

(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2007-199147

(P2007-199147A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
G02F	1/17	(2006.01)	G02F 1/17	5C094
G09F	9/30	(2006.01)	G09F 9/30 380	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2006-14816 (P2006-14816)	(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18年1月24日 (2006.1.24)	(72) 発明者	荅口 典之 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	5C094 AA06 AA24 AA31 AA45 AA60 BA52

(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【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、繰り返し駆動時の黒の色調変動が低減された表示素子を提供する。

【解決手段】対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質を含有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の駆動操作を行う表示素子であって、該電解質に芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩（銀塩1とする）を少なくとも1種、および、芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩（銀塩2とする）を少なくとも1種含むことを特徴とする表示素子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質を含有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の駆動操作を行う表示素子であって、該電解質に芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩（銀塩 1 とする）を少なくとも 1 種、および、芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩（銀塩 2 とする）を少なくとも 1 種含むことを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

前記芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩が p - トルエンスルホン酸銀であることを特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

10

【請求項 3】

前記芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩が、トリフルオロメタンスルホン酸銀またはクエン酸銀であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の表示素子。

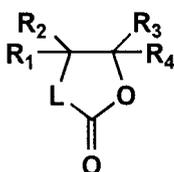
【請求項 4】

前記電解質が、下記一般式（1）または（2）で表される化合物の少なくとも 1 種と、下記一般式（3）または（4）で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の表示素子。

【化 1】

一般式(1)

20

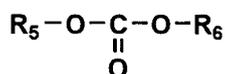


〔式中、L は酸素原子または C H₂ を表し、R₁ ~ R₄ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

30

【化 2】

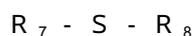
一般式(2)



〔式中、R₅、R₆ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

40

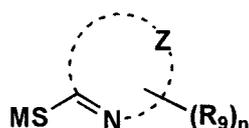
一般式（3）



〔式中、R₇、R₈ は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。ただし、S 原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。〕

【化 3】

一般式(4)



〔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は含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₉はハロゲン原子、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R₉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。〕

10

20

【請求項5】

前記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[A g] (モル/kg)としたとき、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の表示素子。

式(1)

$$0 \leq [X] / [A g] \leq 0.01$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、銀の溶解析出を利用した電気化学的な表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

40

【0004】

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

【0005】

50

すなわち、反射型液晶等の偏光板を用いる方式は、反射率が約40%と低く白表示に難があり、また構成部材の作製に用いる製法の多くは簡便とは言い難い。また、ポリマー分散型液晶は高い電圧を必要とし、また有機物同士の屈折率差を利用しているため、得られる画像のコントラストが十分でない。また、ポリマーネットワーク型液晶は駆動電圧が高いことと、メモリー性を向上させるために複雑なTFT回路が必要である等の課題を抱えている。また、電気泳動法による表示素子は、10V以上の高い電圧が必要となり、電気泳動性粒子凝集による耐久性に懸念がある。また、エレクトロクロミック表示素子は、3V以下の低電圧で駆動が可能であるが、黒色またはカラー色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、グリーン、レッド等）の色品質が十分でなく、メモリー性を確保するため表示セルに蒸着膜等の複雑な膜構成が必要などの懸念点がある。

10

【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、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（以下EDと略す）方式が知られている。ED方式は、3V以下の低電圧で駆動が可能で、簡便なセル構成、黒と白のコントラストや黒品質に優れる等の利点があり、様々な方法が開示されている（例えば、特許文献1～3参照。）。

【0007】

本発明者は、上記各特許文献が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、繰り返し駆動を重ねていくと黒化時の黒の色調変動が生じてしまい、この色調変動は中間調領域において顕著な課題であることが判明した。

【特許文献1】米国特許第4,240,716号明細書

20

【特許文献2】特許第3428603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】

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、簡便な部材構成、低電圧で駆動可能で、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、繰り返し駆動時の黒の色調変動が低減された表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0010】

1. 対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質を含有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の駆動操作を行う表示素子であって、該電解質に芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩（銀塩1とする）を少なくとも1種、および、芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩（銀塩2とする）を少なくとも1種含むことを特徴とする表示素子。

【0011】

2. 前記芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩がp-トルエンスルホン酸銀であることを特徴とする前記1に記載の表示素子。

40

【0012】

3. 前記芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩が、トリフルオロメタンスルホン酸銀またはクエン酸銀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。

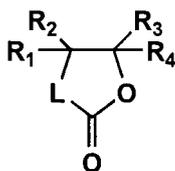
【0013】

4. 前記電解質が、下記一般式(1)または(2)で表される化合物の少なくとも1種と、下記一般式(3)または(4)で表される化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の表示素子。

【0014】

【化1】

一般式(1)



10

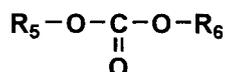
【0015】

〔式中、Lは酸素原子またはCH₂を表し、R₁～R₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

【0016】

【化2】

一般式(2)



20

【0017】

〔式中、R₅、R₆は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表す。〕

一般式(3)

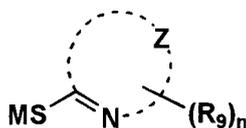


〔式中、R₇、R₈は各々置換または無置換の炭化水素基を表す。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。〕

【0018】

【化3】

一般式(4)



30

【0019】

〔式中、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を表す。nは0～5の整数を表し、R₉はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、ヒドロキシ基または複素環基を表し、nが2以上の場合、それぞれのR₉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

