



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105051597 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201580000423.6

(22)申请日 2015.01.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105051597 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(30)优先权数据
2014-041506 2014.03.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/050376 2015.01.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/133162 JA 2015.09.11

(73)专利权人 JSR株式会社
地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72)发明人 新木利治 木下芳德 工藤和生

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 杨文娟 臧建明

(51)Int.Cl.
G02F 1/17(2006.01)

(56)对比文件
CN 103282321 A, 2013.09.04, 说明书第58-65段及表2.

WO 2009/072871 A1, 2009.06.11, 全文.

US 2013/0033476 A1, 2013.02.07, 全文.

CN 103354914 A, 2013.10.16, 全文.

CN 103293661 A, 2013.09.11, 说明书第37-42段.

审查员 马桂英

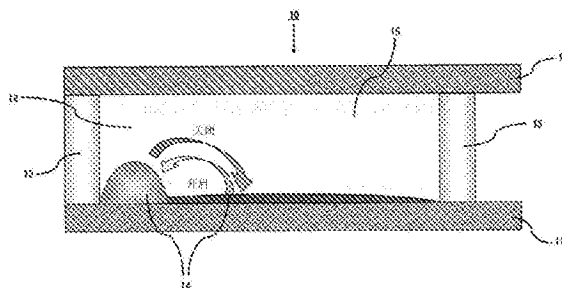
权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

显示元件、感光性组合物以及电润湿显示器

(57)摘要

本发明涉及一种显示元件、感光性组合物以及电润湿显示器,该显示元件包括:第1电极层堆、第2电极层堆、形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间的收纳空间、以及划分所述收纳空间的隔离壁,并且在所述收纳空间中至少包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,至少所述第1电极层堆或第2电极层堆的与所述收纳空间接触的面为疏水性,且所述隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ} \sim 85^{\circ}$ 的范围内。该显示元件可根据所施加的电压的有无而使无极性液体的存在状态平稳且长期稳定地变化。



1. 一种显示元件,其包括:第1电极层堆、第2电极层堆、形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间的收纳空间、以及划分所述收纳空间的隔离壁;并且
在所述收纳空间中至少包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,
至少所述第1电极层堆或所述第2电极层堆的与所述收纳空间接触的面为疏水性,且
所述隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内。
2. 根据权利要求1所述的显示元件,其中所述隔离壁的使用微小硬度计来测定的马氏硬度为 $110\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。
3. 根据权利要求1或2所述的显示元件,其中所述隔离壁是由感光性组合物所获得的膜。
4. 根据权利要求1或2所述的显示元件,其中所述隔离壁是由负型感光性组合物所获得的膜。
5. 根据权利要求4所述的显示元件,其中所述负型感光性组合物包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂。
6. 根据权利要求5所述的显示元件,所述交联剂为选自由含乙烯性不饱和基的化合物、含环氧基或氧杂环丁基的化合物以及含烷氧基烷基的化合物所组成的组群中的至少一种化合物。
7. 根据权利要求5所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物是具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的化合物。
8. 根据权利要求5所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物是选自由丙烯酸树脂、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚硅氧烷、聚烯烃、具有卡多骨架的树脂及酚醛清漆树脂所组成的组群中的至少一种聚合物。
9. 根据权利要求5所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物的重量平均分子量为 $1000\sim 100000$ 。
10. 一种感光性组合物,其用以形成隔离壁,所述隔离壁对第1电极层堆、第2电极层堆及收纳空间进行划分,所述收纳空间形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间且包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,并且所述隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内。
11. 根据权利要求10所述的感光性组合物,其为包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂的负型组合物。
12. 一种电润湿显示器,其包含根据权利要求1至9中任一项所述的显示元件。
13. 根据权利要求12所述的电润湿显示器,其包含彩色滤光片层。

显示元件、感光性组合物以及电润湿显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种显示元件、感光性组合物以及电润湿显示器。

