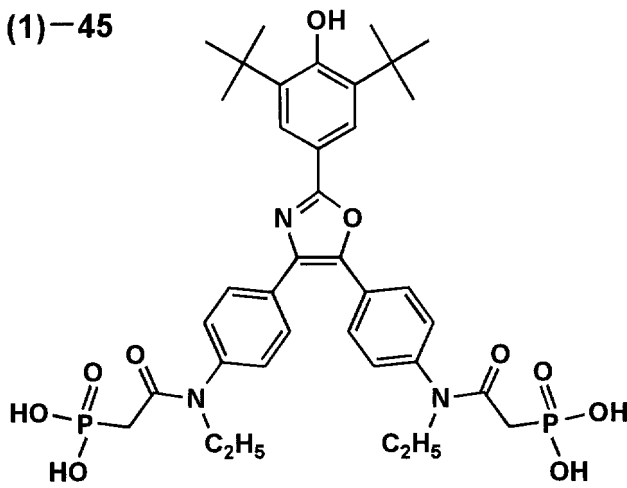
30

40

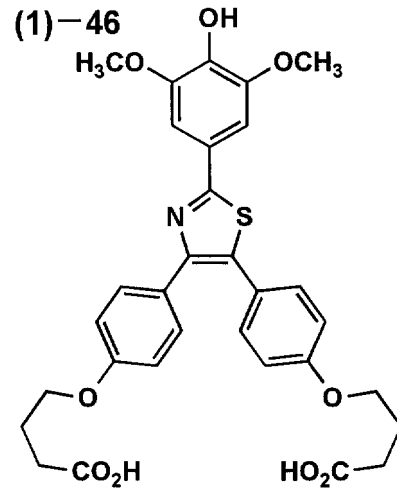
【 0 0 6 6 】

【化 9】

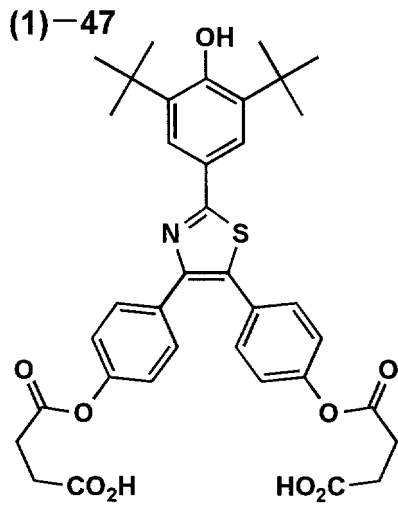
(1)-45



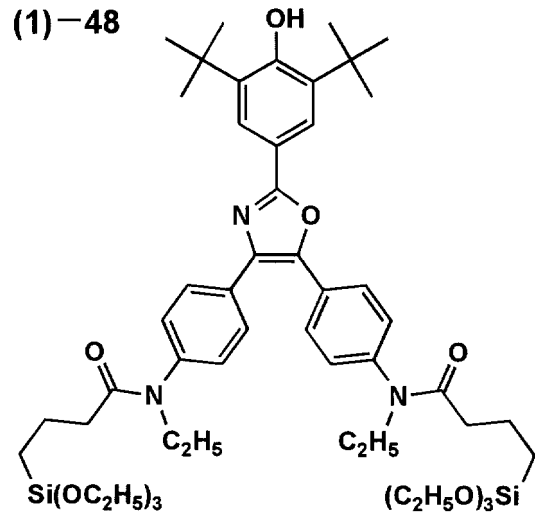
(1)-46



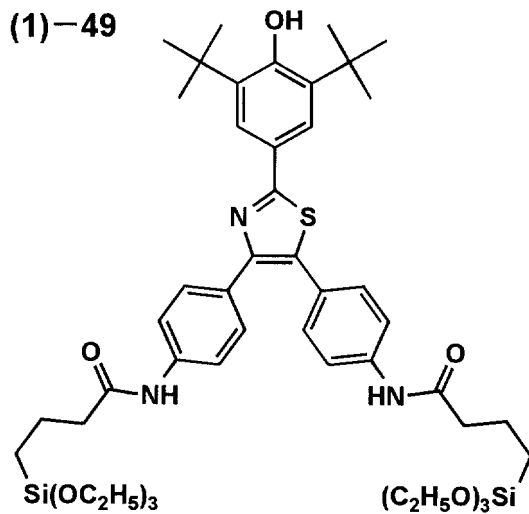
(1)-47



(1)-48



(1)-49



10

20

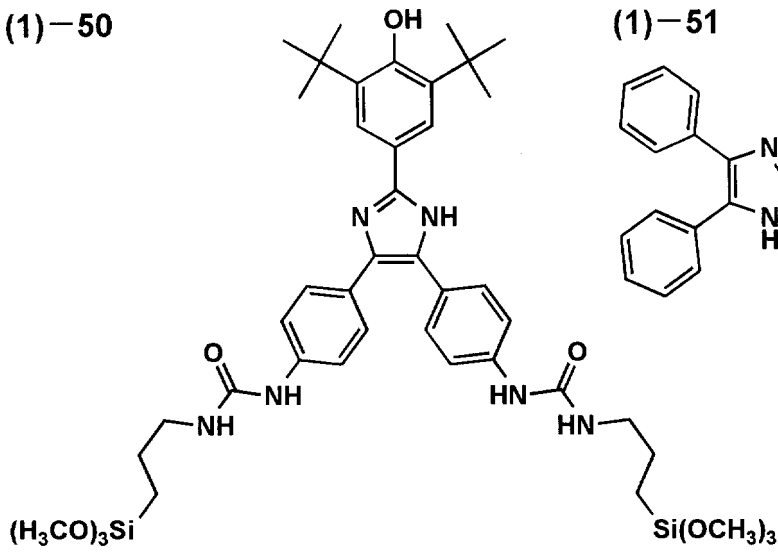
30

40

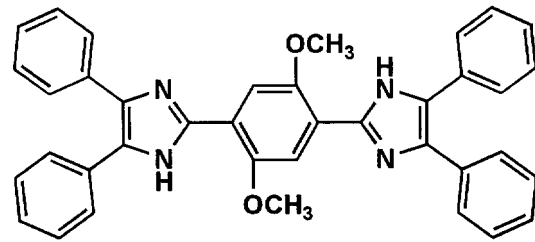
【 0 0 6 7 】

【化 1 0】

(1)-50

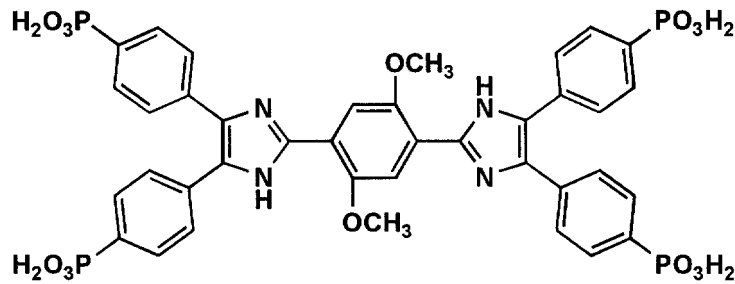


(1)-51



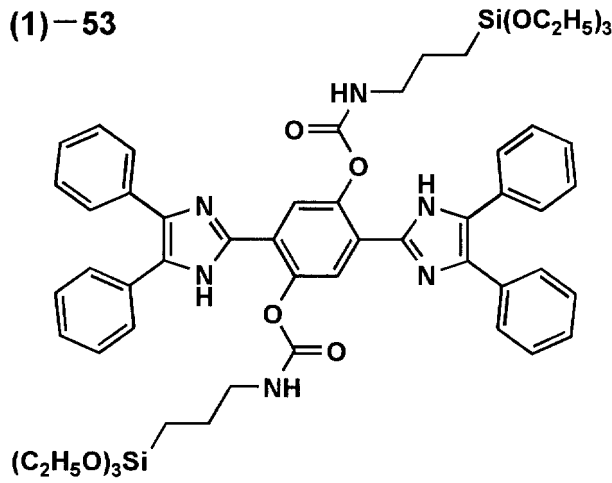
10

(1)-52



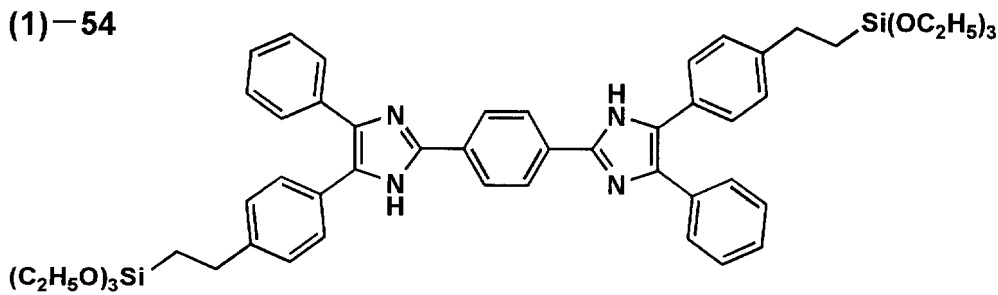
20

(1)-53



30

(1)-54

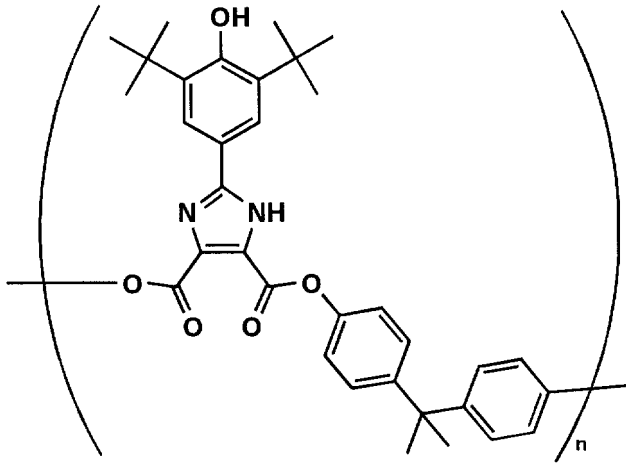


40

【 0 0 6 8 】

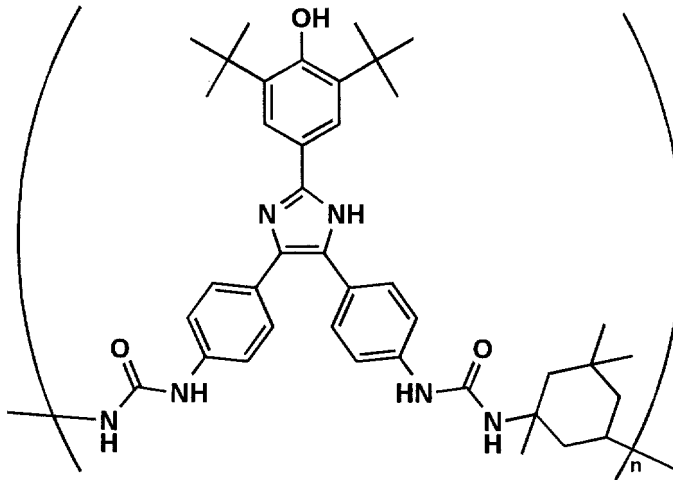
【化 1 1】

(1)-55



10

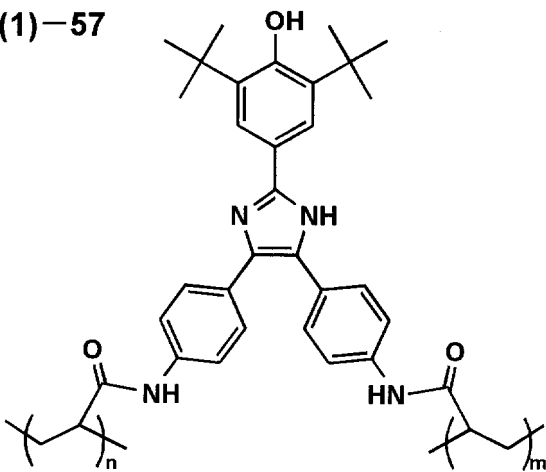
(1)-56



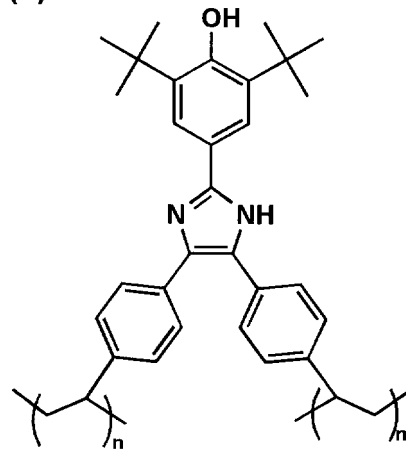
20

30

(1)-57



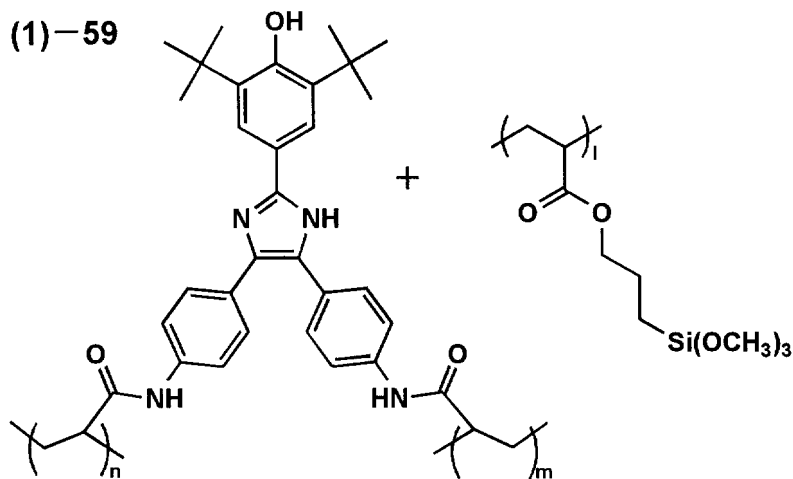
(1)-58



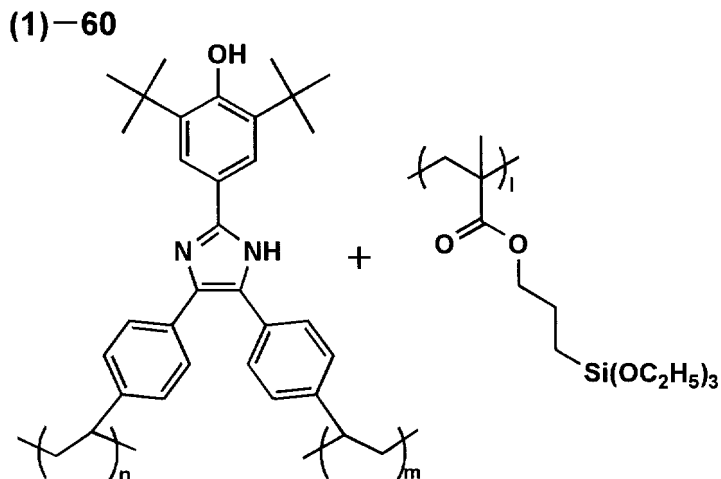
40

【 0 0 6 9 】

【化 1 2】



10



20

30

【0070】

本発明における表示素子の電極反応は、活性物質を電気化学的に酸化もしくは還元する反応である。本発明では、対向電極上での反応の生成物もしくは反応物が前記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするもので、生成物、反応物のいずれかに限定されるものではない。本発明における反応物とは化学反応を起こす物質であり、一方、生成物とは化学反応の結果生じる物質である。

【0071】

(エレクトロクロミック化合物)

40

本発明において、1対の表示電極と対向電極の間に、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可逆的に発色または消色する少なくとも1種のエレクトロクロミック化合物を含有するが、エレクトロクロミック化合物としては特に制限はなく、好ましくは金属塩化合物であり、更に好ましくは銀塩化合物である。

【0072】

