

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3794185号  
(P3794185)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO2F</b>	<b>1/135</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/135
<b>GO2F</b>	<b>1/141</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/141
<b>GO2F</b>	<b>1/01</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F 1/01 E

請求項の数 22 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-12193                  (22) 出願日 平成11年1月20日(1999.1.20)                  (65) 公開番号 特開2000-180888(P2000-180888A)                  (43) 公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)                  審査請求日 平成15年8月5日(2003.8.5)                  (31) 優先権主張番号 特願平10-186465                  (32) 優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)                  (31) 優先権主張番号 特願平10-283064                  (32) 優先日 平成10年10月5日(1998.10.5)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000005496                  富士ゼロックス株式会社                  東京都港区赤坂二丁目17番22号                  (74) 代理人 100079049                  弁理士 中島 淳                  (74) 代理人 100084995                  弁理士 加藤 和詳                  (74) 代理人 100085279                  弁理士 西元 勝一                  (74) 代理人 100099025                  弁理士 福田 浩志                  (72) 発明者 小林 英夫                  神奈川県足柄上郡中井町境430グリーン                  テクなかい富士ゼロックス株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 光導電スイッチング素子を用いるデバイス、デバイスを組み込んだ装置、記録装置および記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

交流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子と、前記機能素子と電氣的に接続される前記機能素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素子とを備え、前記機能素子を駆動する交流電界あるいは交流電流は、前記光導電スイッチング素子への光照射下で前記機能素子に印加されるデバイスであって、

前記光導電スイッチング素子が、光透過性の基板上に少なくとも、前記交流電界あるいは交流電流が印加される光透過性の電極層、有機電荷発生材料により構成される電荷発生層、有機電荷輸送材料により構成される電荷輸送層、および有機電荷発生材料により構成される電荷発生層を順次積層することにより構成されることを特徴とするデバイス。

10

【請求項2】

電荷発生層と電荷輸送層の境界において、電荷発生材料と電荷輸送材料が混合され、かつ混合比が各層の積層方向に連続的に変化していることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項3】

基板としてプラスチック基板を用いることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項4】

光導電スイッチング素子と機能素子が一体化されていることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項5】

20

機能素子がメモリ性のある機能素子であることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項6】

機能素子が表示素子であることを特徴とする請求項1に記載のデバイス。

【請求項7】

表示素子がメモリ性のある表示素子であることを特徴とする請求項6に記載のデバイス。

【請求項8】

表示素子が液晶表示素子であることを特徴とする請求項6に記載のデバイス。

【請求項9】

液晶表示素子がメモリ性のある液晶表示素子であることを特徴とする請求項8に記載のデバイス。

【請求項10】

メモリ性のある液晶表示素子がコレステリック液晶表示素子であることを特徴とする請求項9に記載のデバイス。

【請求項11】

請求項1に記載のデバイスであって、請求項1の光導電スイッチング素子、直流成分除去用機能膜、および請求項1の機能素子を順次積層し一体化したことを特徴とするデバイス。

【請求項12】

機能素子が表示素子であることを特徴とする請求項11に記載のデバイス。

【請求項13】

直流成分除去用機能膜が、表示素子よりも大きな容量成分を有することを特徴とする請求項12に記載のデバイス。

【請求項14】

表示素子よりも大きな容量成分を有する直流成分除去用機能膜が、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルカルバゾール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリブチルアルコールからなる群より選択される有機材料を主成分とする材料により構成されることを特徴とする請求項13に記載のデバイス。

【請求項15】

表示素子よりも大きな容量成分を有する直流成分除去用機能膜が、Si-O、Ti-O、Al-O、Si-N、PZT、Ta-O、Al-Nからなる群より選択される無機材料を主成分とする材料により構成されることを特徴とする請求項13に記載のデバイス。

【請求項16】

光透過性の基板上に少なくとも、交流電界あるいは交流電流が印加される光透過性の電極層、有機電荷発生材料により構成される電荷発生層、有機電荷輸送材料により構成される電荷輸送層、および有機電荷発生材料により構成される電荷発生層を順次積層した光導電スイッチング素子とメモリ性のある機能素子、表示素子、メモリ性のある表示素子、液晶表示素子、メモリ性のある液晶表示素子あるいはコレステリック液晶表示素子を一体化させたデバイス、該デバイスと電氣的に接続されデバイスを駆動する駆動機構とを有する装置であって、該デバイスは、光導電スイッチング素子と一体化させた機能素子又は各表示素子に、光導電スイッチング素子への光照射下で交流電界あるいは交流電流が印加され駆動されるデバイスであり、該駆動機構は該デバイスと切り離し可能であることを特徴とする装置。

【請求項17】

請求項13に記載のデバイスと、該デバイスと電氣的に接続されデバイスを駆動する駆動機構とを有する装置であって、該駆動機構は該デバイスと切り離し可能であることを特徴とする装置。

【請求項18】

光透過性の基板上に少なくとも、交流電界あるいは交流電流が印加される光透過性の電

10

20

30

40

50

極層、有機電荷発生材料により構成される電荷発生層、有機電荷輸送材料により構成される電荷輸送層、および有機電荷発生材料により構成される電荷発生層を順次積層した光導電スイッチング素子および表示素子を一体化させたデバイスと、光導電スイッチング素子に光を入射する光書き込み手段と、該デバイスを駆動するために駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを該デバイスに入力するパルス入力手段とを有し、該デバイスは、該表示素子に、光導電スイッチング素子への光照射下で正極性パルスと負極性パルスが印加される記録装置。

【請求項 19】

パルス入力手段が、最終パルスとして負極性パルスを入力するか、第一パルスとして正極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを入力するパルス入力手段であることを特徴とする請求項 18 に記載の記録装置。

10

【請求項 20】

表示素子が、コレステリック液晶表示素子であり、かつパルス入力手段が最終パルスに負極性パルスを入力するパルス入力手段であることを特徴とする、請求項 19 に記載の記録装置。

【請求項 21】

デバイスがさらに直流成分除去用機能膜を有していることを特徴とする請求項 19 に記載の記録装置。

【請求項 22】

請求項 19 に記載の記録装置を用いる記録方法であって、前記デバイスを駆動するために駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを該デバイスに入力するとともに、光導電スイッチング素子に光を入射して光書き込みを行い、かつ最終パルスとして負極性パルスを入力するか、第一パルスとして正極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを入力することを特徴とする記録方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機光導電体を用いた光スイッチング素子、それを用いたデバイス、装置、記録装置、および記録方法に関する

30

【0002】

【従来の技術】

近年、光導電スイッチング素子と表示素子等の機能素子を組み合わせた光書き込み型空間変調デバイスが開発され、ライトバルブとしてプロジェクター等に実用化されているほか、"液晶空間変調器と情報処理"液晶, Vol.2, No.1, '98, pp3-18 にあるように、光情報処理の分野にも可能性が検討されている。

光書き込み型空間変調デバイスは、所定の電圧を素子に印加しつつ、受光した光量により光導電性スイッチング素子のインピーダンスを変化させ、表示素子に印加される電圧を制御することにより、表示素子を駆動し、画像を表示するものである。

40

【0003】

これらの、受光した光量により電圧あるいは電流を制御できるような素子としては、例えば、CCD に用いられるフォトダイオードや密着型イメージセンサに用いられる a-Si、それに電子写真用感材に用いられる有機光導電体などが研究開発されている。特に有機光導電体(OPC)は、暗時の電流が小さく、また、安価な材料コスト、製造が容易なことによる高い生産性により、電子写真用感材や太陽電池に実用化されているが、同様の理由に基づき有機光導電体を光導電スイッチング素子へ適用することが期待されている。

【0004】

従来、電子写真用感材として提案され実用化されている OPC は、一般的には図 27 のような構造である。すなわち導電性基板 50 の表面に OPC を電荷発生層 51 (CGL) と電荷輸送

50

層52(CTL)の2層構造にして、表面にイオンをチャージする、この後、光を照射すると、OPCが光スイッチング素子となり、光が照射された部分はイオンチャージが消され、光が照射されない部分はチャージが残る。光が照射された部分のイオンチャージが消されるメカニズムは以下のとおりである。すなわち、電荷発生層51は光を受けると、その波長、光量により、層内でキャリアと電子を生じ、電荷を生成する。発生した電子またはキャリアは、電荷輸送層52を通じて表面まで移動し、表面のイオンによる電荷を打ち消す。これにより光を照射された部分は電荷が消滅し、光が照射されていない部分は電荷が残留する。この後、帯電したトナーを電荷が残留した部位に付着させた後、トナーを紙に転写・定着し、印字画像を得る。ここで電荷輸送層が必要な理由は、電荷発生層は耐圧が低いためである。光スイッチとしてのOPCの耐圧を高めるために電荷輸送層を具備する必要がある。

10

また、太陽電池に適用されている構造は例えば図28に示されるように、透明基板60にA1のごとき半透明な導電膜61、たとえばSiO<sub>2</sub>やZnOなどn型の無機光導電層62、X型無金属フタロシアニンのようなp型の有機光導電層63と、電極64を順次積層した構造を有している。これにフォトンが入射することによりn型層とp型層の界面に電位差が生じることを利用するものである。この場合には高い耐圧は必要なく、したがって電荷輸送層は必要ない。

#### 【0005】

しかしながら、有機光導電体スイッチング素子は以下のような問題があった。すなわち、整流作用があることである。通常、電荷輸送層による輸送は電子またはキャリアのどちらか一方である。なぜなら、電荷輸送層材料は電子吸引性か電子供与性材料が使われるためである。もちろん、ポリビニルカルバゾールのように両極性の輸送が可能なものもあるが、感度に問題があり、ほとんど実用化されていない。

20

このため、有機光導電体をたとえば、液晶素子と組み合わせた画像表示装置あるいは、応用物理学編"光情報処理"pp171にあるような光書き込み型空間変調素子などには適用できなかった。その理由は、以下に述べるように印加電圧が高圧化し、それに伴って画像の焼き付きが発生するからである。すなわち、整流作用をもつOPCに電圧印加する場合、正負両極性での電圧印加は困難であるため、液晶に電界が実効的に加えられる時間が減少することになってしまう。したがって、液晶の配向制御を行うためには、より高い電圧を印加するか、あるいはより長い時間の電圧印加が必要となる。

30

#### 【0006】

また、整流作用のため、一方の極性の電界印加が困難であることから実効的に直流のバイアスが液晶に加えられることと等価であるため、そのバイアスにより液晶内イオンが電極近傍に移動し、そのイオンの発生する電界によりスイッチングが困難になり、画像焼き付きが発生してしまう。したがって、通常、液晶内のイオンの移動による画像の焼き付きを防ぐために正負の交流電界が印加される。

液晶に限らず、実効的に直流バイアス成分がかかってはいけない素子のスイッチングには従来構造のOPCを使用することは困難である。

このため、例えば、液晶を用いた光スイッチング方式の画像表示装置には、H.Yoshida,T.Takizawaら"Reflective Display with Photoconductive Layer and a Bistable, Reflective Cholesteric Mixture" SID'96 APPLICATIONS DIGEST pp59等に光導電スイッチング素子としてa-Siが使われている。a-Siは両極での電荷発生および輸送が可能であるが、高度な膜形成手段が必要であり、作製プロセスは一般的にプラズマCVDが用いられるが、通常200度以上に基板を加熱する必要がありためプラスチック基板への適用が困難であるほか、生産コストが高くなり、工程管理も厳しく、現在は実用化されていない。また、a-Siの代わりにSeやCdSなどの光感光体も考えられるが、これらはいずれも環境および人体に非常に有害な材料である。

40

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、交流電界

50

または交流電流によって駆動される機能素子と高機能で安価な光導電スイッチング素子を電氣的に接続したデバイスを提供することであり、さらに光導電スイッチング素子と液晶表示素子などの機能素子を一体化したデバイス、前記デバイスを組み込んだ装置、記録装置、ならびに記録方法をも提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の光導電スイッチング素子、デバイス、装置、記録装置および記録方法を提供することにより解決される。

(1) 交流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子と、前記機能素子と電氣的に接続される前記機能素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素子とを備え、前記機能素子を駆動する交流電界あるいは交流電流は、前記光導電スイッチング素子への光照射下で前記機能素子に印加されるデバイスであって、