背景技术

[0002] 电润湿现象为利用如下情况的现象：例如，通过对具有疏水性表面的电极上的非混合性的极性液体及无极性液体（通常被着色）施加电压，所述疏水性表面对极性液体（无极性液体）的接触角变化。

[0003] 利用该电润湿现象的元件显示出高的亮度及对比度比、大的视角以及快速的开关速度等，另外，利用该现象的显示元件由于不需要正面光或背光，故而消耗电力比较低。因此，该元件被用于多种光应用领域，例如：光纤用光开关、相机或者诱导装置用光快门或者过滤器、光学读取元件、光波导材料以及视频显示器像素（video display pixel）。

[0004] 例如，专利文献1～专利文献3中公开了利用如上所述的现象的显示元件。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本专利特开2013-542465号公报

[0008] 专利文献2：日本专利特开2013-92701号公报

[0009] 专利文献3：日本专利特表2013-501259号公报

发明内容

[0010] [发明所欲解决的问题]

[0011] 所述显示元件通过根据所施加的电压的有无，无极性液体的存在状态产生变化，从而显示出文字或图形等，因此期望因所施加的电压的有无所引起的该液体的存在状态的变化平稳地进行。

[0012] 另外，随着显示元件的长寿命化的要求，也要求该液体的存在状态的变化长期稳定地进行。

[0013] 然而，现有的显示元件中为了满足这些要求，仍然存在进一步改良的余地。

[0014] 本发明是鉴于所述要求而形成，问题在于提供一种能够根据所施加的电压的有无而使无极性液体的存在状态平稳且长期稳定地变化的显示元件。

[0015] [解决问题的技术手段]

[0016] 基于所述状况，本发明者等人为了解决所述问题而进行积极研究，结果发现，通过在如下的显示元件中，所述隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在既定的范围内，能够解决所述问题，从而完成本发明，所述显示元件包括：第1电极层堆；第2电极层堆；收纳空间，包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体，且形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间；以及隔离壁，划分所述收纳空间。

[0017] 本发明的构成例是如以下所述。

[0018] [1] 一种显示元件，其包括：第1电极层堆、第2电极层堆、形成于所述第1电极层堆

及所述第2电极层堆之间的收纳空间、以及划分所述收纳空间的隔离壁,并且

[0019] 在所述收纳空间中至少包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,

[0020] 至少所述第1电极层堆或第2电极层堆的与所述收纳空间接触的面为疏水性,且

[0021] 所述隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内。

[0022] [2]根据[1]所述的显示元件,其中所述隔离壁的使用微小硬度计来测定的马氏硬度(Martens hardness)为 $110\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0023] [3]根据[1]或[2]所述的显示元件,其中所述隔离壁是由感光性组合物所获得的膜。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的显示元件,其中所述隔离壁是由负型感光性组合物所获得的膜。

[0025] [5]根据[4]所述的显示元件,其中所述负型感光性组合物包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂。

[0026] [6]根据[5]所述的显示元件,其中所述交联剂是选自由含乙烯性不饱和基的化合物、含环氧基或氧杂环丁基的化合物以及含烷氧基烷基的化合物所组成的组群中的至少一种化合物。

[0027] [7]根据[5]或[6]所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物是具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的化合物。

[0028] [8]根据[5]~[7]中任一项所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物是选自由丙烯酸树脂、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚硅氧烷、聚烯烃、具有卡多(cardo)骨架的树脂以及酚醛清漆树脂所组成的组群中的至少一种聚合物。

[0029] [9]根据[5]~[8]中任一项所述的显示元件,其中所述碱可溶性聚合物的重量平均分子量为 $1000\sim 100000$ 。

[0030] [10]一种感光性组合物,其用以形成隔离壁,所述隔离壁对第1电极层堆、第2电极层堆及收纳空间进行划分,所述收纳空间形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间且包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,并且该隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内。

[0031] [11]根据[10]所述的感光性组合物,其为包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂的负型组合物。