また、本発明において、エレクトロクロミック化合物として、一般式(1)で表される化合物を含有することも好ましく、金属塩化合物と一般式(1)で表される化合物を同時に含有することも好ましい様態の1つである。

【0073】

(金属塩化合物)

50

本発明に係る金属塩化合物とは、少なくとも一方の電極上で電極の駆動操作により、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、更に好ましくは銀、ビスマスであり、特に好ましくは銀である。

【0074】

(銀塩化合物)

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

10

【0075】

本発明に係る電解質に含まれる金属イオン濃度は、 0.2 mol/kg [Metal] 2.0 mol/kg が好ましい。金属イオン濃度が 0.2 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 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。

【0076】

(ハロゲンイオン、金属イオン濃度比)

本発明の表示素子においては、電解質に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を $[X]$ (モル/kg) とし、前記電解質に含まれる銀または銀を化学構造中に含む化合物の銀の総モル濃度を $[Metal]$ (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。

20

【0077】

式(1): $0 < [X] / [Metal] < 0.1$

本発明で言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言う。 $[X] / [Metal]$ 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。

30

【0078】

(表示電極との吸着)

本発明の表示素子においては、本発明に係る一般式(1)で表される化合物が、表示電極表面と化学吸着または物理吸着していることが好ましく、本発明においては、特に化学吸着である方が好ましく、化学吸着する吸着基としては、 $-CO_2H$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-OP=O(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ または $-Si(OR)_3$ (Rは、アルキル基を表す。)などが挙げられ、好ましくは $-CO_2H$ 、 $-P=O(OH)_2$ 、 $-Si(OR)_3$ であるが、最も好ましくは $-Si(OR)_3$ であり、シリル基を介して表示電極と化学結合している場合である。

40

【0079】

(電解質)

本発明において、1対の表示電極と対向電極の間に、電解質を含有するが、本発明で言う「電解質」とは、一般に、水などの溶媒に溶けて溶液がイオン伝導性を示す物質(以下、「狭義の電解質」と言う。)を言うが、本発明の説明においては、狭義の電解質に電解質、非電解質を問わず他の金属、化合物等を含有させた混合物を電解質(「広義の電解質」と言う。)