40

50

を形成してもよい。]

5. 前記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 / k g) 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 [A g] (モル / k g) としたとき、下式 (1) で規定する条件を満たすことを特徴とする前記 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の表示素子。

【 0 0 2 0 】

式 (1)

$$0 \quad [X] / [A g] \quad 0 . 0 1$$

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

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、黒の色調変動が低減された表示素子を提供することができた。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行なった結果、対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に有する化合物を含む電解質を含有し、銀の溶解析出を生じさせるように該対向電極の駆動操作を行なう表示素子であって、該電解質に芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩 (銀塩 1 とする) を少なくとも 1 種、および、芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩 (銀塩 2 とする) を少なくとも 1 種含むことを特徴とする表示素子により、簡便な部材構成、低電圧駆動が可能で、表示コントラスト、白表示反射率が高く、かつ黒の色調変動が低減された表示素子を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

20

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の詳細について説明する。

【 0 0 2 5 】

本発明の表示素子は、対向電極間に、銀、または銀を化学構造中に含む化合物を含有する電解質を含有し、銀の溶解析出を生じさせるように対向電極の駆動操作を行う E D 方式の表示素子である。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の表示素子では、更に、該対向電極のうち、画像観察側でない面の電極面を、金属酸化物を含む多孔質電極により保護することで、画像観察側でない面での銀または銀を化学構造中に含む化合物の酸化還元反応が、該金属酸化物を含む多孔質電極上または多孔質電極中で行なわれことを見出したことにより、画像観察側でない電極の種類選択肢の拡大及び耐久性を向上させることを可能としたものである。

【 0 0 2 7 】

〔 銀または銀を化学構造中に含む化合物 〕

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

40

【 0 0 2 8 】

〔 表示素子の基本構成 〕

図 1 は、本発明に用いられる E D 表示素子の構成の一例を示す概略断面図である。

【 0 0 2 9 】

図 1 において、E D 表示素子 E には、対応する 1 つの対向電極が設けられている。E D 表示素子 E の観察側には対向電極の 1 方の電極 1 として I T O 電極等の透明電極が、他方の電極 2 として銀電極等の金属電極が設けられている。電極 1 と電極 2 との間には銀または銀を化学構造中に含む化合物を有する電解質 3 が担持されており、対向電極間に正負両

50

極性の電圧を印加することにより、電極 1 と電極 2 上で銀の酸化還元反応が行なわれ、電極 1 上で還元状態の黒い銀画像と、酸化状態の透明な銀塩の状態を可逆的に切り替えることができる。

【0030】

本発明は、電解質に芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩（銀塩 1 とする）を少なくとも 1 種、および、芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩（銀塩 2 とする）を少なくとも 1 種含むことを特徴とする。

【0031】

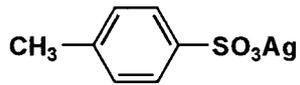
本発明の芳香族環を含むアニオン種から形成される銀塩（銀塩 1 とする）は、銀イオンの対アニオンとして芳香族環を含む化合物であればいかなる化合物であってもよい。次に、銀塩 1 の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