[0032] [12]一种电润湿显示器,其包含根据[1]~[9]中任一项所述的显示元件。

[0033] [13]根据[12]所述的电润湿显示器,其包含彩色滤光片层。

[0034] [发明的效果]

[0035] 依据本发明,能够提供一种可根据所施加的电压的有无而使无极性液体的存在状态平稳且长期稳定地变化的显示元件。

附图说明

[0036] 图1是表示本发明的显示元件的一例的剖面概略图。

[0037] 图2是实施例中获得的隔离壁(格子状图案化涂膜)的概略平面图。

[0038] 附图标记说明:

[0039] 10:显示元件;

- [0040] 11:第1电极层堆;
- [0041] 12:第2电极层堆;
- [0042] 13:隔离壁;
- [0043] 14:无极性液体;
- [0044] 15:极性液体;
- [0045] 16:收纳空间(像素区域(图元));
- [0046] 20:形成于ITO层上的隔离壁;
- [0047] 21:隔离壁;
- [0048] 22:ITO层;
- [0049] 23:图元。

具体实施方式

[0050] 《显示元件》

[0051] 例如图1所表示,本发明的显示元件包括:第1电极层堆11、第2电极层堆12、形成于所述第1电极层堆11及所述第2电极层堆12之间的收纳空间16、以及划分所述收纳空间16的隔离壁13;并且

[0052] 在所述收纳空间16中至少包含彼此为非混合性的极性液体15及无极性液体14,

[0053] 至少所述第1电极层堆11或第2电极层堆12的与所述收纳空间16接触的面为疏水性,且

[0054] 所述隔离壁表面13的所述无极性液体14的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内。

[0055] 图1中,第1电极层堆11的与所述收纳空间16接触的面为疏水性。因此,显示元件10中,在未施加电压的情况(图1的“关闭(turn off)”)下,无极性液体(着色液体)14是以覆盖第1电极层堆11表面的方式平坦地存在。另一方面,在对该显示元件10施加电压的情况(图1的“开启(turn on)”)下,无极性液体14在隔离壁13附近成为大致半球状而存在。

[0056] 如上所述,本发明的显示元件根据所施加的电压的有无而使无极性液体的存在状态变化,通过使用经着色的无极性液体,例如可显示出着色状态及透明状态。

[0057] 本发明的显示元件可以是具有一个像素区域(图元)的元件,所述一个像素区域(图元)是将所述收纳空间以四个隔离壁等划分而成,但通常为具有将所述收纳空间以多个隔离壁划分而成的多个像素区域的元件,各像素区域是以在显示元件的显示面侧可进行全彩显示的方式分别形成。而且,对于每个像素区域,利用电润湿现象来使无极性液体的存在状态变化,借此变更显示面侧的显示色。

[0058] <隔离壁>

[0059] 所述隔离壁对形成于第1电极层堆及第2电极层堆之间的收纳空间进行划分。所述隔离壁通常只要是在连续存在的像素区域(图元)中,在邻接的像素区域之间发挥不阻碍无极性液体的往来的作用的壁,则并无特别限制。

[0060] 因此,所述隔离壁可如图1所示,与第1电极层堆11及第2电极层堆12的两者接触,但如图1所示,在无极性液体14存在于收纳空间16的第1电极层堆11侧的情况下,也可以仅存在于第1电极层堆11侧而不与第2电极层堆12接触。在后者的情况下,所述隔离壁可与第1电极层堆11接触,也可以在与第1电极层堆11之间空出微小的间隙而存在。

[0061] 此外,在所述隔离壁与第1电极层堆或第2电极层堆接触的情况下,可与第1电极层堆或第2电极层堆一体化,也可以粘接于第1电极层堆或第2电极层堆上。

[0062] 所述隔离壁表面的无极性液体的静态接触角只要满足 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$,则并无特别限制,优选为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,特别优选为 $25^{\circ}\sim 75^{\circ}$ 。具体而言,该接触角可利用下述实施例中记载的方法来测定。