前記光導電スイッチング素子が、光透過性の基板上に少なくとも、前記交流電界あるいは交流電流が印加される光透過性の電極層、有機電荷発生材料により構成される電荷発生層、有機電荷輸送材料により構成される電荷輸送層、および有機電荷発生材料により構成される電荷発生層を順次積層することにより構成されることを特徴とするデバイス。(以下において、前記電荷発生層および電荷輸送層を単に「電荷発生層」、「電荷輸送層」という。)

本発明に用いる光導電スイッチング素子は、電荷輸送層を挟んで二層の電荷発生層を形成しているため、交流電界を印加した場合0Vを中心とした対称性が極めて優れている。

また、前記電荷発生層と電荷輸送層の境界において、電荷発生材料と電荷輸送材料が混合され、かつ混合比が各層の積層方向に連続的に変化している光導電スイッチング素子を有利に挙げることができる。また、前記基板としてプラスチック基板を用いることがより有利である。また、前記電荷発生層および電荷輸送層を構成する材料として有機材料を有利に用いることができる。

【 0 0 0 9 】

(2) 上記(1)に記載の光導電スイッチング素子と機能素子を一体化したデバイス。

機能素子が、メモリ性のある機能素子、表示素子、メモリ性のある表示素子、液晶表示素子、メモリ性のある液晶表示素子、コレステリック液晶表示素子の場合、本発明のデバイスは、効果的にその機能を発揮する。

光導電スイッチング素子と機能素子とを一体化させることにより光導電スイッチング素子と機能素子の接続を安定化させることができる。特に、メモリ性を有する機能素子と光導電スイッチング素子とを一体化させたデバイスは、デバイスを駆動する本体から分離させることが可能で、分離させたデバイスを配布したりすることができる。

(3) 上記(1)に記載の光導電スイッチング素子、直流成分除去用機能膜、および機能素子例えば表示素子を順次積層し一体化したデバイス。

本発明のデバイスにおいて直流成分除去用機能膜を設けたことにより、上記0Vを中心とした対称性が一層向上する。

直流成分除去用機能膜が、表示素子部よりも大きな容量成分を有することにより、より効果的にその性能を発揮する。

また、直流成分除去用機能膜を構成する材料が、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルカルバゾール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリブチルアルコールからなる群より選択される有機材料か、あるいは、Si-O、Ti-O、Al-O、Si-N、PZT、Ta-O、Al-Nからなる群より選択される無機材料を主成分とすることにより、より効率的にその性能を発揮する。

【 0 0 1 0 】

(4) 上記(1)に記載の光導電スイッチング素子とメモリ性のある機能素子、表示素子、メモリ性のある表示素子、液晶表示素子、メモリ性のある液晶表示素子あるいはコレステリック液晶表示素子を一体化したデバイス、該デバイスと電氣的に接続されデバイスを駆動する駆動機構を有する装置であって、該駆動機構は該デバイスと切り離し可能であること

10

20

30

40

50

を特徴とする装置。

前記デバイスは、光導電スイッチング素子と一体化させた機能素子又は各表示素子に、光導電スイッチング素子への光照射下で交流電界あるいは交流電流が印加され駆動されるものである。

この装置は、光導電スイッチング素子と前記のごとき機能素子を一体化したデバイスと、これと切り離し可能な駆動機構を有しているため、デバイスとデバイスを駆動する本体とを分離させることが可能で、分離させたデバイスを配布したりすることができる。

(5) 上記(3)に記載のデバイスと、該デバイスと電氣的に接続されデバイスを駆動する駆動機構とを有する装置であって、該駆動機構は該デバイスと切り離し可能であることを特徴とする装置。

10

#### 【0011】

(6) 上記(1)に記載の光導電スイッチング素子および表示素子を一体化させたデバイスと、光導電スイッチング素子に光を入射する光書き込み手段と、該デバイスを駆動するために駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを該デバイスに入力するパルス入力手段とを有する記録装置。

前記デバイスは、前記表示素子に、光導電スイッチング素子への光照射下で正極性パルスと負極性パルスが印加されるものである。

この記録装置は上記(1)の光導電スイッチング素子を使用しているため、交流電界駆動を行った場合に高い反射率が得られる。

#### 【0012】

20

(7) 前記記録装置のパルス入力手段としては、最終パルスとして負極性のパルスを入力するか、第一パルスとして正極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを入力するパルス入力手段であることが好ましい。ここで負極性パルスとは、デバイスの光導電スイッチング素子側の電極よりも、表示素子側の電極の方が高電位になるように印加されるパルスを意味する。また、正極性パルスとは、デバイスの光導電スイッチング素子側の電極の方が、表示素子側の電極よりも高電位になるように印加されるパルスを意味する。また、この記録装置においてデバイスがさらに直流成分除去用機能膜を備えていることが好ましい。また、この記録装置において、表示素子としてコレステリック液晶表示素子を用い、かつパルス印加手段として、最終パルスに負極性パルスを入力する(第一パルスの極性のいかんは問わない。)パルス入力手段を用いる記録装置が好ましい。

30

(8) 上記(7)に記載の記録装置を使用する記録方法であって、前記デバイスを駆動するために駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを該デバイスに入力するとともに、光導電スイッチング素子に光を入射して光書き込みを行い、かつ最終パルスとして負極性パルスを入力するか、第一パルスとして正極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを入力することを特徴とする記録方法。

上記(7)および(8)の記録装置および記録方法において、最終パルスとして負極性のパルスを入力する(第一パルスの極性のいかんは問わない。)ことにより、コレステリック液晶表示素子のごとく、電圧オフ時に急峻な電圧降下を必要とする表示素子を使用する場合において、効果的に表示素子をオンにすることができる。

40

また、上記(7)および(8)の記録装置および記録方法のように、第一パルスとして正極性のパルスを入力することにより、光導電スイッチング素子や表示素子の持つ時定数による影響を排しモデューション効果が得られる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のデバイスに用いる光導電スイッチング素子は、基本的には光透過性の基板、光透過性の電極層、下部電荷発生層、電荷輸送層および上部電荷発生層から構成されるものであり、電荷輸送層を挟んで2つの電荷発生層を有することを特徴としている。(なお、以下においては「光透過性」という性質を「透明」と表現することがある。)

50

図1を用いて、本発明の光導電スイッチング素子を説明する。図1は本発明の光導電スイッチング素子(デュアルCGL構造の有機光導電スイッチング素子)の構造、及び光導電スイッチング素子に光が照射された際に発生するキャリアおよび電子を示している。図中、10は上部電荷発生層(top CGL)、12は電荷輸送層、14は下部電荷発生層(tail CGL)、18は光透過性の電極層、および19は光透過性の基板をそれぞれ示し、本発明の光導電スイッチング素子は基本的にはこれらの要素からなっている。また、16は本発明の光導電スイッチング素子の上部電荷発生層の上に形成された電極層を示す。

光照射時、上部電荷発生層10および下部電荷発生層14にキャリアおよび自由電子が発生し、その際上記電極層16が正極、電極層18が負極となるように電界が印加されていると、上部電荷発生層10に発生したキャリアは電荷輸送層12に注入されると同時に自由電子は電極18に突入する。輸送されたキャリアは下部電荷発生層14で発生した電子と結合するとともに下部電荷発生層に生じたキャリアは電極16に注入される。この結果電流が流れる。電界が反転したときは逆方向に流れる。したがって、この構造の光導電スイッチング素子は交流電界あるいは交流電流により駆動することができる。

#### 【0014】

また、本発明の光導電スイッチング素子において、前記電荷発生層と電荷輸送層の境界において、電荷発生材料と電荷輸送材料が混合され、かつ混合比が各層の積層方向に連続的に変化している光導電スイッチング素子は、電荷発生層と電荷輸送層との間の密着力が増し、信頼性の高い光導電スイッチング素子が得られる。上記の混合比を連続的に変化させるとは、例えば上下の電荷発生層の材料の組成M、電荷輸送層の組成をM'とした場合、

下部電荷発生層 M / 下部境界層  $xM - (1-x)M'$  / 電荷輸送層 M' / 上部境界層  $(1-y)M' + yM$  / 上部電荷発生層 M

ただし、 $1 > x > 0$ 、 $1 > y > 0$ であり、下部境界層では下部電荷発生層から電荷輸送層に向かってxが1から0の方向に変化し、また上部境界層では電荷輸送層から上部電荷発生層に向かってyは0から1の方向に変化する。

このように、電荷発生材料、電荷輸送材料の組成が連続的に変わるため、電荷発生層と電荷輸送層との間の密着力が増す。

#### 【0015】

以下に、本発明の光導電スイッチング素子の各層の構成について順次説明する。

まず、本発明の光導電スイッチング素子に用いられる光透過性の基板としては、ガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PC(ポリカーボネート)、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリイミド、PEE(ポリエーテルスルホン)等の、基板が用いられる。フレキシブル基板が得られること、成形が容易なこと、コストの点などから光透過性のプラスチック基板を用いることが有利である。また、本発明における光透過性の電極層としては、ITO膜、Au、SnO<sub>2</sub>、Al、Cu等が用いられる。

#### 【0016】

次に、本発明の光導電スイッチング素子の上部電荷発生層および下部電荷発生層に使用する材料について説明する。電荷発生層を構成する材料としては、ペリレン系、フタロシアニン系、ビスアゾ系、ジチオピトケロピロール系、スクワリリウム系、アズレニウム系、チアピリリウム・ポリカーボネート系など光照射により電荷が発生する有機材料を有利に用いることができる。

上部電荷発生層(10)と下部電荷発生層(14)はキャリアと自由電子の発生が同程度生じることが必要であるため、波長、光量、電圧に対し同程度の感度が必要であり、上下とも同じ材料であることが望ましいが、同程度の感度であるなら材料が異なっても問題ない。上部と下部の電荷発生材料の感度が同程度でないものを用いて光導電スイッチング素子を構成すると、光照射下交流電界を印加した場合、後で詳述する、取り出される電圧の波形の0Vに対する非対称性が極めて大きくなってしまふ。

電荷発生層の作製方法としては、真空蒸着法やスパッタ法などドライな膜形成法のほか、溶液あるいは分散液を用いるスピコート法、ディップ法などが適用可能である。いづれ

10

20

30

40

50

の方式も、a-Siやフォトダイオード作製におけるような基板加熱や厳しい工程管理は不要である。

上部および下部電荷発生層の膜厚は、10nm~1 μm、好ましくは20nm~500nmが適切である。10nmより薄いと光感度が不足しかつ均一な膜の作製が難しくなり、また、1 μmより厚くなると、光感度は飽和し、膜内応力によって剥離が生じ易くなる。

#### 【0017】

電荷輸送層を構成する電荷輸送材料としては、トリニトロフルオレン系、ポリビニルカルバゾール系、オキサジアゾール系、ピラリゾン系、ヒドラゾン系、スチルベン系、トリフェニルアミン系、トリフェニルメタン系、ジアミン系などが適用可能である。また、LiClO<sub>4</sub>を添加したポリビニルアルコールやポリエチレンオキシドのようなイオン導電性材料の適用も可能である。中でも、ジアミン系が感度、キャリア輸送能力などの点から好ましく用いられる。

10

電荷輸送層の作製方法としては、真空蒸着法やスパッタ法などドライな膜形成法のほか、溶液あるいは分散液を用いるスピコート法、ディップ法などが適用可能である。

電荷輸送層の膜厚は、0.1 μm~100 μm、好ましくは1 μm~10 μmが適切である。0.1 μmより薄いと耐電圧が低くなって信頼性確保が困難となり、また、100 μmより厚くなると、機能素子とのインピーダンスマッチングが困難となって設計が難しくなるため、前記の範囲が望ましい。

#### 【0018】

実施例においても詳述するが、ここで図を用いて、本発明の光導電スイッチング素子が電圧対称性に優れていることを説明する。図2は透明な基板に透明な電極層を設け、その上に下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次設けた、本発明の光導電スイッチング素子に電極を形成し、前記2つの電極を抵抗を介して接続し、光照射下交流サイン波を印加した場合、抵抗の両端に現れる電圧を観察したものである。一方、図3は、図2の光導電スイッチング素子から上部電荷発生層を除いた構造の光導電スイッチング素子を用いて同様に電圧の変化を調べたものである。図2および図3から明らかなように0Vを中心とした電圧の対称性は、本発明の光導電スイッチング素子が従来の光導電スイッチング素子に比較して極めて優れていることが分かる。