10

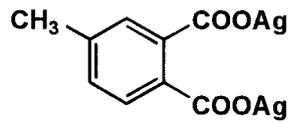
【0032】

【化4】

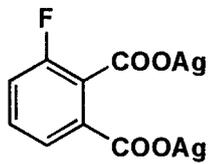
A-1



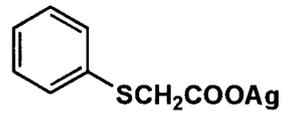
A-2



A-3

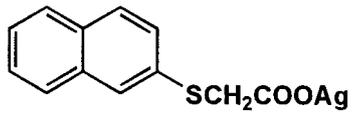


A-4

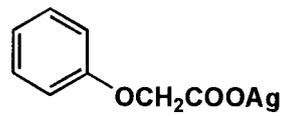


10

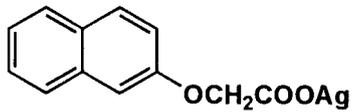
A-5



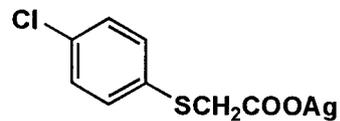
A-6



A-7

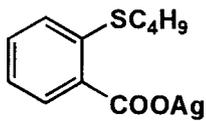


A-8

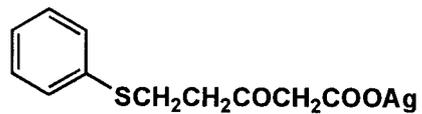


20

A-9

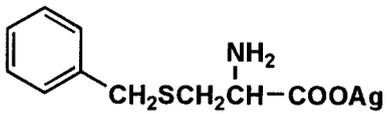


A-10

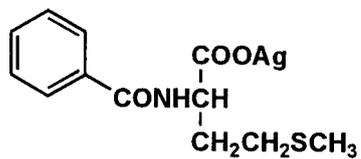


30

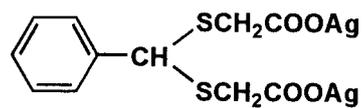
A-11



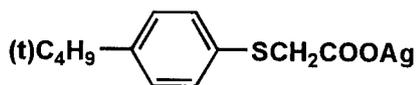
A-12



A-13

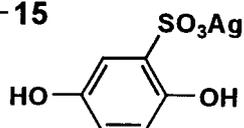


A-14

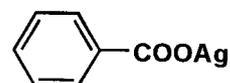


40

A-15



A-16



【0033】

これらの化合物の中で好ましい化合物は、A-1、4である。

【0034】

50

本発明の芳香族環を含まないアニオン種から形成される銀塩（銀塩 2 とする）は、銀イオンの対アニオンとして芳香族環を含まない化合物であればいかなる化合物であってもよい。例えば、過塩素酸銀、亜硝酸銀、硝酸銀、タングステン酸銀、炭酸銀、チオシアン酸銀、硫酸銀、クエン酸銀、乳酸銀、酢酸銀、塩素酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、りん酸銀、ピロりん酸銀、クロム酸銀、過マンガン酸銀、セレン酸銀、モリブデン酸銀が挙げられるがこの限りではない。これらの中で好ましい化合物は、クエン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀である。

【0035】

〔一般式（1）～（4）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、前記一般式（1）または（2）で表される化合物の少なくとも1種と、前記一般式（3）または一般式（4）で表される化合物の少なくとも1種とを含有することが好ましい。

【0036】

はじめに、本発明に係る一般式（1）で表される化合物について説明する。

【0037】

前記一般式（1）において、Lは酸素原子または CH_2 を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表す。

【0038】

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。更に上記基は置換基を有していても良く、例えば、アルコキシアルキル基としては、-メトキシエチル基、-メトキシプロピル基等を挙げることができる。

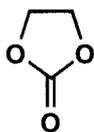
【0039】

以下、本発明に係る一般式（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。

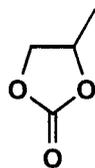
【0040】

【化5】

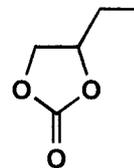
1-1



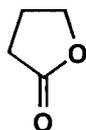
1-2



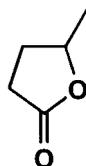
1-3



1-4



1-5



【0041】

次いで、本発明に係る一般式（2）で表される化合物について説明する。

【0042】

前記一般式（2）において、 R_5 、 R_6 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。

【0043】

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。更に上記基は置換基を有していても良く、例えば、アルコキシアルキル基としては、-メトキシエチル基、-メトキシプロピル基等を挙げることができる。

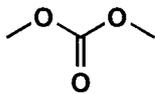
【0044】

以下、本発明に係る一般式(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。

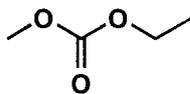
【0045】

【化6】

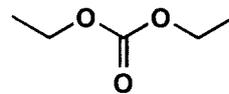
2-1



2-2



2-3



【0046】

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

【0047】

本発明に係る一般式(1)、(2)で表される化合物は電解質溶媒の1種であるが、本発明の表示素子においては、本発明の目的効果を損なわない範囲でさらに別の溶媒を併せて用いることができる。具体的には、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-(N-メチル)-2-ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ブタノール、1-ブタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、エタノール、メタノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、水等が挙げられる。これらの溶媒の内、凝固点が-20以下、かつ沸点が120以上の溶媒を少なくとも1種含むことが好ましい。

【0048】

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。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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。

【0050】

本発明の表示素子においては、上記一般式(1)または(2)で表される化合物と共に、前記一般式(3)又は(4)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0051】

前記一般式(3)において、 R_7 、 R_8 は各々置換または無置換の炭化水素基を表し、これらには直鎖基または分岐基が含まれる。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良い。ただし、S原子を含む環を形成する場合には、芳香族基をとることはない。

【0052】

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。

【0053】

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る。例えば、銀と配位結合を生じたり、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等と共存させて、銀または銀を含む化合物を可溶化物に変換する手段を用いるのが一般的である。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、チオエーテル基も銀溶剤として、有用に作用し、共存化合物への影響が少なく、溶媒への溶解度が高い特徴がある。

【0054】

以下、本発明に係る一般式(3)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。

【0055】

- 3 - 1 : $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 2 : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 3 : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 4 : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 5 : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 6 : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3 - 7 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3 - 8 : $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3 - 9 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3 - 10 : $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3 - 11 : $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- 3 - 12 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3 - 13 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 3 - 14 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3 - 15 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3 - 16 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3 - 17 : $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3 - 18 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

10

20

30

40

50

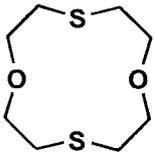
- 3 - 19 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3 - 20 : $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 3 - 21 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3 - 22 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3 - 23 : $\text{HOOC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- 3 - 24 : $\text{H}_2\text{N}(=\text{O})\text{CCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
- 3 - 25 : $\text{H}_2\text{N}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O}=\text{N})\text{NH}_2$
- 3 - 26 : $\text{H}_2\text{NHN}(\text{O}=\text{C})\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O}=\text{N})\text{NHNH}_2$
- 3 - 27 : $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O}=\text{N})\text{CH}_3$
- 3 - 28 : $\text{H}_2\text{NO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$
- 3 - 29 : $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- 3 - 30 : $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHO}_2\text{SCH}_3$
- 3 - 31 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$
- 3 - 32 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$
- 3 - 33 : $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HBr}$
- 3 - 34 : $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$
- 【 0 0 5 6 】**