【0080】

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

50

、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テルエーテル、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。

10

【0081】

これらの溶媒の内、凝固点が -20 以下、且つ沸点が 120 以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。

【0082】

更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。

20

【0083】

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。

30

【0084】

(一般式(S1)、(S2)で表される化合物)

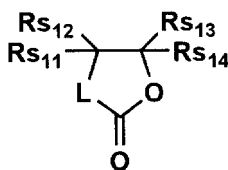
本発明の表示素子においては、電解質が下記一般式(S1)または(S2)で表される化合物を含有することが好ましい。

【0085】

【化13】

一般式(S1)

40



【0086】

式中、Lは酸素原子またはアルキレン基を表し、Rs₁₁から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

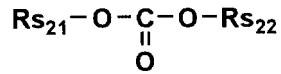
50

たはアルコキシ基を表す。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 4 】

一般式(S2)



10

【 0 0 8 8 】

式中、 Rs_{21} 、 Rs_{22} は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表す。

【 0 0 8 9 】

はじめに、一般式 (S 1) で表される化合物の詳細について説明する。

【 0 0 9 0 】

前記一般式 (S 1) において、L は酸素原子またはアルキレン基を表し、 Rs_{11} から Rs_{14} は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を表し、これらの置換基は更に任意の置換基で置換されていてもよい。

20

【 0 0 9 1 】

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、*t*-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、*n*-メトキシエチル基、*n*-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。

【 0 0 9 2 】

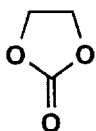
以下、一般式 (S 1) で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