20

#### 【0019】

電圧の対称性に劣る光導電スイッチング素子を、例えば表示素子を駆動するスイッチング素子として使用した場合、光照射時表示素子に対し、一方の極性においては十分な電圧印加がなされても、反対極性においては十分な電圧印加が得られず、結果として、所望の表示画像が得られなくなる。

30

例えば、高反射率を得るために、表示素子としての液晶素子に閾値電圧以上を印加した時、一方の極性で十分な電圧印加が行われ高反射率化しても、極性反転後十分な電圧が得られず、液晶が低反射率化してしまい所定の高反射率が得られなくなる。また、閾値特性、すなわち、印加電圧に対する反射率変化の急峻性が劣化してしまうこともある。この場合、例えば、書き込み時に画像のエッジににじみ等が発生して解像度を劣化させる。また、実効的に直流バイアスが印加された状態と同等であり、例えば液晶ではイオンが一方の極性に引かれることになり結果として書き換え困難になる"画像の焼き付き"が発生してしまう。

40

この問題を回避するため、例えば、表示素子に対する電圧印加が両極性ともに十分になるように、表示素子により高い電圧を印加することが考えられるが、この場合、すでに十分な電圧印加がなされた極性において、より一層高い電圧が印加されることになり、耐圧の観点から、デバイスの信頼性が下がるほか、消費電力も増えてしまう。

#### 【0020】

このように、従来の光導電スイッチング素子に比較して電荷発生層を2層設けた本発明の光導電スイッチング素子の電圧の対称性は極めて優れているが、上部電荷発生層と下部電荷発生層に全く同じ材料を用いても、光照射下交流電界を印加した場合、取り出される電圧は必ずしも全く対称にはならない。すなわち、上部と下部の電荷発生層に同じ電荷発生

50



材料を用いても同一の光導電特性とはならない。図4には光を照射しない条件で交流電界を印加した場合に取り出される電圧の変化が示されているが、この場合には、非対称性は生じていない。一方、図6は光照射下交流電界を印加した場合に、正極性と負極性において、取り出される電圧(例えば表示素子に印加される電圧)が正負の極性に対し非対称になることを示している。

#### 【0021】

上記のようなデュアルCGL構造を有する光導電スイッチング素子に電圧の非対称性が生じる理由は以下のように推察される。即ち、たとえば電荷輸送層の上下に電荷発生層を作製するデュアルCGL構造の場合、光入射側即ち基板側に作製された電荷発生層に比べ、反対側の電荷発生層は光吸収量が、低くなることが挙げられる。光入射後、基板側の電荷発生層に吸収された分減少した光が反対側の電荷発生層に達することになるため、基板側の電荷発生層の光吸収量と反対側の電荷発生層の光吸収量が異なり、非対称性が発生すると考えられる。また、この他に、通常光入射基板上の透明電極上に作製した電荷発生層、あるいは、透明電極上に機能膜としての接着層を介して作製した電荷発生層に比べ、電荷輸送層上に形成した電荷発生層は光感度が低下すると考えられる。

したがって、後述するように、本発明の光導電スイッチング素子に機能素子例えば表示素子を積層してデバイスを構成すると、上記の理由により、電荷は光入射側から機能素子側に流れやすく、逆に機能素子側から基板側に流れにくい。すなわち、光入射側の電極が機能素子側の電極より高電位に変化する場合、電流はより光入射側から機能素子側へ流れやすく、光導電スイッチングの抵抗はより下がる。逆に、機能素子側の電極が光入射側の電極よりも高電位に変化する場合でも、電流は機能素子側から光入射側へ流れにくく、光導電スイッチング素子の抵抗が大きくなる。

#### 【0022】

本発明は、上記の光導電スイッチング素子の電荷輸送層の上下に形成された電荷発生層の光導電特性が同一でない場合、直流成分除去可能な容量成分をもつ機能膜、すなわち直流成分除去用機能膜を光導電スイッチング素子に設けることが実効的な直流バイアスを除去するのに有効であり、上記の電圧対称性を改善することを見いだした。以下に直流成分除去用機能膜について詳述する。

直流成分除去用機能膜の特性である容量性の交流電圧印加時の効果を観察する目的で以下のような評価実験を行った。

液晶表示部を有するデバイスにおいては各機能性部材毎の波形測定が事実上困難であるため、下記のようにして実験セルを作製した。

まず、ITO膜を形成したガラス基板(ダウコーニング製:7059)上に下部電荷発生層としてベンズイミダゾールペリレン(BZP)を蒸着により $0.08\mu\text{m}$ 厚に作製し、次に電荷輸送層としてピフェニル-ジアミン系材(3,3'-ジメチル-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン)7.2重量%、ポリカーボネート-Z(ビスフェノール(Z)ポリカーボネート)10.8重量%、およびモノクロロベンゼン82重量%からなる溶液を、さらにモノクロロベンゼンにより2倍に希釈し、これをスピコート法で塗布することにより、乾燥後の厚みが $3\mu\text{m}$ の膜を作製した。さらに上部電荷発生層として上記と同様にしてBZP層を厚さ $0.08\mu\text{m}$ に形成した。上部電荷発生層の表面にAu電極を形成し、さらにこのAu電極に直流成分除去用機能膜を代替する $5\text{nF}/\text{cm}^2$ のコンデンサを接続し、実験セルとした。セルの面積は、 $1\text{cm}^2$ とした。液晶の容量成分は、インピーダンスアナライザ(solartron社製MAP-1260)で測定し、 $2\text{nF}$ であった。

波形を観察するために、作製した実験セルに $1\text{M}$ の抵抗を直列に接続し、これに $130\text{mW}$ のハロゲン光照射下において、交流サイン波 $25\text{Hz}140\text{Vpp}$ を印加し、抵抗の両端に現れた電圧を観察した。結果を図5に示す。

#### 【0023】

また、機能膜を形成しないモデルとして、 $5\text{nF}$ のコンデンサを設けない他は同様にして実験セルを作製した。これに $1\text{M}$ の抵抗に直接接続し、その波形を前記と同様の方法により

10

20

30

40

50

調べた。波形、周波数は同一であるが印加電圧は100Vppとした。この結果は前述した図6に示されている。

図5と図6を比較することにより、0Vを中心とした対称性は、コンデンサを接続した前者が著しく優れていることが明らかであり、本発明の直流成分除去用機能膜が有する特性の重要性が確認することができた。

本発明においては、上記光導電スイッチング素子の上部電荷発生層の上に直流成分除去用機能膜を形成し、これを光導電スイッチング素子の他の態様とすることが可能である。

#### 【0024】

このような容量成分をもつ直流成分除去用機能膜の材料としては、例えば、有機材料としては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルカルバゾール、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキsid、ポリブチルアルコールが、前記機能膜の作製が容易なことから本発明に特に適しているが、このほかにも絶縁性の高い材料であれば適用可能である。例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアセチレン、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアミン、ポリアミド、ポリペプチド、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリイミド、ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリピロール、ポリアニリン、ポリスルフィド、ポリスルフォン、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリ燐酸、ポリフォスフィン、ポリフォスフィンオキsid、ポリフォスフィナート、ポリフォスホナート、ポリフォスファート、ポリフォスファゼン、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。前記機能膜の作製方法としてはスピンコート法やロールコータ法等の公知の方法を適用するのが有効である。

また、無機材料としては、Si-O、Ti-O、Al-O、Si-N、PZT、Ta-O、Al-N等が、前記機能膜の作製が容易なことから本発明に特に適しているが、このほかの無機材料であっても絶縁性の高い、酸化物、窒化物、炭化物等、誘電体材料であれば適用可能である。例えば、Bi-O、Ca-O、Fe-O、Zn-S、W-O、Ta-O、Mg-O、Y-O、Hf-O、Zr-O、Li-Ti-O、La-Ti-O、Ca-V-O、Sr-Cr-O、Sr-Ti-O等を挙げることができる。

これらの材料からなる前記機能膜の作製方法としては蒸着、スパッタ、CVD法などが適用可能である。絶縁性としては、薄膜を作製したときの薄膜の絶縁性が $1\text{ M} / \text{cm}^2$ 以上が望ましい。

また、上記有機材料と無機材料を併用する、すなわち、両者を混合したり、あるいは積層することにより前記機能膜を形成することができる。

#### 【0025】

本発明の直流成分除去用機能膜に必要なとされる特性としては、絶縁性が高く、容量性を有することである。その理由は、電圧印加時機能膜に対する分圧が生じるため、容量成分が小さいほど、インピーダンスが増加し、表示素子部に十分な電圧を印加することが困難になるからである。一方、前記機能膜の容量成分がある容量以上の場合には、印加電圧を大きくしなくても良好な液晶画像を形成することができる。これらの特性を備えるものであれば前記機能膜として適用可能であるが、表示素子よりも大きい容量成分を有することが望ましい。十分な電圧を印加できる場合は、容量成分が表示素子の容量成分より小さい直流成分除去用機能膜であっても十分使用可能であることはいうまでもない。一般的には、 $0.1 \sim 10\text{ nF} / \text{cm}^2$ の容量成分を有する直流成分除去用機能膜を使用することができる。

機能膜の容量成分の値は例えば、膜厚を調節することにより可能である。一般的には、無機材料からなる機能膜の場合、おおむね、 $0.1\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ 程度、有機材料からなる場合は $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 程度であるが、前記範囲に限定されるものではなく、表示素子のインピーダンス、光導電スイッチング素子のインピーダンス、書き込み周波数等の条件により適宜決定される。

#### 【0026】

本発明の光導電スイッチング素子には、以下で述べるような機能層を形成することが可能である。たとえば、電極と電荷発生層の間にキャリアの突入を防ぐ層を形成することも可

10

20

30

40

50

能である。また、反射膜や遮光膜を形成することも可能であるし、これらの複数の機能を兼ねた機能層でも良い。このような機能層は電流の流れを著しく妨げない範囲で適用可能である。

また本発明の有機光スイッチング素子の構造としては、電荷輸送層間に電荷発生層を作製し、電荷発生層/電荷輸送層/電荷発生層/電荷輸送層/電荷発生層等のような構成とすることも可能である。

このように、本発明の光導電スイッチング素子は、基板上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層および電荷発生層をこの順に積層することを特徴とし、各層を構成する材料としては特に高価な材料である必要もなく、通常の有機光導電体(OPC)を使用することができるので、安価に量産することができる。しかもこの光導電スイッチング素子に交流電界を印加した場合にその電圧対称性が優れているので、液晶表示デバイス等の直流成分を嫌う交流駆動機能素子の駆動(スイッチング)を行わせるのに特に適している。

#### 【0027】

この有機光導電スイッチング素子は、以下で説明するような機能素子に電氣的に接続して用いることができる。光導電スイッチング素子と機能素子は直列接続であっても並列接続であっても構わないし、これらの組み合わせであっても構わない。更にほかの素子と接続されていてもよい。

前記機能素子としては、画像表示のための液晶表示素子、エレクトロクロミック、電気泳動素子、電界回転素子等の表示素子、画像表示以外の空間変調素子や光演算素子、記憶装置に用いるメモリ素子、サーマルヘッド用画像記録素子等が挙げられる。

本発明の光導電スイッチング素子は、画像表示素子、特に液晶表示素子のスイッチングを行わせるのに効果的である。液晶表示素子を用いた場合は、光書き込み型液晶空間変調素子として使用することが可能である。特に、液晶表示デバイスは、交流駆動が基本であり、上述したように直流成分を嫌うため、本発明の光導電スイッチング素子の適用が効果的である。使用できる液晶は、ネマチック、スメクチック、ディスコチック、コレステリック系などである。

#### 【0028】

また、本発明の機能素子としては、メモリ性のある機能素子を挙げることができる。メモリ性のある機能素子としては、上記液晶表示素子のうちメモリ性のある液晶表示素子を挙げることができる。メモリ性のある液晶とは、液晶を電圧印加により配向制御した後、電圧印加を解除した後も、一定時間、液晶の配向が保たれる特徴を持った液晶である。たとえば、ポリマー分散型液晶(PDLC)やカイラルスメクチックC相等の強誘電性液晶、あるいはコレステリック液晶等である。メモリ性を有する液晶はそのメモリ性ゆえに、画像表示保持のための電力を必要とせず、また、後述の一体化したデバイスを作製し、本体から分離して使用することが可能である。また、そのデバイスの作製を安価に行うことができる。