10

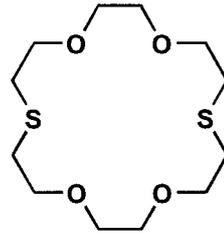
20

【化7】

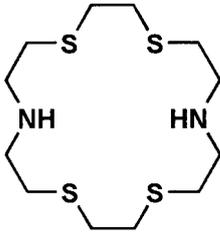
3-35



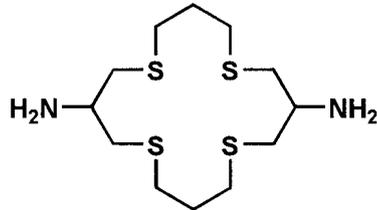
3-36



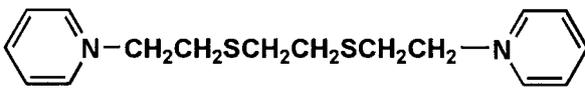
3-37



3-38



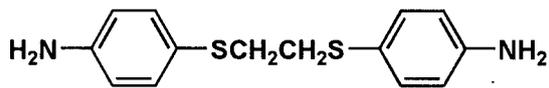
3-39



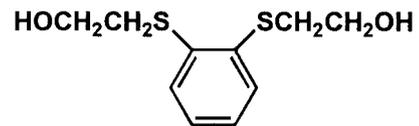
3-40



3-41



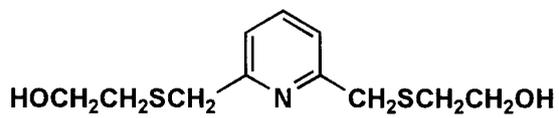
3-42



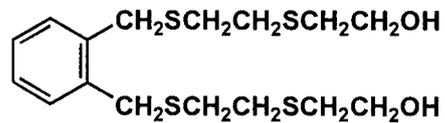
【0057】

【化8】

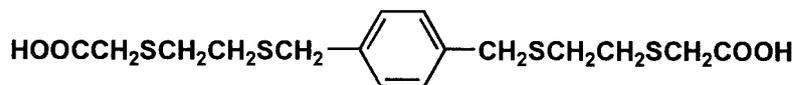
3-43



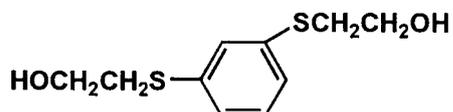
3-44



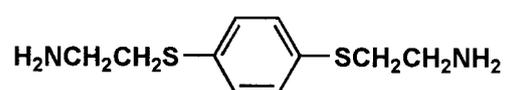
3-45



3-46



3-47



10

20

30

40

50

【0058】

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3-2が好ましい。

【0059】

次いで、本発明に係る一般式(4)で表される化合物について説明する。

【0060】

前記一般式(4)において、Mは水素原子、金属原子または4級アンモニウムを表す。Zは含窒素複素環を表す。nは0~5の整数を表し、R₉はハロゲン原子、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R₉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。

10

【0061】

一般式(4)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。

20

【0062】

一般式(4)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、ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトオキサゾール環等が挙げられる。

【0063】

一般式(4)のR₉で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、トリフルオロメチル、ベンジル等の各基が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等の各基が挙げられ、アルキルカルボンアミド基としては、例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチロイルアミノ等の各基が挙げられ、アリールカルボンアミド基としては、例えば、ベンゾイルアミノ等が挙げられ、アルキルスルホンアミド基としては、例えば、メタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基等が挙げられ、アリールスルホンアミド基としては、例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられ、アリールオキシ基としては、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

30

40

50

スルファモイル、ベンジルフェニルスルファモイル等の各基が挙げられ、アルキルスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては、例えば、フェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等の各基が挙げられ、アリールオキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル等が挙げられ、アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチロイル等の各基が挙げられ、アリールカルボニル基としては、例えば、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基等が挙げられ、アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチロイルオキシ等の各基が挙げられ、複素環基としては、例えば、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、セレナゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チアジン環、トリアジン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、インドレニン環、ベンズセレナゾール環、ナフトチアゾール環、トリアザインドリジン環、ジアザインドリジン環、テトラアザインドリジン環基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有するものを含む。

10

【0064】

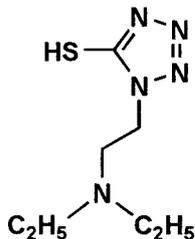
次に、一般式(4)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0065】