30

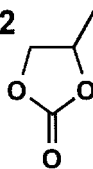
【 0 0 9 3 】

【 化 1 5 】

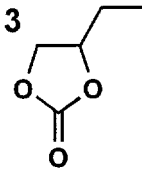
S1-1



S1-2

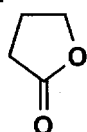


S1-3

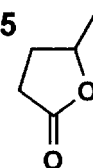


40

S1-4



S1-5



【 0 0 9 4 】

次いで、一般式 (S 2) で表される化合物の詳細について説明する。

50

【 0 0 9 5 】

前記一般式 (S 2) において、 R_{S2-1} 、 R_{S2-2} 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 6 】

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、*t*-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、 α -メトキシエチル基、 α -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。

10

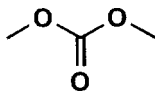
【 0 0 9 7 】

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

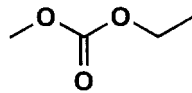
【 0 0 9 8 】

【 化 1 6 】

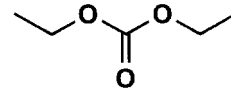
S2-1



S2-2



S2-3



20

【 0 0 9 9 】

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

【 0 1 0 0 】

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 質量% 以上、90 質量% 以下が好ましい。特に好ましい電解質溶媒は、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの質量比が 7 / 3 ~ 3 / 7 の混合溶媒である。プロピレンカーボネート比が 7 / 3 より大きいとイオン伝導性が劣り応答速度が低下し、3 / 7 より小さいと低温時に電解質が析出しやすくなる。

30

【 0 1 0 1 】

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ロニトリル系重合体、更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などが挙げられる。

40

【 0 1 0 2 】

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質組成物を含ま

50

せてゲル状にしたものや、電解質組成物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。

【0103】

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。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。

【0104】

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^- 、 O_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。

10

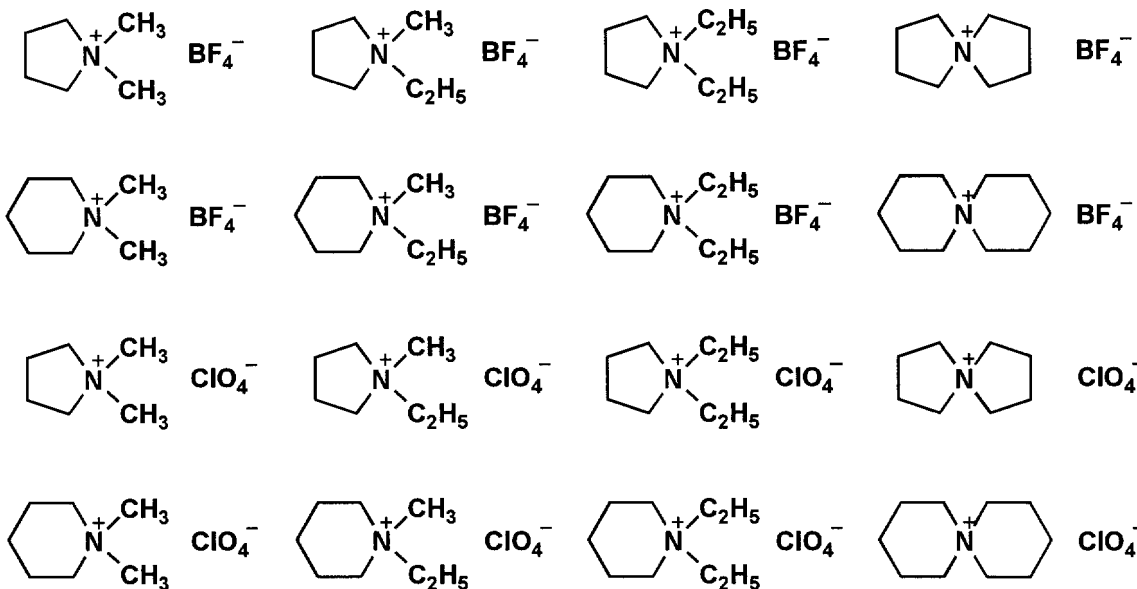
【0105】

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、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NSO}_3\text{CF}_3$ 、更には、

20

【0106】

【化17】



30

40

【0107】

等が挙げられる。

【0108】

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

50

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。

【0109】

本発明に係る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。

【0110】

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、更に好ましくは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、更に好ましくは0.1M以上存在していることが望ましい。

10

【0111】

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。

【0112】

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。

【0113】

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。

20

【0114】

本発明では、上記白色顔料の中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛が好ましく用いられる。また、無機酸化物(Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 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。これらの白色粒子の内、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。

30

【0115】

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。

【0116】

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、デンプン、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号公報の(71)頁~(75)頁に記載されたもの、また米国特許第4,960,681号明細書、特開昭62-245260号公報等に記載の高吸水性ポリマー、即ち $-\text{COOM}$ または $-\text{SO}_3\text{M}$ (Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニル

40

50

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。これらのバインダは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0117】

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。

【0118】

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。これらの高分子の内、特開平10-76621号公報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。

10

【0119】

本発明で言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。

20

【0120】

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。

【0121】

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。

30

【0122】

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。

【0123】

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如何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。

40

【0124】

本発明で言う多孔質とは、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。

【0125】

50

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。

【0126】

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号明細書の第41欄、同4,791,042号明細書、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号の各公報等に記載の硬膜剤が挙げられる。

【0127】

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）、ホウ酸、メタホウ酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号公報等に記載の化合物）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。

10

【0128】

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。

20

【0129】

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。

【0130】

銀塩溶剤

本発明の表示素子においては、電解質が金属塩（特に銀塩）の溶解析出を促進するために、下記一般式（G1）または一般式（G2）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。

【0131】

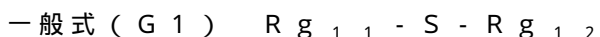
一般式（G1）及び（G2）で表される化合物は、本発明において銀の溶解析出を生じさせるため、電解質中での銀の可溶化を促進する化合物である。一般に、銀の溶解析出を生じさせるためには、電解質中で銀を可溶化することが必要であり、例えば、銀と配位結合を生じさせたり、銀と弱い共有結合を生じさせるような銀と相互作用を示す化学構造種を含む化合物が有用である。

30

【0132】

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、且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。

【0133】



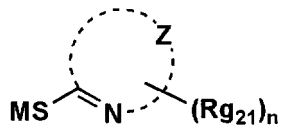
式中、 R_{g11} 、 R_{g12} は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。また、これらの炭化水素基では、1個以上の窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含んでもよく、 R_{g11} と R_{g12} が互いに連結し、環状構造を取ってもよい。炭化水素基に置換可能な基としては、例えば、アミノ基、グアニジノ基、4級アンモニウム基、ヒドロキシル基、ハロゲン化合物、カルボン酸基、カルボキシレート基、アミド基、スルフィン酸基、スルホン酸基、スルフェート基、ホスホン酸基、ホスフェート基、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