[0063] 若隔离壁表面的无极性液体的静态接触角在所述范围内,则可根据对显示元件施加的电压的有无,而使无极性液体的存在状态平稳且长期稳定地变化。

[0064] 认为其原因在于:例如,通过隔离壁表面与无极性液体的亲和性处于特定的关系,则当施加电压时,无极性液体并不牢固地附着于该隔离壁上,当结束电压的施加时,无极性液体平稳地转移至具有疏水性表面的电极层堆表面,且在该转移时,难以产生因成为在隔离壁上附着有无极性液体的状态而引起的着色状态的颜色欠缺等。

[0065] 此外,对本发明的显示元件施加的电压只要是可使无极性液体的存在状态变化的程度的电压,则并无特别限制。

[0066] 所述隔离壁的使用微小硬度计来测定的马氏硬度优选为 $110\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,更优选为 $130\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,特别优选为 $140\text{N}/\text{mm}^2\sim 300\text{N}/\text{mm}^2$ 。

[0067] 具体而言,该马氏硬度可利用下述实施例中记载的方法来测定。

[0068] 若隔离壁的马氏硬度在所述范围内,则能够充分防止无极性液体在像素区域间的往来,另外,能够获得耐久性优异的显示元件。

[0069] 具有这种马氏硬度的隔离壁可通过适当调整下述交联剂的种类或量,或在下述表面处理步骤中对被覆膜的表面的膜的硬度进行调整而获得。具体而言,若添加二季戊四醇六丙烯酸酯等官能基数多的交联剂,则马氏硬度提高,若添加1,9-壬烷二丙烯酸酯等官能基数少的交联剂,则存在马氏硬度下降的倾向。另外,通过增加交联剂的使用量,可提高马氏硬度。

[0070] 所述隔离壁的高度(第1电极层堆与第2电极层堆的间隔方向的长度,图1的上下方向的长度)只要是能够发挥阻碍无极性液体在各像素区域间的往来的作用的长度,则并无特别限制。

[0071] 另外,所述隔离壁的厚度(和第1电极层堆与第2电极层堆的间隔方向大致垂直的方向的长度,图1的左右方向的长度)也只要是能够发挥阻碍无极性液体在各像素区域间的往来的作用的长度,则并无特别限制,就隔离壁's强度等方面而言,所述隔离壁的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。

[0072] 所述隔离壁可以是一层的膜,也可以是包括黑色矩阵(black matrix, BM)层、增强层或者表面被覆层等的积层体。另外,所述隔离壁可以是未开孔的膜,也可以是开有格子状或狭缝状的孔的膜。

[0073] [感光性组合物]

[0074] 就能够容易制成具有将收纳空间以多个隔离壁划分而成的多个像素区域的显示元件等方面而言,所述隔离壁优选为由感光性组合物所获得的膜。

[0075] 这种感光性组合物可以是正型感光性组合物,也可以是负型感光性组合物,能够容易制成具有将收纳空间以多个隔离壁划分而成的多个像素区域的显示元件,就获得历经长期而难以产生显示性下降的显示元件等方面而言,优选为负型感光性组合物。

[0076] 所述感光性组合物并无特别限制,就获得历经长期而性质的变化小的隔离壁等方面而言,优选为包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂的组合物,这种组合物例如可列举日本专利特开2006-154434号公报或日本专利特开2007-293306号公报中记载的组合物。

[0077] 感光性组合物能够容易形成隔离壁,所述隔离壁对第1电极层堆、第2电极层堆、以及收纳空间进行划分,所述收纳空间形成于所述第1电极层堆及所述第2电极层堆之间且包含彼此为非混合性的极性液体及无极性液体,并且该隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角在 $15^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 的范围内,优选为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,特别优选为 $25^{\circ}\sim 75^{\circ}$,因此,该感光性组合物适合用作这种隔离壁形成用组合物。这种感光性组合物优选为包含碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂的负型组合物。