また、メモリ性のある表示素子としては、上記液晶表示素子の他、エレクトロクロミック、電気泳動素子、電界回転素子を挙げることができる。

#### 【0029】

メモリ性のある機能素子としては、この他にたとえば、GeSbTe系材料のような相変化材料やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のような相分離材料を用いた記憶装置用メモリ素子などを挙げることができる。これらの素子はたとえば、印加電流、すなわちジュール熱を制御することによりその制御をすることが可能で、制御のための検出はそれらの素子の抵抗の検出により行うことが可能である。

#### 【0030】

また、本発明においては、光導電スイッチング素子と前記のごとき機能素子とを接続する場合において、これらを一体化させてデバイスとすることが好ましい。一体化させることにより光導電スイッチング素子と機能素子の接続を安定化させることができる。

また特に、メモリ性を有する機能素子と光導電スイッチング素子とを一体化することが効果的である。これらを一体化したデバイスは、デバイスを駆動する本体から分離させるこ

10

20

30

40

50

とが可能となる。したがって、本体から分離させたデバイスを例えば、配布することが可能になる。また、使用者は自由な場所で自由な姿勢で閲覧することができる。

もちろん、液晶部の画像表示のみ分離する事にも適用可能である。しかし、機能素子と有機光導電スイッチング素子を、再度改めて接続する場合の信頼性の確保が困難な場合があるため、機能素子と有機光導電スイッチングを一体化したもののほうが効果的である。

上記メモリ性を有する機能素子として、メモリ性を有する液晶素子と光導電スイッチングを一体化したデバイス(画像表示媒体)は、本発明のデバイスとして特に効果的である。さらに、メモリ性を有する液晶素子のなかでも、コレステリック液晶は、反射率が高く、表示性能が優れているため、コレステリック液晶表示素子と光導電スイッチング素子を一体化したデバイスが特に画像表示媒体として望ましい。

さらに、本発明においては、前記の光導電スイッチング素子、直流成分除去用機能膜、および機能素子を順次積層し一体化したデバイスとすることが有利である。

#### 【0031】

本発明の光導電スイッチング素子と機能素子とを一体化したデバイスの一例として、図7に前記の直流成分除去用機能膜を備えた光書き込み型空間変調デバイスの概略図を示す。このデバイスは透明基板19、透明電極18a、下部電荷発生層14、電荷輸送層12および上部電荷発生層10より構成される光導電スイッチング素子の上に、機能層20として直流成分除去用機能膜を設け、この膜の上にスペーサー24、液晶22、透明電極18bおよび透明基板19より構成される液晶表示素子を一体化したものであり、透明電極18aと18bの間に交流電界が印加される。光書き込みは矢印で示される光により行われる。

#### 【0032】

本発明においては、上記のごとき光導電スイッチング素子と機能素子を一体化させたデバイスに、該デバイスを駆動する駆動機構を電氣的に接続させて、様々な機能を発揮する装置を作製することができる。またこの際、該駆動機構を該デバイスと切り離し可能に構成することにより、デバイスを装置本体から切り離して閲覧に供したり、配付したりすることができる。機能素子としてはメモリ性のある機能素子、表示素子、メモリ性のある表示素子、液晶表示素子、メモリ性のある液晶表示素子あるいはコレステリック液晶表示素子等が挙げられるが、特にメモリー性のある機能素子、例えばメモリー性のある液晶表示素子、中でもコレステリック液晶表示素子が好ましく用いられる。

また、上記装置のデバイスが、前記の直流成分除去用機能膜を備えたデバイスの場合には、交流電界により駆動する際の電圧対称性がさらに改善されることになる。

#### 【0033】

次に、本発明の記録装置について説明する。図8に記録装置の一例の概略図を示す。図8で示される記録装置は、ガラスまたはプラスチック等の光入射側基板28上に、透明電極18a、下部電荷発生層(CGL)14、電荷輸送層(CTL)12、上部電荷発生層(CGL)10からなる有機光導電スイッチング素子、この上に形成した表示素子26、透明電極18bおよび表示側基板30とから構成される光書き込み空間変調デバイス、光書き込み空間変調デバイスの上下の電極18a、18bに接続するためのコネクタ34、この電極に電圧を印加するための電圧印加手段36、光書き込み手段32、ならびに電圧印加手段および光書き込み手段を制御するための制御手段38とを具備している。

光書き込み空間変調デバイスの上下の電極に接続するためのコネクタ34は、光入射基板側の透明電極と、表示側基板側の透明電極に接続するためのコネクタで、それぞれの側に接点を有する。もちろん、これは自在に取り外しが可能である。

#### 【0034】

電圧印加手段36は、光書き込み手段による光書き込みと同期して、表示のための駆動パルスを印加するものであり、印加パルスの生成手段、出力するためのトリガ入力を検知する手段を有する。パルス生成手段には例えば、ROMのような波形記憶手段とDA変換手段と制御手段とを有し、電圧印加時にROMから読み出した波形をDA変換して空間変調デバイスに印加する手段が適用可能であるし、また、ROMではなくパルス発生回路のような電気回

10

20

30

40

50

路的な方式でパルスが発生させる手段が適用可能であるが、このほかにも駆動パルスを印加する手段であれば特に制限なく使用することができる。

光書き込み手段 32 としては、空間変調デバイスの光入射側に照射する光のパターンを生成する手段と、そのパターンを空間変調デバイスに照射する光照射手段とを有する。パターンの生成には、例えば、TFTを用いた液晶ディスプレイ、単純マトリクス型液晶ディスプレイ等透過型のディスプレイが適用可能である。光照射手段としては、蛍光ライト、ハロゲンランプ、エレクトロルミネッセンス(EL)ライト等、空間変調デバイスに照射できるものであれば適用可能である。また、パターン生成手段と光照射手段を兼ね備えたELディスプレイやCRT、フィールドエミッションディスプレイ(FED)など発光型ディスプレイも適用可能であることはいうまでもない。前記のほかにも、空間変調デバイスに照射する光量、波長、照射パターンを制御できる手段であれば、それ以外であっても構わない。

10

制御手段 38 は、送られてくる画像データを表示データに変換するほか、上記手段の動作を制御するための手段により構成されている。

本発明の記録装置は、電圧対称性が改善された光導電スイッチング素子を使用しているため、交流電界駆動を行った場合に、表示素子、例えば液晶表示素子の高い反射率が得られる。

#### 【0035】

次に、光導電スイッチング素子のもつ光導電特性の非対称性に基づく性能劣化を効果的に改善する記録装置および記録方法について説明する。前述のごとく、本発明にかかる光導電スイッチング素子、デバイス等により電圧の非対称性は著しく改善されるが、光照射が一方から行われることに基づき、光導電スイッチング素子の光導電特性の非対称性を全くなくすることはできない。本発明においては以下に述べるような記録装置および記録方法を提供することにより、記録装置および記録方法における光導電特性の非対称性に基づく性能劣化を効果的に改善することが可能になった。

20

以下に、本発明の空間変調デバイスを備えた記録装置への記録方法について述べる。

非対称性を持つ光導電スイッチング素子は、電気的には、光照射を受けた場合の光導電作用による抵抗成分の変化量が、電圧印加方向により異なる。図9は、光導電スイッチング素子と表示素子を接続した電気的等価回路を示す図であり、このことを説明している。

このため、表示素子と光導電スイッチング素子において、正極性パルス印加時と負極性パルス印加時では、インピーダンスマッチングが得られなくなってしまう、デバイスに最後に印加されたパルス(最終パルス)の極性により電圧OFF時に波形なまりが生じてしまう。例えば、図10(B)には最後のパルスが正極性パルスである場合が示されているが、最後に印加されたパルスが正極性パルスである場合(光入射側から表示素子側に電流が流れる)は、印加電圧をOFFにしたとき、波形になまりが生じていることが分かる。これに対し図10(A)には、最後に印加されるパルスが負極性パルスである場合が示されているが、この場合には、波形になまりは生じていない。

30

ところで、特にコレステリック液晶のように、表示をONにするためには電圧OFF時に急峻な電圧降下を必要とする表示素子では、波形になまりが生じると、表示がON状態にならなくなってしまう問題が生じる。これを回避するためには、より大光量を照射して、両極性の抵抗を液晶の抵抗に比べ著しく小さくする必要がある。したがって、電圧OFF時に急峻な電圧降下を必要とする表示素子の場合には、上記のように最終パルスを負極性パルスとすることが有効となる。

40

#### 【0036】

また、液晶表示素子と光導電スイッチング素子のもつ時定数により、駆動パルス印加時に、液晶にかかる電圧に非対称性が生じる。これは、表示素子および光導電スイッチング素子の時定数に比べ、印加するパルスの時間が同じか短く、液晶素子とスイッチング素子の時定数が100msから1秒程度であるのに対し、駆動パルス幅は、一般的に1msから100ms程度であるからである。したがって、印加パルスが正負の矩形波の場合、最初に印加される極性と反転したときの極性で得られる電圧が異なることになり、波形非対称の原因とな

50

る（図11参照）。

これに加え、前述した光導電作用による非対称性が重なる場合、正極性パルスあるいは負極性パルスのどちらを印加するかということがモデュレーションに影響する。すなわち、表示素子と光導電スイッチングを直列接続し、これを駆動する場合、光導電スイッチング素子側に第一のパルスとして、正極性パルスを印加するか負極性パルスを印加するかにより、得られるモデュレーションが変化する。例えば、ネマチック液晶のように、電圧と時間の積により表示のON・OFFを制御する表示素子において、第一パルスの印加によって表示をON状態にするためには、より高い印加電圧あるいはより長いパルス印加時間が必要となる。したがって、このようなタイプの表示素子の場合には、第一パルスが正極性パルスであることが有効となる。

10

#### 【0037】

本発明の、光導電スイッチング素子のもつ光導電特性の非対称性に基づく性能劣化を効果的に改善する記録装置および記録方法は、空間変調素子デバイスへのパルス印加の方向を制御することを特徴としている。図12に示すようにデバイスに印加するパルスは、正極性パルスと負極性パルスにより組み合わせられており、第一パルス、第二パルスと順次、所望の数だけ印加される。本発明の記録装置または記録方法は、このパルス印加の方向について、第一パルスにおいて正極性パルスを入力するか、または最終パルスにおいて負極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを印加する方法を採用する。第一パルスとして正極性パルスを入力することにより、モデュレーションが得られる効果があり、最終パルスとして負極性パルスを入力することにより、インピーダンスマッチが得られ急峻な電圧OFF特性が得られるという効果があり、また、第一パルスとして正極性パルスを最終パルスとして負極性を印加すると両方の効果を得ることができる。

20

#### 【0038】

したがって、本発明の前記記録装置は、本発明の光導電スイッチング素子および表示素子を一体化させたデバイスと、光導電スイッチング素子に光を入射する光書き込み手段と、該デバイスを駆動するために駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを該デバイスに入力するパルス入力手段を有しており、かつ該パルス入力手段が、最終パルスとして負極性のパルスを入力するか、第一パルスとして正極性パルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを入力するための手段であることを特徴としている。

30

この記録装置に用いるデバイスは、前述の本発明のデバイスを用いることができる。本発明の記録装置としては、デバイスとしてコレステリック液晶表示素子を用いる光書き込み型空間変調デバイスを用い、かつ最終パルスとして負極性パルスを印加する（第一パルスの極性のいかんは問わない。）パルス入力手段を有する記録装置が好ましい。

#### 【0039】

さらに、本発明の記録装置に使用する光書き込み型空間変調デバイスとしては、前記直流成分除去用機能膜を設けたものを使用することが好ましい。その理由は、前記機能膜が存在することにより、デュアルCGL構造の光導電スイッチング素子のように、複数の電荷発生層を有する構造の光導電スイッチング素子を用いた場合に、そこから取り出されるすなわち表示素子に印加される電圧の非対称性を効果的に防止することができるからである。