40

【0134】

【化 1 8】

一般式(G2)



10

【 0 1 3 5】

式中、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を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。

【 0 1 3 6】

以下、本発明に係る一般式(G1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明ではこれら例示する化合物にのみ限定されるものではない。

【 0 1 3 7】

- G1-1: CH₃SCH₂CH₂OH
 G1-2: HOCH₂CH₂SCH₂CH₂OH
 G1-3: HOCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂OH
 G1-4: HOCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂OH
 G1-5: HOCH₂CH₂SCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂SCH₂CH₂OH
 G1-6: HOCH₂CH₂OCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂OCH₂CH₂OH
 G1-7: H₃CSCH₂CH₂COOH
 G1-8: HOOCCH₂SCH₂COOH
 G1-9: HOOCCH₂CH₂SCH₂CH₂COOH
 G1-10: HOOCCH₂SCH₂CH₂SCH₂COOH
 G1-11: HOOCCH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂COOH
 G1-12: HOOCCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH(OH)CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂COOH
 G1-13: HOOCCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH(OH)CH(OH)CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂COOH
 G1-14: H₃CSCH₂CH₂CH₂NH₂
 G1-15: H₂NCH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂
 G1-16: H₂NCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂
 G1-17: H₃CSCH₂CH₂CH(NH₂)COOH
 G1-18: H₂NCH₂CH₂OCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂OCH₂CH₂NH₂
 G1-19: H₂NCH₂CH₂SCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂
 G1-20: H₂NCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂
 G1-21: HOOC(NH₂)CHCH₂CH₂SCH₂CH₂SCH₂CH₂CH(NH₂)COOH

20

30

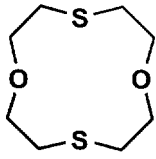
40

50

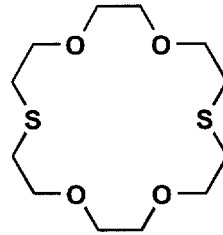
- G 1 - 2 2 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- G 1 - 2 3 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- G 1 - 2 4 : $\text{H}_2\text{N}(=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
- G 1 - 2 5 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
- G 1 - 2 6 : $\text{H}_2\text{NHN}(\text{O}=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHNH}_2$
- G 1 - 2 7 : $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O}=\text{O})\text{CH}_3$ 10
- G 1 - 2 8 : $\text{H}_2\text{NO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$
- G 1 - 2 9 : $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- G 1 - 3 0 : $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHO}_2\text{SCH}_3$
- G 1 - 3 1 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$
- G 1 - 3 2 : $\text{H}_2(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$
- G 1 - 3 3 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$ 20
- G 1 - 3 4 : $\{(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$
- 【 0 1 3 8 】**

【化 1 9】

G1-35

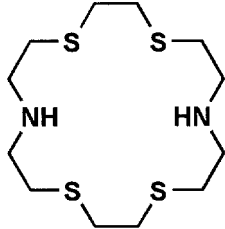


G1-36

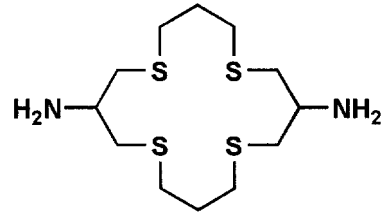


10

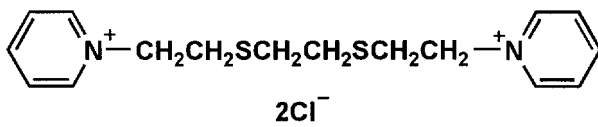
G1-37



G1-38



G1-39

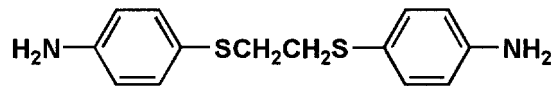


G1-40

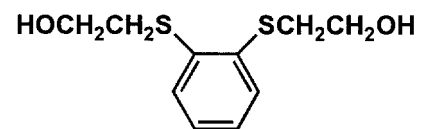


20

G1-41



G1-42

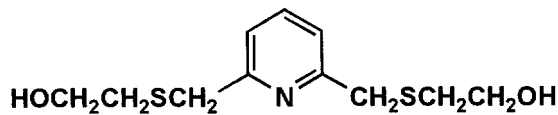


30

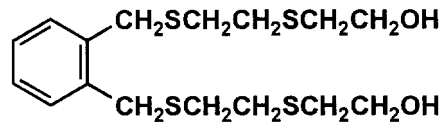
【 0 1 3 9】

【化 2 0】

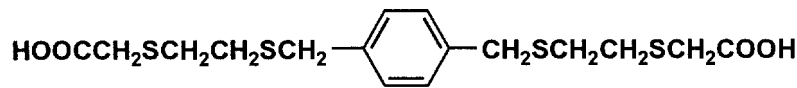
G1-43



G1-44

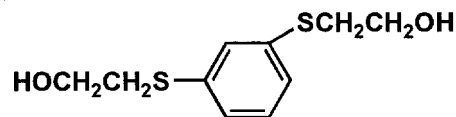


G1-45

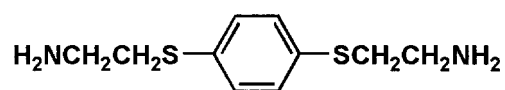


10

G1-46



G1-47



20

【0140】

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 1 - 2 が好ましい。

【0141】

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。

【0142】

前記一般式 (G 2) において、M は水素原子、金属原子または 4 級アンモニウムを表す。Z はイミダゾール環類を除く含窒素複素環を表す。n は 0 ~ 5 の整数を表し、R_{g21} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、ヒドロキシ基または複素環基を表し、n が 2 以上の場合、それぞれの R_{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。

30

【0143】

一般式 (G 2) の M で表される金属原子としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Ag 等が挙げられ、4 級アンモニウムとしては、例えば、NH₄、N(CH₃)₄、N(C₄H₉)₄、N(CH₃)₃C₁₂H₂₅、N(CH₃)₃C₁₆H₃₃、N(CH₃)₃CH₂C₆H₅ 等が挙げられる。

40

【0144】

一般式 (G 2) の Z で表される含窒素複素環としては、例えば、テトラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、インドール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ベンゼンセリナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0145】

一般式 (G 2) の R_{g21} で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、アルキル基としては、例えば、メチル、エ