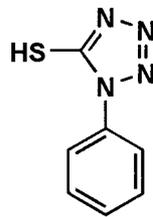
【化9】

20

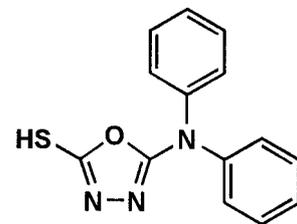
4-1



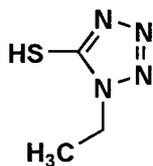
4-2



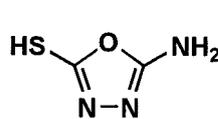
4-3



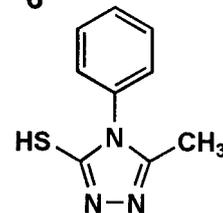
4-4



4-5

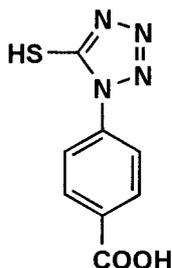


4-6

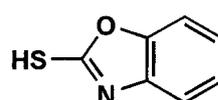


30

4-7



4-8

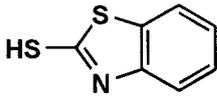


40

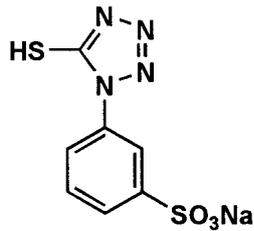
【0066】

【化 1 0】

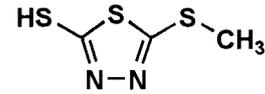
4-9



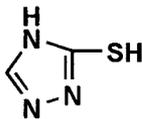
4-10



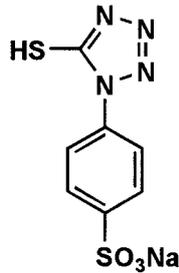
4-11



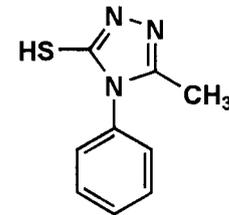
4-12



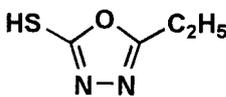
4-13



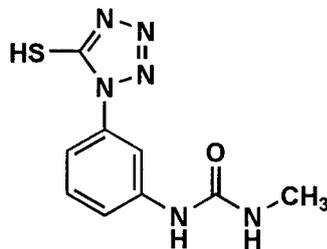
4-14



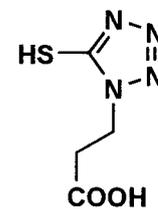
4-15



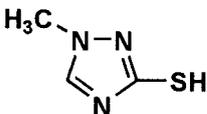
4-16



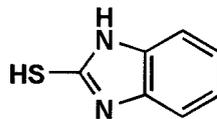
4-17



4-18



4-19



10

20

30

【 0 0 6 7】

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 4 - 1 2、4 - 1 8 が好ましい。

【 0 0 6 8】

〔ハロゲンイオン、銀イオン濃度比〕

本発明の表示素子においては、電解質に含まれるハロゲンイオンまたはハロゲン原子のモル濃度を [X] (モル / k g) 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 [A g] (モル / k g) 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。

【 0 0 6 9】

式 (1)

$$0 \leq [X] / [A g] \leq 0.01$$

本発明でいうハロゲン原子とは、ヨウ素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子のことをいう。[X] / [A g] が 0.01 よりも大きい場合は、銀の酸化還元反応時に、 X^- 、 X_2 が生じ、 X_2 は黒化銀と容易にクロス酸化して黒化銀を溶解させ、メモリー性を低下

40

50

させる要因の1つになるので、ハロゲン原子のモル濃度は銀のモル濃度に対してできるだけ低い方が好ましい。本発明においては、 $0 < [X] / [Ag] < 0.001$ 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。

【0070】

〔電解質 - 銀塩〕

本発明の表示素子においては、ヨウ化銀、塩化銀、臭化銀、酸化銀、硫化銀、クエン酸銀、酢酸銀、ペヘン酸銀、p-トルエンスルホン酸銀、メルカプト類との銀塩、イミ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

10

【0071】

本発明に係る電解質に含まれる銀イオン濃度は、 $0.2 \text{ mol/kg} < [Ag] < 2.0 \text{ mol/kg}$ が好ましい。銀イオン濃度が 0.2 mol/kg より少ないと希薄な銀溶液となり駆動速度が遅延し、 2 mol/kg よりも大きいと溶解性が劣化し、低温保存時に析出が起きやすくなる傾向にあり不利である。

【0072】

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

20

【0073】

〔多孔質白色散乱層〕

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多孔質白色散乱層を設けることができる。

【0074】

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。

【0075】

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

30

【0076】

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

40

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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

50

、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン、カラギーナン等の多糖類のような天然化合物や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体やそれらの誘導体等の合成高分子化合物が挙げられる。ゼラチン誘導体としては、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体としては、末端アルキル基変性ポリビニルアルコール、末端メルカプト基変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。更に、リサーチ・ディスクロージャー及び特開昭64-13546号の(71)頁~(75)頁に記載されたもの、また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-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種以上組み合わせることもできる。

10

【0080】

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。

【0081】

水系溶媒に分散した高分子としては、天然ゴムラテックス、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム等のラテックス類、ポリイソシアネート系、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、ポリウレタン系、尿素系、フェノール系、ホルムアルデヒド系、エポキシ-ポリアミド系、メラミン系、アルキド系樹脂、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。

20

【0082】

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

【0083】

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。

30

【0084】

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。

40

【0085】

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。

【0086】

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

50

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。

【0087】

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。

【0088】

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。 10

【0089】

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。 20

【0090】

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。

【0091】

〔金属酸化物を含む多孔質電極〕

本発明に係る多孔質電極を構成する金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化スズ、Snドーブ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドーブ酸化スズ（ATO）、フッ素ドーブ酸化スズ（FTO）、アルミニウムドーブ酸化亜鉛等、またはこれらの混合物が挙げられる。 30

【0092】

本発明に係る多孔質電極は、上記金属酸化物の複数個の微粒子を結着または接触させることにより形成される。金属酸化物微粒子の平均粒子径は5nm~10μmが好ましく、より好ましくは20nm~1μmである。また、金属酸化物微粒子の比表面積は、簡易BET法で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、金属酸化物微粒子の形状は、不定形、針状、球形など任意の形状のものが用いられる。 40