40

#### 【0040】

また、本発明の記録方法は、前記の記録装置を用いる記録方法であり、前記光導電スイッチング素子の光透過性の電極層と表示素子側に設けた光透過性の電極層に駆動パルスとして正極性パルスと負極性パルスを入力するとともに、光導電スイッチング素子の光透過性の電極層の側から光書き込みを行い、かつ第一パルスとして正極性パルスを入力するか、最終パルスとして負極性のパルスを入力するか、あるいは第一パルスとして正極性パルスをまた最終パルスとして負極性パルスを印加することを特徴としている。

#### 【0041】

本発明の記録装置あるいは記録方法において印加する印加電圧は交流電圧であるが、波形

50

としてはサイン波、矩形波、三角波などが使用可能である。もちろんこれらを組み合わせたものでも、まったく任意の波形であっても適用可能である。また、表示性能等改善のため、単独では表示の切り替えのできないようなサブパルス駆動パルスに付加してもよい。

表示素子によっては、若干のバイアス成分印加が有効な場合があるが、本発明のデバイスにおいて、それを採用しても良いことはもちろんである。

#### 【0042】

本発明の前記記録装置および記録方法は、有機光導電スイッチング素子として電荷発生層を複数有する構造のものを用いた光書き込み型空間変調デバイスを用い、また電圧の印加手段・方法を前記のように工夫することにより、光照射における表示性能を確保し、高い電圧印加や長時間のパルス印加および大光量の光照射を行うことなく、高機能で安価に、電荷輸送層を挟んで複数のCGLを有する構造の有機光導電スイッチング素子と液晶表示素子を有するデバイスへの表示を可能にする。

もちろん、本発明の記録装置において前記のごとき電圧印加手段を用いなくても十分な光量を照射する、概ね $30\text{ mW/cm}^2$ 以上の光量を照射することにより記録が可能であることはいうまでもない。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、以下において、「部」、「%」等は重量に基づく。最初に本発明のデバイスに用いる有機光導電スイッチング素子について説明する。

##### 参考例 1

本参考例においては有機光導電スイッチング素子を作製した後、これに電極を形成し、光導電スイッチング素子に光を照射下、交流電圧を印加したときの波形を評価した。

ITO膜を形成したガラス基板（ダウコーニング製：7059）上に、下部電荷発生層としてベンズイミダゾールペリレン（以下、「BZP」と称す。）を、蒸着により $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 厚に作製した。次に、電荷輸送層として3,3'-ジメチル-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン（以下、「ピフェニル-ジアミン系材」と称す。）7.2%、ビスフェノール(Z)ポリカーボネート（以下、「ポリカーボネート-Z」と称す。）10.8%、およびモノクロロベンゼン82%からなる溶液を、さらにモノクロロベンゼンにより2倍に希釈し、これをスピンコート法で塗布することにより $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚の膜を作製した。さらにこの上に上部電荷発生層としてBZPを蒸着により $0.08\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに形成し光導電スイッチング素子を作製した。

この光導電スイッチング素子の上部電荷発生層の上に、スパッタによってAu電極を作製した。（以下、光導電スイッチング素子にAu電極を形成したものをOPCセルということがある。）

波形を観察するため、作製したOPCセルに $1\text{M}$ の抵抗を直列に接続し、これに光照射下において、交流サイン波 $25\text{Hz}200\text{V}$ を印加し、抵抗の両端にあらわれた電圧を観察した。光照射はハロゲン光源を用いた。明時の光量は、光パワーメータを用いて、 $550\text{ nm}$ で $20\text{ mW/cm}^2$ とした。

#### 【0044】

##### 比較例 1

参考例1の光導電スイッチング素子から上部電荷発生層を除いた構造の光導電スイッチング素子を作製し、この光導電スイッチング素子の電荷輸送層の上にさらに、スパッタによってAu電極を作製し、OPCセルとした。

つぎに作製したセルに $1\text{M}$ オームの抵抗を直列に接続し、これに参考例1と同じ条件の光照射の下で同じ交流サイン波（ $25\text{Hz}200\text{V}$ ）を印加し、抵抗の両端にあらわれた電圧を測定した。

#### 【0045】

10

20

30

40

50

## [ 評価 1 ]

図 2 に、参考例 1 の有機光導電スイッチング素子に、また図 3 に比較例 1 の有機光導電スイッチング素子に、交流サイン波を印加した場合に現れる電圧の波形を示す。図 2 および図 3 に示されるように明らかに 0V ( GND ) を中心とした対称性は、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を有する本発明の有機光導電スイッチング素子の方が著しく優れていることがわかる。

## 【 0 0 4 6 】

参考例 2

下部電荷発生層および上部電荷発生層の材料としてクロロガリウムフタロシアニンとバインダーを含む分散液を用い、層形成の方法としてスピコート法を用いることにより、それぞれの膜厚が 0 . 2 5  $\mu\text{m}$  である上下電荷発生層を作製する他は、参考例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C セルを作製した。

10

## 比較例 2

クロロガリウムフタロシアニンとバインダーを含む分散液からスピコート法によって、0 . 2 5  $\mu\text{m}$  の膜厚の電荷発生層を形成する他は比較例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C を作製した。

## [ 評価 2 ]

図 1 3 には、参考例 2 の有機光導電スイッチング素子に、また図 1 4 には比較例 2 の有機光導電スイッチング素子に、交流サイン波を印加した場合に現れる電圧の波形を示す。図 1 3 および図 1 4 に示されるように明らかに 0V ( GND ) を中心とした対称性は、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を有する本発明の有機光導電スイッチング素子の方が著しく優れていることがわかる。

20

## 【 0 0 4 7 】

参考例 3

下部電荷発生層および上部電荷発生層の材料としてアゾ系電荷発生材料とバインダーを含む分散液を用い、層形成の方法としてスピコート法を用いることにより、それぞれの膜厚が 0 . 7 3  $\mu\text{m}$  である上下電荷発生層を作製する他は、参考例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C セルを作製した。

## 比較例 3

アゾ系電荷発生材料とバインダーを含む分散液からスピコート法によって 0 . 7 3  $\mu\text{m}$  の膜厚の電荷発生層を形成する他は比較例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C を作製した。

30

## [ 評価 3 ]

図 1 5 には、参考例 3 の有機光導電スイッチング素子に、また図 1 6 には比較例 3 の有機光導電スイッチング素子に、交流サイン波を印加した場合に現れる電圧の波形を示す。図 1 5 および図 1 6 に示されるように明らかに 0V ( GND ) を中心とした対称性は、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を有する本発明の有機光導電スイッチング素子の方が著しく優れていることがわかる。

## 【 0 0 4 8 】

参考例 4

チタニルフタロシアニンを蒸着法により、それぞれの膜厚が 0 . 0 8  $\mu\text{m}$  である上下電荷発生層を作製する他は、参考例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C セルを作製した。

40

## 比較例 4

チタニルフタロシアニンを蒸着法により、膜厚が 0 . 0 8  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成する他は、比較例 1 と同様にして光導電スイッチング素子および O P C を作製した。

## [ 評価 4 ]

図 1 7 には、参考例 4 の有機光導電スイッチング素子に、また図 1 8 には比較例 4 の有機光導電スイッチング素子に、交流サイン波を印加した場合に現れる電圧の波形を示す。図 1 7 および図 1 8 に示されるように明らかに 0V ( GND ) を中心とした対称性は、下部

50



電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を有する本発明の有機光導電スイッチング素子の方が著しく優れていることがわかる。

【0049】

参考例 5

本例においては、有機光導電スイッチング素子としての光感度を評価するためのOPCセルを作製した。

ITO膜を形成したガラス基板(ダウコーニング製:7059)上に、下部電荷発生層としてBZPを蒸着により0.08 $\mu$ m厚に作製した。次に電荷輸送層としてピフェニルージアミン系材7.2%、ポリカーボネート-Z10.8%、およびモノクロロベンゼン82%からなる溶液を、さらにモノクロロベンゼンにより2倍に希釈し、これをスピコート法で塗布することにより3 $\mu$ m厚の膜を作製した。この上に上部電荷発生層として上記と同様にしてBZPを0.08 $\mu$ m形成して光導電スイッチング素子とした。

この光導電スイッチング素子の上部電荷発生層の上に、スパッタによりAu電極を形成し、OPCセルとした。波形を観察するため、作製したセルをインピーダンス測定装置に接続し、これに光照射下および暗時下において、交流サイン波50Hzを印加し、その電圧による明暗時のコントラストを測定し光スイッチング特性を評価した。光照射はハロゲン光源を用いた。明時の光量は、光パワーメータを用いて、550nmで20mW/cm<sup>2</sup>とした。

【0050】

[評価5]

図19に本発明の光導電スイッチング素子の特性を示す。光照射時と暗時の抵抗の比率を電圧を変化させて調べた。電圧が10Vでは100:1であり、電圧が40Vでは1000:1である。電圧が比較的低い10Vにおいても光照射時と暗時の抵抗の差は大きく、これは本発明の光導電スイッチング素子が十分実用化可能であることを示している。

【0051】

実施例 1

ここでは、有機光導電スイッチング素子を画像表示素子(液晶セル)につなげ、その表示特性を評価するための装置を作製した。

参考例1において作製したOPCセルを使用して、液晶セルを電圧駆動した。参考例1のOPCセルにコレステリック液晶のセルを直列に接続し、光照射時と暗時の動作を確認した。測定のため、コレステリック液晶のセルをプレーナ層にして全面ブルー一色にした後、パルス群として種々の電圧の矩形波を印加し、反射率の変化を調べた。

液晶セルは、ITO付きガラス基板(ダウコーニング製:7059)上に、接着剤付の5 $\mu$ m径球状スペーサーであるハヤビーズL-25(早川ゴム社製)を湿式散布し、さらに、ITO付きガラス基板をITO膜がスペーサーに接触するように密着させた。以上の工程を室温で行った後、スペーサーと各ITO付きガラス基板を接着するため、110に加熱して、30分間保持してセルを作製した。液晶としては、ブルーの色光を選択反射するコレステリック液晶を用いた。液晶は、正の誘電率異方性を有するネマチック液晶ZLI4389(メルク社製)64.9%、右旋性のカイラル剤CB15(メルク社製)17.5%および右旋性のカイラル剤CE2(メルク社製)17.5%を混合して得た。

この液晶を、上記セルに注入、封止し液晶セルとした。

参考例1のOPCセルのAu電極と上記液晶セルのITO電極とを直列に接続し、これに光照射下、OPCセルのITO電極と液晶セルのITO電極との間に電圧を印加してコレステリック液晶の反射率を調べた。光照射はハロゲン光源を用いた。明時の光量は、光パワーメータを用いて、550nmで20mW/cm<sup>2</sup>とした。電圧は、50Hz、4パルスで0~300Vまで変化させた。駆動パルスとして矩形波、50Hz、第一パルスが正極性パルス、第二パルスが負極性パルスとし、これを順次第八パルスまで印加し、最終の第八パルスは負極性パルスとした。正極性パルスは光照射側基板の透明電極に印加した。同様に暗時の反射率を調べた。結果を図20に示す。

【0052】

10

20

30

40

50

## 比較例 5

この例では前述の比較例 1 で作製したものと同一構造を有する O P C セルに、実施例 1 で作製したものと同一構造を有するコレステリック液晶のセルを同様に接続し、実施例 1 と同じ光照射および電圧印加の条件で反射率の変化を調べた。

【 0 0 5 3 】

[ 評価 6 ]

図 2 0 に、本発明の有機光導電スイッチ素子を用いた場合の反射率の結果を示す。図 2 0 より、150Vから200Vの範囲において、露光時に高い反射率(10 %) が得られ、かつ非露光時は、低い反射率(2%) が得られた。この実験を 1 0 0 0 回繰り返し行ったが、安定して再現することができた。この結果から、本発明の光導電スイッチング素子により光スイッチングが十分可能であることが示された。これに対し、比較例 5 では同一の光照射により、ブルーとブラックを発色させることができなかった。

10

【 0 0 5 4 】

実施例 2

基板として、ガラス基板に替え、フレキシブル基板であるポリエチレンフタレート ( P E T ) を使用した他は参考例 1 と同じ光導電スイッチング素子を使用し、これを実施例 1 と同様に液晶セルに接続し反射率を測定した。ただし、光照射は 5 5 0 n m において 1 0 m W / c m <sup>2</sup> とした。