50

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

10

20

30

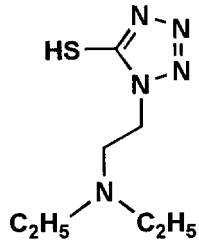
【0146】

次に、一般式(G2)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。

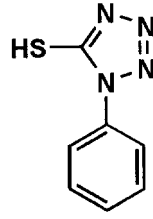
【0147】

【化 2 1】

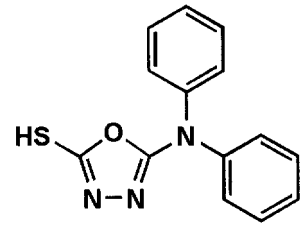
G2-1



G2-2

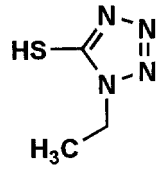


G2-3

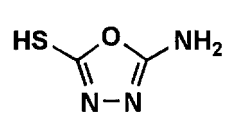


10

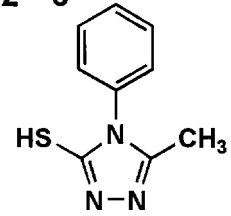
G2-4



G2-5

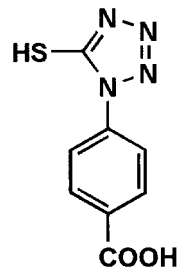


G2-6

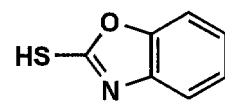


20

G2-7



G2-8

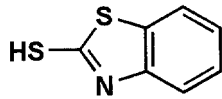


【 0 1 4 8 】

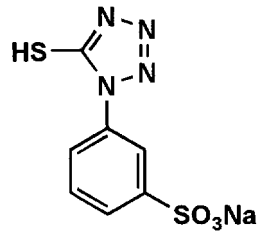
30

【化 2 2】

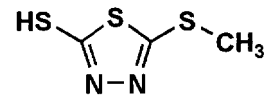
G2-9



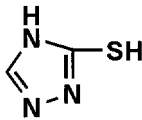
G2-10



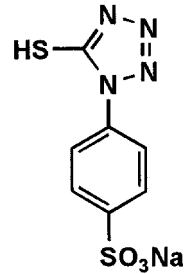
G2-11



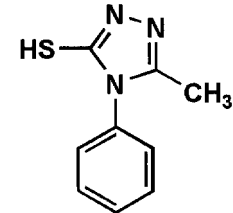
G2-12



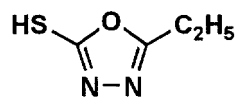
G2-13



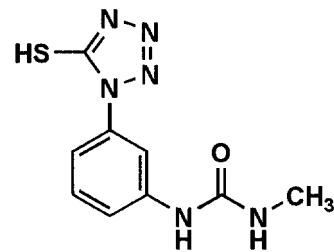
G2-14



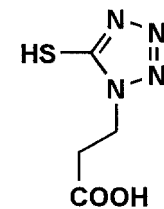
G2-15



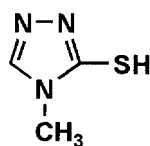
G2-16



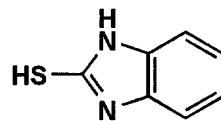
G2-17



G2-18



G2-19



【0149】

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 G2-12、G2-18 が好ましい。

【0150】

(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。

【0151】

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。

【0152】

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

10

20

30

40

50

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等で構成層を形成した後に、溶剤で有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。

【0153】

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2849523号、同2987474号、同3066426号、同3464513号、同3483644号、同3535942号、同3062203号の各公報等に記載の電子絶縁層を挙げることができる。

10

【0154】

(電解質組成物添加の増粘剤)

本発明の表示素子においては、電解質組成物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。

20

【0155】

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、ポリビニルアセタール類である。

30

【0156】

(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。

40

【0157】

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。

【0158】

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。

【0159】

50

添加剤	R D 1 7 6 4 3	R D 1 8 7 1 6	R D 3 0 8 1 1 9
	頁 分類	頁 分類	頁 分類
化学増感剤	2 3 III	6 4 8 右上	9 6 III
増感色素	2 3 IV	6 4 8 ~ 6 4 9	9 9 6 ~ 8 IV
減感色素	2 3 IV		9 9 8 IV
染料	2 5 ~ 6 VIII	6 4 9 ~ 6 5 0	1 0 0 3 VIII
現像促進剤	2 9 XXI	6 4 8 右上	
カブリ抑制剤・安定剤	2 4 IV	6 4 9 右上	1 0 0 6 ~ 7 VI
増白剤	2 4 V		9 9 8 V
硬膜剤	2 6 X	6 5 1 左	1 0 0 4 ~ 5 X
界面活性剤	2 6 ~ 7 XI	6 5 0 右	1 0 0 5 ~ 6 XI
帯電防止剤	2 7 XII	6 5 0 右	1 0 0 6 ~ 7 XIII
可塑剤	2 7 XII	6 5 0 右	1 0 0 6 XII
スベリ剤	2 7 XII		
マット剤	2 8 XVI	6 5 0 右	1 0 0 8 ~ 9 XVI
バインダ	2 6 XXII		1 0 0 3 ~ 4 IX
支持体	2 8 XVII		1 0 0 9 XVI

(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。

【0160】

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。更にステンレス等の金属製基盤や、パライタ紙、及びレジンコート紙等の紙支持体ならびに上記プラスチックフィルムに反射層を設けた支持体、特開昭62-253195号公報(29~31頁)に支持体として記載されたものが挙げられる。RD No. 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。

【0161】

これらの支持体には、米国特許第4,141,735号明細書のように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。

【0162】

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RD No. 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。

【0163】

(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、スパーサー粒子を用いることができる。

【0164】

10

20

30

40

50

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。

【0165】

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。

10

【0166】

1対の基板間には、該基板間のギャップを均一に保持するためのスペーサーが設けられていてもよい。このスペーサーとしては、樹脂製または無機酸化物製の球体を例示できる。また、表面に熱可塑性の樹脂がコーティングしてある固着スペーサーも好適に用いられる。基板間のギャップを均一に保持するために柱状構造物のみを設けてもよいが、スペーサー及び柱状構造物をいずれも設けてもよいし、柱状構造物に代えて、スペーサーのみをスペース保持部材として使用してもよい。スペーサーの直径は柱状構造物を形成する場合は、その高さ以下、好ましくは当該高さに等しい。柱状構造物を形成しない場合は、スペーサーの直径がセルギャップの厚みに相当する。