【0093】

金属酸化物微粒子の形成または結着法としては、公知のゾルゲル法や焼結法を採用することができ、例えば、1) Journal of the Ceramic Society of Japan, 102, 2, p200 (1994)、2) 窯業協会誌90, 4, p157、3) J. of Non-Cryst. Solids, 82, 400 (1986)等に記載の方法が挙げられる。また、気相法により作製した酸化チタンデンドリマー粒子を溶液上に分散して基体上に塗布し、120~150程度の温度で乾燥して溶媒を除去して多孔質電極を得る方法を用いることもできる。金属酸化物微粒子は結着させた状態が好ましく、連続加重式表面性測定機（例えば、スクラッチ試験器）で0.1g以上、好ましくは1g以上の耐性を有する状態が好ましい。 50

【0094】

本発明でいう多孔質とは、図2の構成のように多孔質電極を配置し、対向電極間に電位差を与え、銀の溶解析出反応を生じさせることが可能で、イオン種が多孔質電極内を移動可能な貫通状態を言う。

【0095】

〔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。

【0096】

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。

10

【0097】

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

20

【0098】

〔電解質材料〕

本発明の表示素子において、電解質が液体である場合には、以下の化合物を電解質中に含むことができる。カリウム化合物としてKCl、KI、KBr等、リチウム化合物としてLiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃等、テトラアルキルアンモニウム化合物として過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハライド等が挙げられる。また、特開2003-187881号公報の段落番号〔0062〕～〔0081〕に記載の溶融塩電解質組成物も好ましく用いることができる。さらに、I⁻/I₃⁻、Br⁻/Br₃⁻、キノン/ヒドロキノン等の酸化還元対になる化合物を用いることができる。

30

【0099】

また、支持電解質が固体である場合には、電子伝導性やイオン伝導性を示す以下の化合物を電解質中に含むことができる。

【0100】

パーフルオロスルホン酸を含むフッ化ビニル系高分子、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、トリフェニルアミン類、ポリビニルカルバゾール類、ポリメチルフェニルシラン類、Cu₂S、Ag₂S、Cu₂Se、AgCrSe₂等のカルコゲニド、CaF₂、PbF₂、SrF₂、LaF₃、TlSn₂F₅、CeF₃等の含F化合物、Li₂SO₄、Li₄SiO₄、Li₃PO₄等のLi塩、ZrO₂、CaO、Cd₂O₃、HfO₂、Y₂O₃、Nb₂O₅、WO₃、Bi₂O₃、AgBr、AgI、CuCl、CuBr、CuBr、CuI、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiAlF₄、AgSBr、C₅H₅NHAg₅I₆、Rb₄Cu₁₆I₇Cl₁₃、Rb₃Cu₇Cl₁₀、LiN、Li₅NI₂、Li₆NBr₃等の化合物が挙げられる。

40

【0101】

また、支持電解質としてゲル状電解質を用いることもできる。電解質が非水系の場合、特開平11-185836号公報の段落番号〔0057〕～〔0059〕に記載のオイル

50

ゲル化剤を用いことができる。

【0102】

〔電解質添加の増粘剤〕

本発明の表示素子においては、電解質に増粘剤を使用することができ、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(アルキレングリコール)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類、疎水性透明バインダーとして、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタン等が挙げられる。

10

【0103】

これらの増粘剤は2種以上を併用して用いてもよい。また、特開昭64-13546号公報の71~75頁に記載の化合物を挙げることができる。これらの中で好ましく用いられる化合物は、各種添加剤との相溶性と白色粒子の分散安定性向上の観点から、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ヒドロキシプロピルセルロース類、ポリアルキレングリコール類である。

20

【0104】

〔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、クロソ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、マツト剤等を、必要に応じて含有させることができる。

30

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

40

添加剤	RD 17643	RD 18716	RD 308119
	頁	頁	頁
	分類	分類	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

50

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
バインダー	2 6	XXII		1 0 0 3 ~ 4	IX
支持体	2 8	XVII		1 0 0 9	XVII
〔層構成〕					

本発明の表示素子の対向電極間の構成層について、更に説明する。

10

【0108】

本発明の表示素子に係る構成層として、正孔輸送材料を含む構成層を設けることができる。正孔輸送材料として、例えば、芳香族アミン類、トリフェニレン誘導体類、オリゴチオフェン化合物、ポリピロール類、ポリアセチレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリトルイジン誘導体、CuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等を挙げることができる。

【0109】

〔基板〕

20

本発明で用いることのできる基板としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネート類、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンジナフタレンジカルボキシラート、ポリエチレンナフタレート類、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアセタール類、ポリスチレン等の合成プラスチックフィルムも好ましく使用できる。また、シンジオタクチック構造ポリスチレン類も好ましい。これらは、例えば、特開昭62-117708号、特開平1-46912、同1-178505号の各公報に記載されている方法により得ることができる。更に、ステンレス等の金属製基盤や、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(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良い。本発明では、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理を表面処理として用いることができる。更に公知技術第5号(1991年3月22日アズテック有限会社発行)の44~149頁に記載の支持体を用いることもできる。更に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。

30

40

【0110】

〔電極〕

本発明の表示素子においては、対向電極の少なくとも1種が金属電極であることが好ましい。金属電極としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、チタン、ビスマス、及びそれらの合金等の公知の金属種を用いることができる。金属電極は、電解質中の銀の酸化還元電位に近い仕事関数を有する金属が好ましく、中でも銀または銀含有率80%以上の銀電極が、銀の還元状態維持の為に有利であり、また電極汚れ防止にも優れる。電極の作製方法は、蒸着法、印刷法、インクジェット法、スピンコート法、CVD法等の既存の方法を用いることができる。