[ 評価 7 ]

図 2 1 から分かるように、電圧 2 0 0 ~ 3 0 0 V において、露光時には高い反射率 ( 2 2 % ) が、非露光時には低い反射率 ( 2 % ) が得られた。この実験を 1 0 0 0 回繰り返し行ったが、安定して再現することができた。この結果から、基板としてプラスチック基板を用いた光導電スイッチング素子もガラス基板を用いた光導電スイッチング素子と同様に光スイッチングが十分可能であることが示された。

20

【 0 0 5 5 】

実施例 3

この例では、有機光導電スイッチング素子、メモリー性のある液晶を用いた表示素子、および直流成分除去用機能膜を一体化したデバイスを作製し、交流電圧印加による反射率の変化を評価した。また、直流成分除去用機能膜を設けない他は同様にしてデバイスを作製し、直流成分除去用機能膜により得られる効果を確認した。

30

I T O 電極付きガラス基板 ( ダウコーニング製 : 7 0 5 9 ) 上に、下部電荷発生層として B Z P を蒸着により 0.08 μ m 厚に作製した。次に、電荷輸送層としてピフェニルージアミン系材 7.2%、ポリカーボネート - Z 10.8 %、およびモノクロロベンゼン 82% からなる溶液を、さらにモノクロロベンゼンにより 2 倍に希釈し、これをスピコート法で塗布することにより 3 μ m 厚の膜を作製した。この上に上部電荷発生層として同様に B Z P を 0.08 μ m 形成し、これを光導電スイッチング素子とした。

【 0 0 5 6 】

さらにスピコートにより、ポリビニルアルコール水溶液を塗布して乾燥し、1 μ m 厚の直流成分除去用機能膜を形成した。このポリビニルアルコール被膜の容量は直接測定することはできないが、別途の測定より、3nF / c m <sup>2</sup> 程度である事が判明している。

40

この上に、液晶セルを直列に接続した。すなわち、直流成分除去用機能膜の上に、接着剤付の 5 μ m 径球状スパーサーであるハヤビーズ L-25 ( 早川ゴム社製 ) を湿式散布し、さらに、I T O 付きガラス基板を I T O 膜がスパーサーに接触するように密着させた。以上の工程を室温で行った後、スパーサーと各 I T O 付きガラス基板を接着するため、1 1 0 に加熱して、3 0 分間保持して光導電スイッチング素子付き液晶セルを作製した。

液晶は、グリーンの色光を選択反射する表示層のコレステリック液晶として、正の誘電率異方性を有するネマチック液晶 E186 ( メルク社製 ) 72.3%、右旋性のカイラル剤 CB15 ( メルク社製 ) 13.9% および右旋性のカイラル剤 CE2 ( メルク社製 ) 13.9% を混合したものを使用した。

この液晶を、上記セルに注入封入し、所望の光書き込み型空間変調素子を作製した。

50

## 【 0 0 5 7 】

一方、直流成分除去用機能膜の作用を評価するため、上記の光書き込み型空間変調素子において、直流成分除去用機能膜を設けない他は同様にして光書き込み型空間変調素子を作製した。

## 【 0 0 5 8 】

## [ 評価 8 ]

かくして得られた実施例 3 の光書き込み型空間変調素子（直流成分除去用機能膜を設けたものおよび設けないもの）の光導電スイッチング素子のガラス基板に、光入力するためにモノクロの液晶パネルを密着させた。光源としてはハロゲンランプ光源を用いた。光導電スイッチング素子への光入力は、液晶パネルからの光照射が  $550\text{ nm}$  で  $130\text{ mW/cm}^2$  になるようにした。上記の光書き込み型空間変調素子の各電極間に電圧を印加し、反射率を測定した。電圧印加は、駆動パルスとして矩形波、 $50\text{ Hz}$ 、8 パルス、第一パルスが正極性パルス、第二パルスが負極性パルスとし、これを順次第八パルスまで印加し、最終の第八パルスは負極性パルスとした。正極性パルスは光照射側基板の透明電極に印加した。電圧印加に伴う反射率の変化は Xrite により測定した。この結果を図 22 に示す。

両者のグラフを比較すると、直流成分除去用機能膜を形成しなかったデバイスにおいても、低い印加電圧で反射率の向上が開始され、また、電圧の変化に伴い比較的急激に反射率が増大する。一方、前記機能膜を設けたデバイスでは、前記機能膜を設けないデバイスに比較し、電圧変化による、より急峻な反射率の上昇が得られる。このことは直流成分除去用機能膜を設けたデバイスがより優れた液晶表示を可能にすることを示している。また、前記機能膜を形成することにより機能膜への分圧が発生するため、閾値の高電圧化が懸念されたが高電圧化の傾向は見られず前記機能膜に起因する特性低下は見られなかった。

## 【 0 0 5 9 】

## 実施例 4

この例では実施例 3 の、有機光導電スイッチング素子、メモリー性のある液晶素子、および直流成分除去用機能膜を一体化したデバイスにより、画像表示が可能であることを確認した。

実施例 3 のデバイスを用い、また、光書き込み手段として透過型 TFT 型液晶ディスプレイを用い、光源にはハロゲンランプを用いた。モノクロの液晶パネル、およびハロゲンランプ光源を使用した。この例では前記液晶ディスプレイを用い、光導電スイッチング素子に画像様に光を入力させた。液晶ディスプレイの画像からの光は実施例 3 におけると同様に  $550\text{ nm}$  で  $130\text{ mW/cm}^2$  になるようにした。

## 【 0 0 6 0 】

## [ 評価 9 ]

実施例 4 の一体化したデバイスに電圧を印加し、モノクロカラー画像表示を試みた。書き込みパルスとして矩形波、 $50\text{ Hz}$ 、8 パルス、 $175\text{ Vpp}$  を印加した。駆動パルスとしては第一パルスが正極性パルス、第二パルスが負極性パルスとし、これを順次第八パルスまで印加し、最終の第八パルスは負極性パルスとした。正極性パルスは光照射側基板の透明電極に印加した。この結果、暗部と光照射部において、光照射部はグリーン、暗部はブラックのモノクロ画像が得られた。これは 1000 回繰り返しかえし記録したが安定していた。

## 【 0 0 6 1 】

## 実施例 5

本実施例では、本発明において、特定の電圧印加を行う記録装置及び記録方法の効果について確認した。本実施例の記録装置の構成を図 23 に示す。図中、28 は光入射側の透明基板、18a は透明電極、14 は下部電荷発生層、12 は電荷輸送層、10 は上部電荷発生層、44 は Au 電極（以下において、前記 28 から 44 に構成されるものを OPC セルという。）、30 は表示側基板、18c は透明電極、26 は液晶表示素子、18b は透明電極、40 は基板、42 は遮光膜（以下において前記 30 から 42 により構成されるものを液晶を封入するためのセルという。）、32 は光書き込み手段、34 はコネクタ、36 は電圧印加手段、38 は制御手段をそれぞれ示す。

光書き込み空間変調デバイスの上下の電極に接続するためのコネクタ34は、光入射側の透明基板に隣接する透明電極18aと、表示側基板に隣接する透明電極18cに接続するためのコネクタで、それぞれの側に接点を有する。もちろん、これは自在に取り外しが可能である。

電圧印加手段36は、パルス生成手段として、波形を記憶させたEPROMとDA変換デバイスを有しており、電圧印加時にROMから読み出した波形をDA変換して空間変調デバイスに印加する。空間変調デバイスに印加する駆動するパルスの波形としては、正パルスおよび負パルスを組み合わせた矩形波とした。

光書き込み手段32としては、透過型TFT型液晶ディスプレイとハロゲンランプ光源を用いた。

10

電圧印加手段36、および光書き込み手段32を制御する制御手段38としてはパーソナルコンピュータを用いた。

#### 【0062】

OPCセルは以下のようにして作製した。すなわち、ITO電極(18a)付きガラス基板(28)(ダウコーニング製:7059)上に、下部電荷発生層(14)としてBZPを蒸着により0.02 $\mu\text{m}$ 厚に作製し、次に電荷輸送層(12)としてピフェニルージアミン系材7.2%、ポリカーボネートZ10.8%、およびモノクロロベンゼン82%からなる溶液を、さらにモノクロロベンゼンにより2倍に希釈し、これをスピコートにより塗布することにより3 $\mu\text{m}$ 厚の膜を作製した。さらにこの上に同様にしてBZPを上部電荷発生層(10)として0.15 $\mu\text{m}$ の厚さに形成し、これを光導電スイッチング素子とした。この光

20

#### 【0063】

また、液晶を封入するためのセルは以下のようにして作製した。すなわち、ガラス基板(40)(ダウコーニング製:7059)の片面にTFT用ブラックマトリックス用樹脂(東京応化製、商品名BKR)からなる遮光層(42)を形成し、反対側の面にITO膜からなる透明電極(18b)の層を200 $\mu\text{m}$ 厚に形成した。このITO膜の上に、接着剤付の5 $\mu\text{m}$ 径球状スペーサーであるハヤビーズL-25(早川ゴム社製)を湿式散布し、さらに、ITO(18c)付きガラス基板(30)をITO膜がスペーサーに接触するように密着させた。以上の工程を室温で行った後、スペーサーと各ITO付きガラス基板を接着する

30

ため、110 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、30分間保持してセルを作製した。セルに注入する液晶としては、グリーンの色光を選択反射するコレステリック液晶として、正の誘電率異方性を有するネマチック液晶E186(メルク社製)72.3%、右旋性のカイラル剤CB15(メルク社製)13.9%および右旋性のカイラル剤CE2(メルク社製)13.9%を混合して使用した。この液晶を、上記セルに注入し液晶セルとした。

#### 【0064】

次いで、上記OPCセルのAu電極44と液晶セルの透明電極18bを接続して、所望の光書き込み型空間変調素子を作製した。

さらに、図23に示すように、光書き込み型空間変調素子の透明電極18aと18cをコネクタ34を介して電圧印加手段に接続し、また、制御手段38、光書き込み手段32

40

も図23に示すように配置接続することにより、本発明の記録装置を組み立てた。本発明の記録方法の効果を確認するため、駆動パルスとしては第一パルスが正パルス、第二パルスが負極性パルスとしこれを順次第八パルスまで印加し、最終の第八パルスは負極性パルスとした。パルス幅は20msとし、波長550nmで6mW/cm<sup>2</sup>の光照射するとともに、印加電圧に対する反射率の変化を評価した。反射率変化を評価するため、照射パターンはすべての表示素子がONになるようにした。

#### 【0065】

比較例6

この例では、駆動パルスとしては第一パルスが負極性パルス、第二パルスが正極性パルスとし、これを順次第八パルスまで印加し、最終の第八パルスは正極性パルスとした。そ

50

の他は実施例 5 と同様にして反射率を測定した。

【 0 0 6 6 】

[ 評価 1 0 ]

実施例 5 と比較例 6 の結果を図 2 4 に示す。この実施例のように入射させる光が  $6 \text{ mW} / \text{cm}^2$  という少ない場合でも、最後の駆動パルスとして負パルスを光入射基板側に印加した場合、220Vpp以上の電圧印加により表示素子がONとなることが示された。一方、最後の駆動パルスとして正極性パルスを入力した比較例では光量が少ないため、表示素子をONにすることは電圧印加によっては困難であった。

【 0 0 6 7 】

実施例 6

実施例 3 で作製した、直流成分除去用機能膜を備えたデバイスを使用し、光導電スイッチング素子への光入力は、液晶パネルからの光照射が  $550 \text{ nm}$  で  $13 \text{ mW} / \text{cm}^2$  になるようにし、第一パルスが正極性パルスで  $20 \text{ ms}$  で 10 パルス印加（最終は負極性パルス）し、その後  $100 \text{ ms}$  ポーズとし、これを 3 回繰り返すという電圧印加を行った他は、実施例 3 と同様にして反射率を測定した。

比較例 7

実施例 6 において、最終パルスが正極性パルスである 11 パルスを印加する他は同様にして、反射率を測定した。

[ 評価 1 1 ]