20

【0167】

（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、含有するエレクトロクロミック化合物の酸化還元電位などを基に決められることは好ましく、例えば、エレクトロクロミック化合物として、金属塩化合物と一般式（1）で表される化合物を含有する場合、一般式（1）で表される化合物の酸化還元電位や金属塩化合物の析出過電圧を基に決められることが好ましい。

30

【0168】

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。

40

【0169】

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。本発明で言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号公報の図5に記載されている回路を用いることができる。

【0170】

50

(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】

【0171】

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。

【0172】

実施例1

《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、表示電極(電極1)を得た。

【0173】

(電極2の作製)

電極1上に、更に平均粒子径20nmのITOペースト(住友金属鉱山製)をブレード塗布し、60で2分、450で30分焼成し、多孔質ITO電極(電極2)を得た。

【0174】

(電極3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、得られた電極を更に置換金メッキ浴に浸漬し、電極表面から深さ0.05μmが金で置換された金-ニッケル電極(電極3)を得た。

【0175】

(電極4の作製)

下記インク液1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(dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す)で電極2上に付与し、電極4を作製した。

【0176】

(電極5の作製)

下記インク液2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3上に付与し、電極5を作製した。

【0177】

(電極6の作製)

下記インク液3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2上に付与し、電極6を作製した。

【0178】

(電極7の作製)

上記電極6の作製において、インク液3をインク液4に変更した以外は同様にして、電極7を得た。

【0179】

《インク液の調製》

(インク液1の調製)

10

20

30

40

50

例示化合物(1)-12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を調製した。

【0180】

(インク液2の調製)

例示化合物(1)-56を、一般式(1)で表される母核部分の含有量が3 mmol/Lとなるようにテトラヒドロフランに溶解させて、インク液2を調製した。

【0181】

(インク液3の調製)

例示化合物(1)-50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3を調製した。

【0182】

(インク液4の調製)

例示化合物(1)-60を、一般式(1)で表される母核部分の含有量が3 mmol/Lとなるようにテトラヒドロフランに溶解させて、インク液4を調製した。

【0183】

《電解質組成物の調製》

(電解質組成物1の調製)

ジメチルスルホキシド2.5 g中に、塩化ビスマス0.1 gと臭化リチウム0.1 gとテトラブチルアンモニウムパークロレート0.025 gとを溶解させて、電解質組成物1を得た。

【0184】

(電解質組成物2の調製)

ジメチルスルホキシド2.5 g中に、p-トルエンスルホン酸銀0.1 gとテトラブチルアンモニウムパークロレート0.025 gとを溶解させて、電解質組成物2を得た。

【0185】

(電解質組成物3の調製)

-ブチロラクトン2.5 g中に、p-トルエンスルホン酸銀0.1 gと4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール0.2 gと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を溶解させて、電解質組成物3を得た。

【0186】

《表示素子の作製》

(表示素子1-1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3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させ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させた後、45 の雰囲気中で1時間乾燥させた。

【0187】

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に、電極3と電極1を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解質組成物3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。

【0188】

(表示素子1-2~6の作製)

上記表示素子1-1の作製において、電極3を電極2、4~6にそれぞれ変更した以外は同様にして、表示素子1-2~1-6を得た。

【0189】

(表示素子1-7、8の作製)

上記表示素子1-5の作製において、電解質組成物3を電解質組成物1、2にそれぞれ

10

20

30

40

50

変更した以外は同様にして、表示素子 1 - 7、8 を得た。

【0190】

《表示素子の評価》

〔繰り返し駆動させ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、+1.5Vの電圧を1.5秒間印加した後に、-1.5Vの電圧を1秒間印加してグレーを表示させたときの波長550nmでの反射率をコニカミノルタセンシング製の分光測色計CM-3700dで測定した。同様な駆動条件で合計10回駆動させ、得られた反射率の平均値を R_{ave1} とした。更に1万回繰り返し駆動させた後に同様な方法で R_{ave2} を求めた。 $R_{BK1} = |R_{ave1} - R_{ave2}|$ とし、 R_{BK1} を繰り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_{BK1} の値が小さいほど、繰り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。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。

【0191】

【表1】

表示素子	電解質組成物番号	電極構成			評価結果 $\Delta R_{BK1}(\%)$	備考
		表示電極番号	対向電極番号	一般式(1)化合物番号		
1-1	3	1	3	—	30	比較例
1-2	3	1	2	—	32	比較例
1-3	3	1	4	(1)-12	23	本発明
1-4	3	1	5	(1)-56	26	本発明
1-5	3	1	6	(1)-50	17	本発明
1-6	3	1	7	(1)-60	16	本発明
1-7	1	1	6	(1)-50	25	本発明
1-8	2	1	6	(1)-50	20	本発明

【0192】

表1に記載の結果より明らかなように、本発明の構成を満たす表示素子は、比較例に対し、繰り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。

【0193】

実施例2

実施例1で得られた電極、インク液、電解質組成物は、実施例2でも同様に用いた。

【0194】

《電極の作製》

(電極8の作製)

実施例1に記載の電極1上に、厚み5 μ m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、更に下記インク液5を、ピエゾヘッドを有するインクジェット装置にて120dpiで該電極上に付与し、電極8を作製した。

【0195】

(電極9~11の作製)

電極8において、インク液5を下記インク液6~8にそれぞれ変更した以外は同様にして、電極9~11を得た。

【0196】

《インク液の調製》

(インク液5の調製)

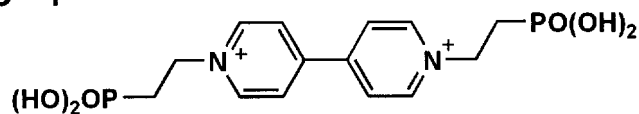
エレクトロクロミック化合物EC-1〔ビス-(2-ホスホノエチル)-4,4-ピリジウムジブロミド〕を、3mmol/Lとなるようにアセトニトリル/エタノールに

溶解させて、インク液 5 を調製した。

【 0 1 9 7 】

【 化 2 3 】

EC-1



10

【 0 1 9 8 】

(インク液 6 の調製)

例示化合物 (1) - 2 6 を、 3 m m o l / 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 6 を調製した。

【 0 1 9 9 】

(インク液 7 の調製)

例示化合物 (1) - 2 9 を、 3 m m o l / 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 7 を調製した。

【 0 2 0 0 】

(インク液 8 の調製)

例示化合物 (1) - 5 0 を、 3 m m o l / 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 8 を調製した。

20

【 0 2 0 1 】

《電解質組成物の調製》

(電解質組成物 4 の調製)