[0078] <碱可溶性聚合物>

[0079] 所述碱可溶性聚合物并无特别限制。本发明中所谓碱可溶性是指可溶于碱溶液,例如2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液中。

[0080] 所述碱可溶性聚合物可单独使用一种,也可以使用2种以上,例如碱可溶性聚合物及非碱可溶性聚合物、2种以上的碱可溶性聚合物等聚合物的掺合物。

[0081] 作为所述碱可溶性聚合物,就在碱溶液、特别是2.38质量%的氢氧化四甲基铵水溶液中的溶解性等方面而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的化合物。

[0082] 这种碱可溶性聚合物优选为丙烯酸树脂、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚硅氧烷、聚烯烃、具有卡多骨架的树脂、以及酚醛清漆树脂。

[0083] 就所得的感光性组合物的显影性等方面而言,所述碱可溶性聚合物的利用凝胶渗透管柱色谱法来测定的重量平均分子量,具体而言是利用下述实施例中记载的方法来测定的重量平均分子量优选为1000~100000,更优选为1500~50000。

[0084] 就所得的感光性组合物的显影性等方面而言,相对于所述感光性组合物100质量%,碱可溶性聚合物的含量优选为5质量%~60质量%,更优选为10质量%~50质量%。

[0085] • 丙烯酸树脂

[0086] 丙烯酸树脂并无特别限制,就碱可溶性的观点而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的丙烯酸树脂,就所得的感光性组合物的显影性等方面而言,优选为使用下述化合物(a)及下述化合物(b)作为单体而获得的共聚物(其中,该单体中包含丙烯酸化合物)。

[0087] 化合物(a):具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的化合物

[0088] 化合物(b):化合物(a)以外的化合物

[0089] 所述化合物(a)中的具有羧基的化合物并无特别限制,例如可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等单羧酸;顺丁烯二酸、反丁烯二酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等二羧酸;2-顺丁烯二酰基氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-丁二酰基氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-六氢邻苯二甲酰基氧基乙基甲基丙烯酸酯等具有羧基及酯键的甲基丙烯酸衍生物。这些化合物可单独使用一种,也可以使用两种以上。这些化合物中,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、2-六氢邻苯二甲酰基氧基乙基甲基丙烯酸酯。

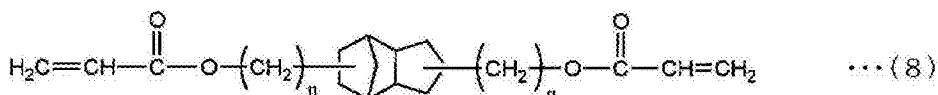
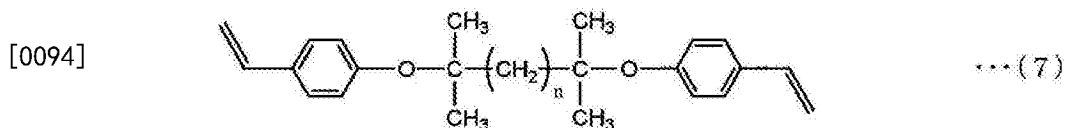
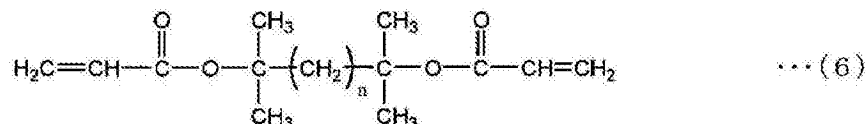
[0090] 所述化合物(a)中的具有酚性羟基的化合物并无特别限制,例如可列举:3-羟基苯

乙烯、4-羟基苯乙烯、乙烯基-4-羟基苯甲酸酯、3-异丙烯基苯酚、4-异丙烯基苯酚等具有酚性羟基的乙烯基系单体。这些化合物可单独使用一种，也可以使用两种以上。这些化合物中优选为4-异丙烯基苯酚。