図 2 5 で示すように、本発明のデバイスに、最終パルスが負極性パルスになるように電圧印加を行うと、電圧が  $300 \text{ V}$  以上では高い反射率が得られ、しかも電圧変化による、より急峻な反射率の上昇が得られる。一方、最終パルスが正極性パルスの場合には、 $350 \text{ V}$  の電圧を印加しても反射率の上昇は得られず、光スイッチングできなかつた。

【 0 0 6 8 】

実施例 7

実施例 5 で使用した光導電スイッチング素子のデュアルCGL 構造の上下の電荷発生層を、 $0.08 \mu\text{m}$  厚さのチタンフタロシアニンとする他は、実施例 5 と同様の光書き込み型空間変調デバイスおよび記録装置を作製し、また実施例 5 と同様の方式でパルス電圧を印加し反射率を測定した。

【 0 0 6 9 】

比較例 8

第一パルスを表示基板側透明電極に印加する、すなわち負極性パルスとし、最終を正極性パルスとするほかは実施例 7 と同一にして反射率の変化を評価した。

[ 評価 1 2 ]

かくして得られた実施例 7 と比較例 8 の光書き込み型空間変調素子に電圧を印加し、反射率を測定した。パルス幅は  $20 \text{ ms}$  とし、波長  $550 \text{ nm}$  で  $6 \text{ mW}$  の光照射するとともに、印加電圧に対する反射率の変化を評価した。反射率変化を評価するため、照射パターンはすべての表示素子がONになるようにした。

この結果を図 2 6 に示す。

両者のグラフを比較するに、最後の駆動パルスとして負パルスを光入射基板側に印加した場合、 $320 \text{ Vpp}$  以上の電圧印加により表示素子がONとなることが示されたが、最後の駆動パルスとして正パルスを入力した比較例では、表示素子をONにすることが電圧印加によっては困難であった。

【 0 0 7 0 】

【 発明の効果 】

本発明のデバイスに用いる、基板上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層及び電荷発生層をこのに積層した光導電スイッチング素子は、特に高価な材料を使用する必要もなく、通常の有機光導電体 (OPC) を使用することができるので、安価に量産することができる。しかも高機能の光スイッチング機能を発揮することができる。すなわち、本発明の光導電スイッチング素子は、光照射時の電圧波形が、極性が逆になった場合でも、プラス側と

10

20

30

40

50

マイナス側でほぼ対称形であるから、液晶表示デバイス等の、直流電圧成分を嫌い通常交流駆動が基本である機能素子の駆動を行わせるのに適しており、また、本発明の光導電スイッチング素子は、光照射時と暗時の抵抗値及び反射率の差が大きく、このことは、液晶等の画像表示素子の光スイッチングを行うのに優れている。

【0071】

また、本発明においては、光導電スイッチング素子と機能素子とを一体化させてデバイスとすることにより光導電スイッチング素子と機能素子の接続を信頼性のあるものに行うことができる。

また特に、メモリ性を有する機能素子と光導電スイッチング素子とを一体化したデバイスは、デバイスを駆動する本体から分離させることが可能で、デバイスを配布することが可能になる。また、使用者は自由な場所で自由な姿勢で閲覧することができる。

10

また、直流成分除去用機能膜を設けたデバイスは電圧の対称性が一層改善され、高い電圧印加を行う必要がない。

また、本発明においては、上記のごとき光導電スイッチング素子と機能素子を一体化させたデバイスに、該デバイスを駆動する駆動機構を電氣的に接続させて、様々な機能を発揮する装置を作製することができる。このような装置において、機能素子として表示素子を用いる記録装置は、表示素子例えば液晶表示素子の反射率を高くすることができる。

さらに、本発明の記録装置および記録方法において、特定の電圧印加を行うことにより、光照射における表示性能を確保し、高い電圧印加や長時間のパルス印加および大光量の光照射を行うことなく、高機能で安価な記録装置および記録方法を達成することができる。

20

すなわち、本発明の記録装置・方法において、デバイスに印加する最終パルスを負極性パルスとすることにより、コレステリック液晶のように、表示をONにするためには電圧OFF時に急峻な電圧降下を必要とする表示素子においても、効率的に表示をON状態にすることができる。またデバイスに印加する第一パルスを正極性パルスとすることにより、モデュレーション効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光導電スイッチング素子の層構成を示す模式図である。

【図2】 参考例1の光導電スイッチング素子のセルに光照射・交流サイン波印加時の応答波形を示す図である。

【図3】 比較例1の光導電スイッチング素子のセルに光照射・交流サイン波印加時の応答波形を示す図である。

30

【図4】 本発明の光導電スイッチング素子のセルに非光照射・交流サイン波印加した場合の応答波形を示す図である。

【図5】 本発明の光導電スイッチング素子にコンデンサを接続し、光照射・交流サイン波印加時の応答波形を示す図である。

【図6】 本発明の光導電スイッチング素子（直流成分除去用機能膜を設けない）に光照射・交流サイン波を印加した場合の応答波形を示す図である。

【図7】 直流成分除去用機能膜を設けた本発明の光導電スイッチング素子を備えた光書き込み変調デバイスの一例を示す概略図である。

【図8】 本発明の光書き込み変調デバイスを備えた記録装置の一例を示す概略図である。

40

【図9】 光導電スイッチング素子と表示素子を接続した電氣的等価回路を示す図である。

【図10】 光導電スイッチング素子にパルス電圧を印加した場合の最後のパルスをオフにした後の電圧減衰を示す概念図であり、図10(A)は最終パルスが負極性パルス、図10(B)は最終パルスが正極性パルスの場合を示す。

【図11】 表示素子にかかる印加電圧に及ぼす時定数の影響を示す概念図である。

【図12】 本発明のデバイスに印加するパルスのパターンの一例を示す概念図である。

【図13】 参考例2の応答波形を示す図である。

【図14】 比較例2の応答波形を示す図である。

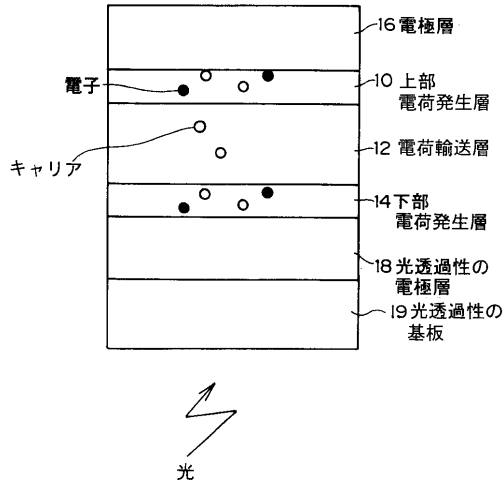
50

- 【図 1 5】 参考例 3 の応答波形を示す図である。
- 【図 1 6】 比較例 3 の応答波形を示す図である。
- 【図 1 7】 参考例 4 の応答波形を示す図である。
- 【図 1 8】 比較例 4 の応答波形を示す図である。
- 【図 1 9】 参考例 5 の光導電スイッチング素子のセルに光照射および非照射時、交流サイン波を印加した場合に現れる抵抗を示す図である。
- 【図 2 0】 実施例 1 における反射率を示す図である。
- 【図 2 1】 実施例 2 における反射率を示す図である。
- 【図 2 2】 実施例 3 における反射率を示す図である。
- 【図 2 3】 実施例 5 の記録装置を示す概略図である。 10
- 【図 2 4】 実施例 5 および比較例 6 における反射率を示す図である。
- 【図 2 5】 実施例 6 および比較例 7 における反射率を示す図である。
- 【図 2 6】 実施例 7 および比較例 8 における反射率を示す図である。
- 【図 2 7】 従来の有機光導電体を用いた電子写真用感光体の層構成を示す図である。
- 【図 2 8】 従来の有機光導電体を用いた太陽電池用の光半導体の層構成を示す図である。

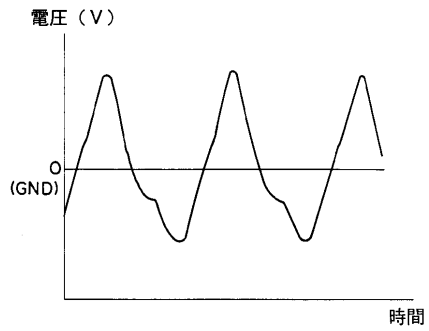
【符号の説明】

- 1 0 上部電荷発生層
- 1 2 電荷輸送層
- 1 4 下部電荷発生層 20
- 1 8 a、1 8 b、1 8 c 電極
- 1 9 透明基板
- 2 0 機能層（直流成分除去用機能膜）
- 2 2 液晶
- 2 4 スペーサー
- 2 6 表示素子
- 2 8 光入射側基板
- 3 0 表示側基板
- 3 2 光書き込み手段
- 3 4 コネクター 30
- 3 6 電圧印加手段
- 3 8 制御手段