【0111】

50

また、本発明の表示素子は、対向電極の少なくとも1種が透明電極であることが好ましい。透明電極としては、透明で電気を通じるものであれば特に制限はない。例えば、Indium Tin Oxide (ITO:インジウム錫酸化物)、Indium Zinc Oxide (IZO:インジウム亜鉛酸化物)、フッ素ドーパ酸化スズ (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。

【0112】

〔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。

【0113】

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。

【0114】

柱状構造物は、基板間の強い自己保持性(強度)を付与し、例えば、格子配列等の所定のパターンに一定の間隔で配列された、円柱状体、四角柱状体、楕円柱状体、台形柱状体等の柱状構造物を挙げることができる。また、所定間隔で配置されたストライプ状のものでもよい。この柱状構造物はランダムな配列ではなく、等間隔な配列、間隔が徐々に変化する配列、所定の配置パターンが一定の周期で繰り返される配列等、基板の間隔を適切に保持でき、且つ、画像表示を妨げないように考慮された配列であることが好ましい。柱状構造物は表示素子の表示領域に占める面積の割合が1 ~ 40%であれば、表示素子として実用上十分な強度が得られる。

【0115】

一对の基板間には、該基板間のギャップを均一に保持するためのスペーサーが設けられていてもよい。このスペーサーとしては、樹脂製または無機酸化物製の球体を例示できる。また、表面に熱可塑性の樹脂がコーティングしてある固着スペーサーも好適に用いられる。基板間のギャップを均一に保持するために柱状構造物のみを設けてもよいが、スペーサー及び柱状構造物をいずれも設けてもよいし、柱状構造物に代えて、スペーサーのみをスペース保持部材として使用してもよい。スペーサーの直径は柱状構造物を形成する場合はその高さ以下、好ましくは当該高さに等しい。柱状構造物を形成しない場合はスペーサーの直径がセルギャップの厚みに相当する。

【0116】

〔スクリーン印刷〕

本発明においては、シール剤、柱状構造物、電極パターン等をスクリーン印刷法で形成することもできる。スクリーン印刷法は、所定のパターンが形成されたスクリーンを基板の電極面上に被せ、スクリーン上に印刷材料(柱状構造物形成のための組成物、例えば、光硬化性樹脂など)を載せる。そして、スキージを所定の圧力、角度、速度で移動させる。これによって、印刷材料がスクリーンのパターンを介して該基板上に転写される。次に、転写された材料を加熱硬化、乾燥させる。スクリーン印刷法で柱状構造物を形成する場合、樹脂材料は光硬化性樹脂に限られず、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂も使用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロ

10

20

30

40

50

ピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリビニールエーテル樹脂、ポリビニールケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニールピロリドン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素化ポリエーテル樹脂等が挙げられる。樹脂材料は樹脂を適当な溶剤に溶解するなどしてペースト状にして用いることが望ましい。

【0117】

以上のようにして柱状構造物等を基板上に形成した後は、所望によりスペーサーを少なくとも一方の基板上に付与し、一对の基板を電極形成面を対向させて重ね合わせ、空セルを形成する。重ね合わせた一对の基板を両側から加圧しながら加熱することにより、貼り合わせて、表示セルが得られる。表示素子とするには、基板間に電解質組成物を真空注入法等によって注入すればよい。あるいは、基板を貼り合わせる際に、一方の基板に電解質組成物を滴下しておき、基板の貼り合わせと同時に液晶組成物を封入するようにしてもよい。

10

【0118】

〔表示素子駆動方法〕

本発明の表示素子においては、析出過電圧以上の電圧印加で黒化銀を析出させ、析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続させる駆動操作を行なうことが好ましい。この駆動操作を行なうことにより、書き込みエネルギーの低下や、駆動回路負荷の低減や、画面としての書き込み速度を向上させることができる。一般に電気化学分野の電極反応において過電圧が存在することは公知である。例えば、過電圧については「電子移動の化学 - 電気化学入門」(1996年 朝倉書店刊)の121ページに詳しい解説がある。本発明の表示素子も電極と電解質中の銀との電極反応と見なすことができるので、銀溶解析出においても過電圧が存在することは容易に理解できる。過電圧の大きさは交換電流密度が支配するので、本発明のように黒化銀が生成した後に析出過電圧以下の電圧印加で黒化銀の析出を継続できるということは、黒化銀表面の方が余分な電気エネルギーが少なく容易に電子注入が行なえると推定される。

20

【0119】

本発明の表示素子の駆動操作は、単純マトリクス駆動であっても、アクティブマトリクス駆動であってもよい。本発明でいう単純マトリクス駆動とは、複数の正極を含む正極ラインと複数の負極を含む負極ラインとが対向する形で互いのラインが垂直方向に交差した回路に、順次電流を印加する駆動方法のことを言う。単純マトリクス駆動を用いることにより、回路構成や駆動ICを簡略化でき安価に製造できるメリットがある。アクティブマトリクス駆動は、走査線、データライン、電流供給ラインが碁盤目状に形成され、各碁盤目に設けられたTFI回路により駆動させる方式である。画素毎にスイッチングが行えるので、階調やメモリー機能などのメリットがあり、例えば、特開2004-29327号の図5に記載されている回路を用いることができる。