ジメチルスルホキシド 2 . 5 g 中に、テトラブチルアンモニウムパークロレート 0 . 0 2 5 g を溶解させて、電解質組成物 4 を得た。

【 0 2 0 2 】

(電解質組成物 5 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) - ビピロリジニウム 0 . 0 2 5 g を溶解させて、 5 を得た。

30

【 0 2 0 3 】

《表示素子の作製》

(表示素子 2 - 1 の作製)

周辺部を、平均粒径が 4 0 μ m のガラス製球形ビーズ状スパーサーを体積分率として 1 0 % 含むオレフィン系封止剤で縁取りした実施例 1 に記載の電極 3 の上に、ポリビニルアルコール (平均重合度 3 5 0 0 、 けん化度 8 7 %) 2 質量 % を含むイソプロパノール溶液中に、石原産業製二酸化チタン C R - 9 0 を 2 0 質量 % 添加し、超音波分散機で分散させた混和液を乾燥後の膜厚が 2 0 μ m になるように塗布し、その後 1 5 ° C で 3 0 分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、 4 5 ° C の雰囲気中で 1 時間乾燥させた。

40

【 0 2 0 4 】

得られた二酸化チタン層上に平均粒径が 2 0 μ m のガラス製球形ビーズ状スパーサーを散布した後に、電極 3 と電極 8 を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解質組成物 4 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。

【 0 2 0 5 】

(表示素子 2 - 2 ~ 5 の作製)

上記表示素子 2 - 1 の作製において、電極 3 を電極 4 ~ 7 に変更した以外は同様にして、表示素子 2 - 2 ~ 5 を得た。

50

【0206】

(表示素子2-6の作製)

上記表示素子2-4の作製において、電極8を電極9に変更した以外は同様にして、表示素子2-6を得た。

【0207】

(表示素子2-7の作製)

上記表示素子2-6の作製において、電解質組成物4を電解質組成物5に電極6を電極3にそれぞれ変更した以外は同様にして、表示素子2-7を得た。

【0208】

(表示素子2-8の作製)

上記表示素子2-7の作製において、電極3を電極6に変更した以外は同様にして、表示素子2-8を得た。

10

【0209】

(表示素子2-9、10の作製)

上記表示素子2-7の作製において、電極9を電極10、11に電極3を電極6にそれぞれ変更した以外は同様にして、表示素子2-9、10を得た。

【0210】

《評価1：表示素子2-1～5の評価》

〔繰り返し駆動させ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、+1.5V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。更に1万回繰り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} を繰り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、繰り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。

20

【0211】

《評価2：表示素子2-6～10の評価》

〔繰り返し駆動させたときの反射率の安定性の評価〕

-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する以外は、上記評価1と同様にして、表示素子2-6～10を評価した。

30

【0212】

以上により得られた各表示素子の評価結果を、表2に示す。

【0213】

【表 2】

表示素子	エレクトロクロミック化合物	電解質組成物番号	電極構成			評価結果 ΔR_{COLOR2} (%)	備考
			表示電極番号	対向電極番号	一般式(1) 化合物番号		
2-1	EC-1	4	8	3	-	31	比較例
2-2	EC-1	4	8	4	(1)-12	23	本発明
2-3	EC-1	4	8	5	(1)-56	25	本発明
2-4	EC-1	4	8	6	(1)-50	18	本発明
2-5	EC-1	4	8	7	(1)-60	16	本発明
2-6	(1)-26	4	9	6	(1)-50	17	本発明
2-7	(1)-26	5	9	3	-	28	比較例
2-8	(1)-26	5	9	6	(1)-50	16	本発明
2-9	(1)-29	5	10	6	(1)-50	15	本発明
2-10	(1)-50	5	11	6	(1)-50	9	本発明

10

【0214】

20

表 2 に記載の結果より明らかなように、本発明の構成を満たす表示素子は、比較例に対し、繰り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。

【0215】

実施例 3

実施例 1 及び 2 で得られた電極、インク、電解質組成物を、実施例 3 でも同様に用いた。

【0216】

《表示素子の作製》

(表示素子 3-1 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 3 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させ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させた後、45 の雰囲気中で 1 時間乾燥させた。

30

【0217】

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に、電極 3 と電極 11 を貼り合わせ、加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解質組成物 3 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 3-1 を作製した。

40

【0218】

(表示素子 3-2 ~ 5 の作製)

上記表示素子 3-1 の作製において、電極 3 を電極 4 ~ 7 にそれぞれ変更した以外は同様にして、表示素子 3-2 ~ 5 を得た。

【0219】

《表示素子の評価》

〔繰り返し駆動させ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させたときの波長 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

50

シング製の分光測色計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_{ave5} 、 R_{ave6} とした。更に1万回繰り返し駆動させた後に同様な方法で R_{ave7} 、 R_{ave8} を求めた。 $R_{BK3} = |R_{ave5} - R_{ave7}|$ 、 $R_{COLOR3} = |R_{ave6} - R_{ave8}|$ とし、 R_{BK3} と R_{COLOR3} を繰り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_{BK3} と R_{COLOR3} の値が小さいほど、繰り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。

【0220】

以上により得られた各表示素子の構成及び評価結果を、表3に示す。

【0221】

【表 3】

表示素子	エレクトロクロミック化合物	電解質組成物番号	電極構成			評価結果		備考
			表示電極番号	対向電極番号	一般式(1)化合物番号	ΔR_{BK1} (%)	ΔR_{COLDR2} (%)	
3-1	トシル酸銀+(1)-50	3	11	3	-	28	32	比較例
3-2	トシル酸銀+(1)-50	3	11	4	(1)-12	24	26	本発明
3-3	トシル酸銀+(1)-50	3	11	5	(1)-56	18	27	本発明
3-4	トシル酸銀+(1)-50	3	11	6	(1)-50	17	20	本発明
3-5	トシル酸銀+(1)-50	3	11	7	(1)-60	20	21	本発明

10

20

30

40

【0222】

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、繰り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。

【符号の説明】

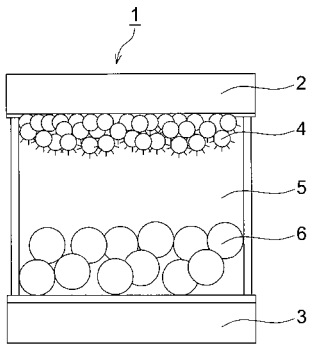
【0223】

- 1 表示素子
- 2 表示電極
- 3 対向電極

50

- 4 表示層
- 5 電解質
- 6 白色散乱層

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K101 AA22 DB03 DB24 DB25 DB26 DB62 DB63 DB71 DC03 DC24
DC53 DC54 EB22 EB23 EB41 EC05 EC08 ED12 ED13 EE02
EG52 EG67 EJ14 EJ22 EJ23