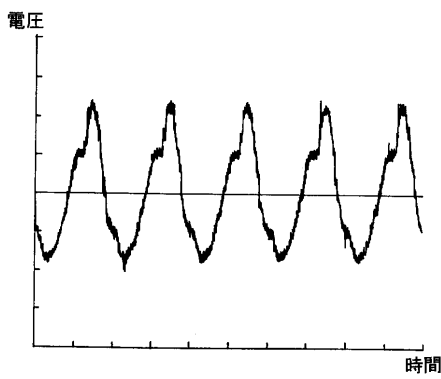
【 図 1 】



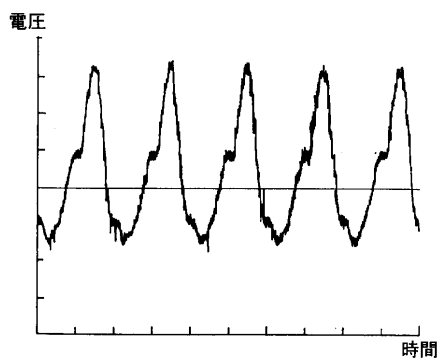
【 図 2 】



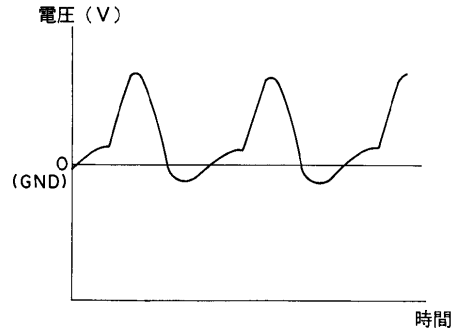
【 図 5 】



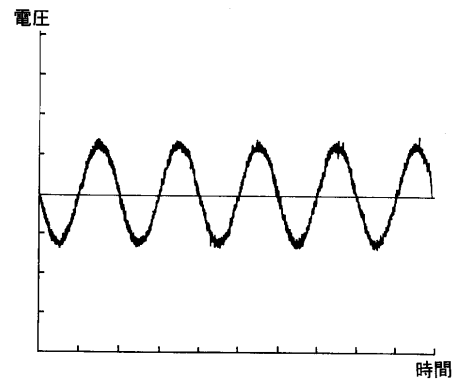
【 図 6 】



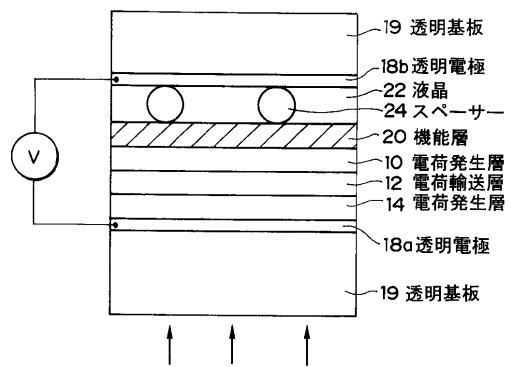
【 図 3 】



【 図 4 】

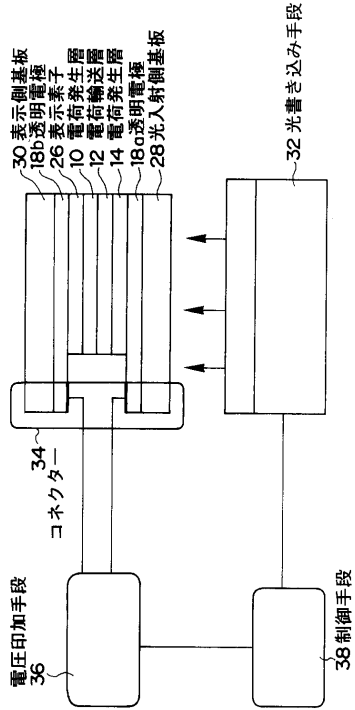


【 図 7 】

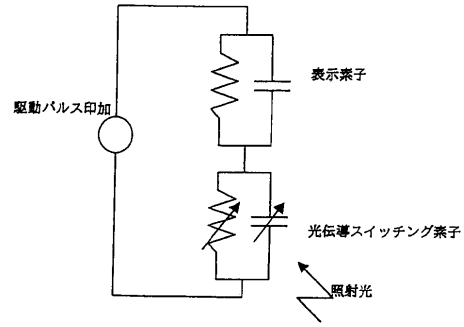




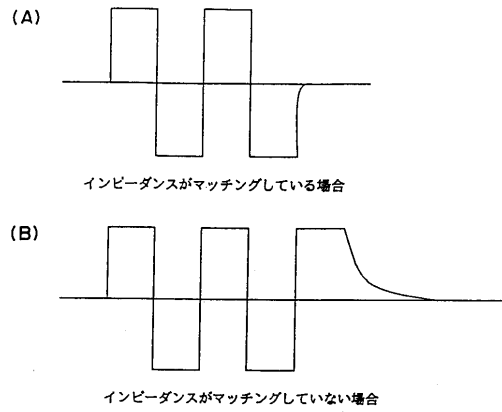
【 図 8 】



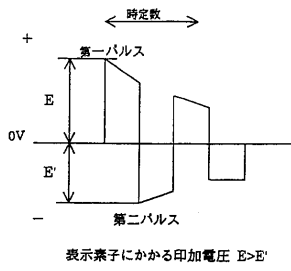
【 図 9 】



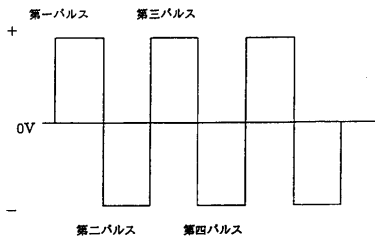
【 図 10 】



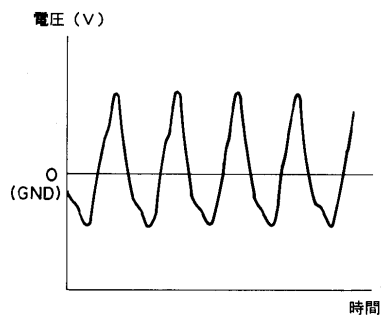
【 図 11 】



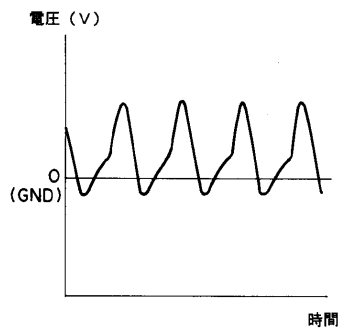
【 図 12 】



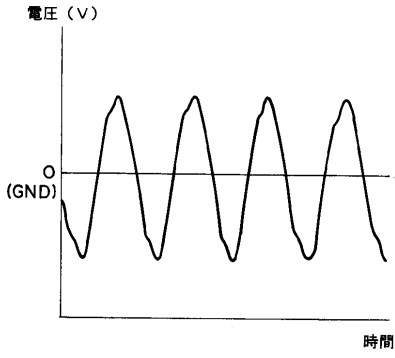
【 図 13 】



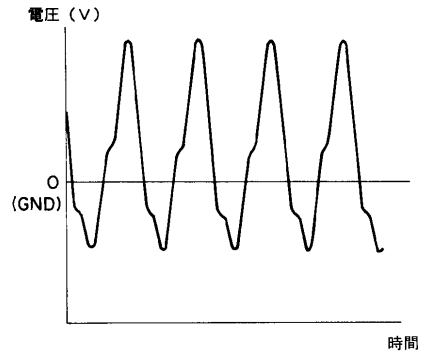
【 図 14 】



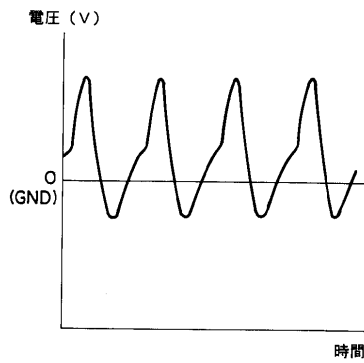
【 図 1 5 】



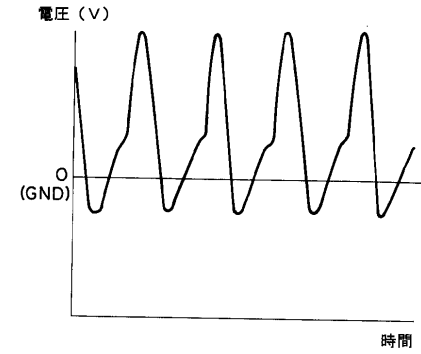
【 図 1 7 】



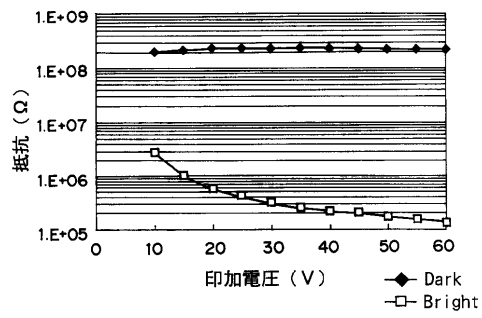
【 図 1 6 】



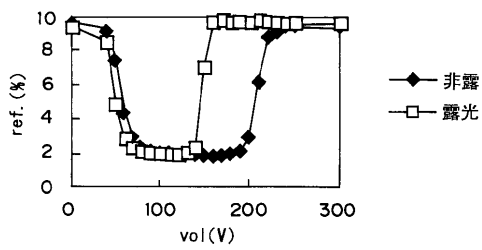
【 図 1 8 】



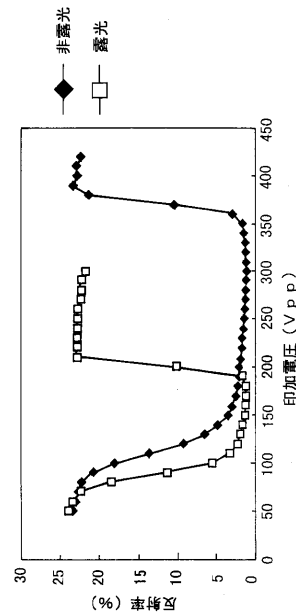
【 図 1 9 】



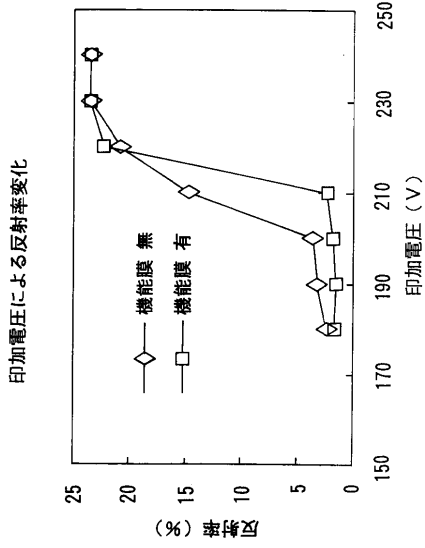
【 図 2 0 】



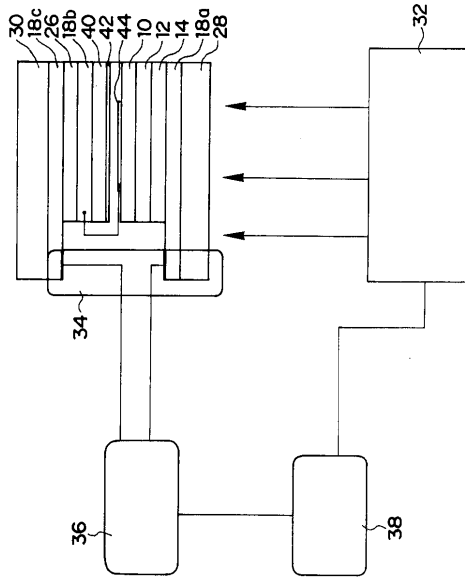
【 図 2 1 】



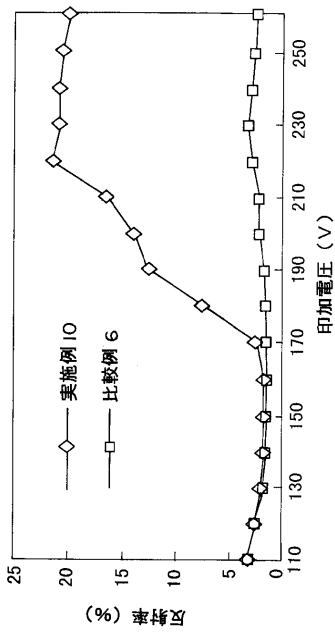
【図 2 2】



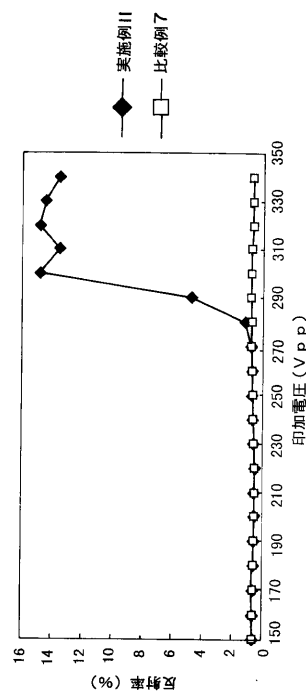
【図 2 3】



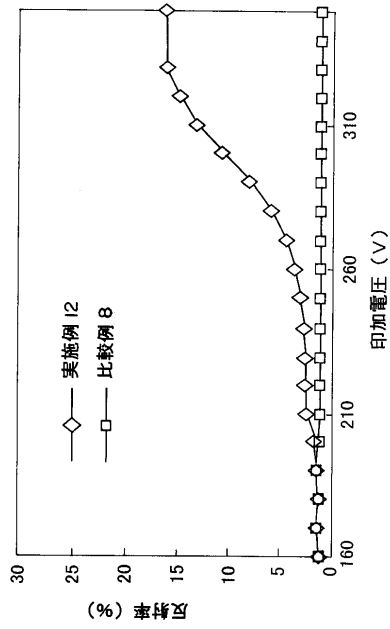
【図 2 4】



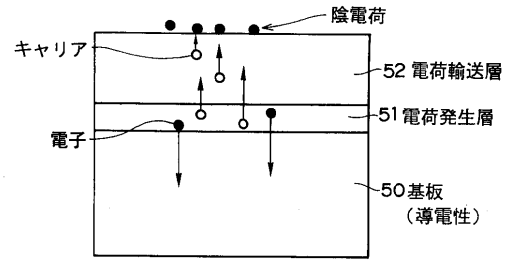
【図 2 5】



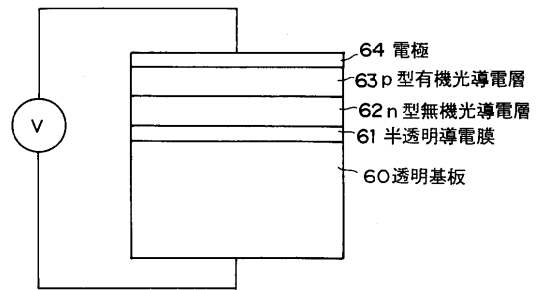
【 図 2 6 】



【 図 2 7 】



【 図 2 8 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 柿沼 武夫  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 小清水 実  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 原田 陽雄  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 有沢 宏  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内

審査官 右田 昌士

- (56)参考文献 特開平06-082814(JP,A)  
特開平04-175763(JP,A)  
特開平09-120045(JP,A)  
特開平09-189921(JP,A)  
特開平06-082766(JP,A)  
特開昭63-273869(JP,A)  
特開平01-503009(JP,A)  
特開平04-151624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/135  
G02F 1/141  
G02F 1/1343  
G02F 1/13  
G02F 1/01 @E  
G03G 5/00 - 5/16