30

【0120】

〔商品適用〕

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

40

【実施例】

【0121】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0122】

50

実施例 1

《表示素子の作製》

〔表示素子 1 の作製〕

(電解液 1 の作製)

ジメチルスルホキシド 2.5 g 中に、ヨウ化ナトリウム 90 mg、ヨウ化銀 75 mg を加えて完全に溶解させた後にポリビニルピロリドン(平均分子量 15000)を 150 mg 加えて 120 に加熱しながら 1 時間攪拌し、電解液 1 を得た。

【0123】

(電極 1 の作製)

厚さ 1.5 mm で 4 cm x 4 cm のガラス基板状にピッチ 145 μm、電極幅 130 μm の ITO 膜を公知の方法に従って形成しストライプ状の透明電極(電極 1)を得た。 10

【0124】

(電極 2 の作製)

厚さ 1.5 mm で 4 cm x 4 cm のガラス基板に、公知の方法を用いて、電極厚み 0.8 μm、ピッチ 145 μm、電極間隔 130 μm のストライプ状の銀-パラジウム電極(電極 2)を得た。

【0125】

(電極 3 の作製)

周辺部を平均粒子径 40 μm のガラス製球形ビーズを体積分率が 10% 含むオレフィン系封止剤を縁取りし、縁取りの一部に切り欠きを入れ注入口部分を形成した電極 2 の上に、ゼラチン 2 質量% を含む水溶液中に酸化チタン 20 質量% を超音波分散機にて分散させた水混和液を 100 μm 塗布し、その後 15 で 30 分間乾燥して水を蒸発させた後、45 雰囲気中で 1 時間乾燥させて、白色反射層を有する電極 3 を作製した。 20

【0126】

(表示素子 1 の作製)

電極 3 と電極 1 の電極ストライプを直交するように貼り合わせ加熱押圧して空セルを作製した。該空セルに電解液 1 を真空注入し、注入口をエポキシ系の紫外線硬化樹脂にて封止し、表示素子 1 を作製した。

【0127】

(表示素子 2 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルのヨウ化リチウムに、ヨウ化銀を等モルの塩化銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 2 を作製した。 30

【0128】

(表示素子 3 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のジメチルホルムアミドに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4-12 に、ヨウ化銀を等モルの例示化合物 A-1 に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 3 を作製した。

【0129】

(表示素子 4 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4-18 に、ヨウ化銀を等モルの例示化合物 A-1 に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 4 を作製した。 40

【0130】

(表示素子 5 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A-1 と 0.2 倍モルのヨウ化銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 5 を作製した。

【0131】

(表示素子 6 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、 50

ヨウ化ナトリウムを同質量のヨウ化リチウムに、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 9 と 0.2 倍モルの塩化銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 6 を作製した。

【0132】

(表示素子 7 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のジメチルホルムアミドに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 1 と 0.2 倍モルのクエン酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 7 を作製した。

【0133】

(表示素子 8 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 18 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 1 と 0.2 倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 8 を作製した。

【0134】

(表示素子 9 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のエチレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 1 と 0.2 倍モルの塩化銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 9 を作製した。

【0135】

(表示素子 10 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 1 と 0.2 倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 10 を作製した。

【0136】

(表示素子 11 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量の γ -ブチロラクトンに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 2 と 0.2 倍モルの酢酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 11 を作製した。

【0137】

(表示素子 12 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のプロピレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 4 と 0.2 倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 12 を作製した。

【0138】

(表示素子 13 の作製)

表示素子 1 の電解液 1 のジメチルスルホキシドを同質量のエチレンカーボネートに、ヨウ化ナトリウムを等モルの例示化合物 4 - 12 に、ヨウ化銀を 0.8 倍モルの例示化合物 A - 8 と 0.2 倍モルのクエン酸銀に変更した以外は表示素子 1 と同様にして、表示素子 12 を作製した。

【0139】

《表示素子の評価：色調変動の評価》

上記作製した各表示素子について、コニカミノルタセンシング社製分光測色計 CM - 3700d の D65 光源における L^* 値が 65 となる様な駆動条件を求めた後、該駆動条件で黒化させた時の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を測定し、それぞれ L_1 、 a_1 、 b_1 とした。そ

10

20

30

40

50

の後、該駆動条件で白化 - 黒化を 1000 回駆動させ、その後再度黒化させた時の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を測定し、それぞれ L_2 、 a_2 、 b_2 とした。得られた値から色調変動の評価値として $E = ((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)^{0.5}$ を計算した。E の値が小さいほど、繰り返し駆動において色調変動が小さく優れていることを示す。

【0140】

【表1】

表示素子No.	評価値	備考
1	23.3	比較例
2	19.5	比較例
3	17.6	比較例
4	16.9	比較例
5	7.3	本発明
6	9.8	本発明
7	2.7	本発明
8	0.6	本発明
9	6.1	本発明
10	2.3	本発明
11	6.2	本発明
12	3.5	本発明
13	3.2	本発明

10

20

【0141】

表1に記載の結果から明らかなように、本発明で規定する構成からなる表示素子は、繰り返し駆動後の色調変動が低減され優れていることが分かる。また、実施例1の例示化合物4-12、4-18をそれぞれ例示化合物3-3、3-1に変更しても表1と同様の効果が観察された。

30

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図1】本発明に用いられるED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】

【0143】

E ED表示素子

1, 2 電極

3 電解質

【 図 1 】