[0091] 所述化合物(a)中的具有硅烷醇基的化合物并无特别限制，例如可列举：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二丙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二丙氧基硅烷等含烷氧基硅烷基的乙烯基系单体的水解物。这些化合物可单独使用一种，也可以使用两种以上。

[0092] 所述化合物(b)例如可列举：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基酯；(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯等含卤素原子的(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳基酯；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含杂环基的(甲基)丙烯酸酯；顺丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸二乙酯等二羧酸二酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等含乙烯基的芳香族化合物类；1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-二甲基丁二烯等共轭二烯烃类；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基的聚合性化合物；氯乙烯、偏二氯乙烯等含氯的聚合性化合物；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺键的聚合性化合物；N-苯基顺丁烯二酰亚胺等含酰亚胺基的聚合性化合物；乙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯类；以及下述式(6)~式(8)所表示的化合物。

[0093] [化1]



[0095] [式(6)~式(8)中,n独立地表示1以上、6以下的自然数]

[0096] 这些化合物中,优选为:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯,苯乙烯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、所述式(6)及式(7)所表示的化合物。

[0097] 所述化合物(b)可单独使用一种,也可以使用两种以上。

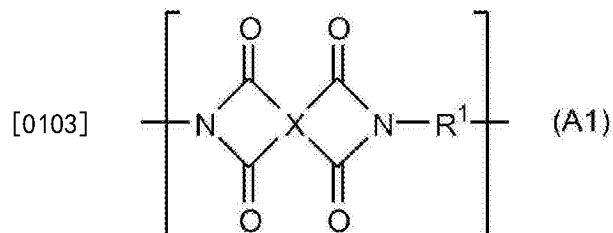
[0098] 相对于所述化合物 (a) 及化合物 (b) 的合计量100质量%,所述化合物 (b) 的使用量优选为5质量%~95质量%,更优选为10质量%~90质量%。

[0099] 所述丙烯酸树脂例如可通过使用现有公知的自由基引发剂,使所述化合物 (a) 及化合物 (b) 在现有公知的有机溶媒中进行聚合而获得。

[0100] • 聚酰亚胺

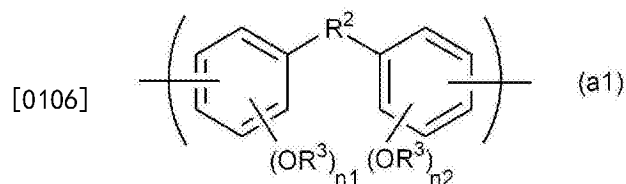
[0101] 聚酰亚胺并无特别限制,就碱可溶性的观点而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的聚酰亚胺,优选为具有该官能基且具有下述式 (A1) 所表示的结构单元的聚合物。

[0102] [化2]



[0104] 式 (A1) 中, R^1 为具有羟基的二价基, X 为四价有机基。 R^1 例如可列举下述式 (a1) 所表示的二价基。

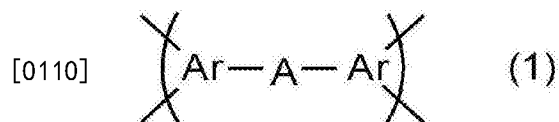
[0105] [化3]



[0107] 式 (a1) 中, R^2 为单键、氧原子、硫原子、磺酰基、羰基、亚甲基、二甲基亚甲基或双(三氟甲基)亚甲基; R^3 独立为氢原子、甲酰基、酰基或者烷基。其中, R^3 的至少一个为氢原子。 n_1 及 n_2 分别独立地为0~2的整数。其中, n_1 及 n_2 的至少一者为1或2。在 n_1 与 n_2 的合计为2以上的情况下,多个 R^3 可相同,也可以不同。

[0108] X 所表示的四价有机基例如可列举:四价脂肪族烃基、四价芳香族烃基、下述式 (1) 所表示的基团。 X 优选为源自四羧酸二酐的四价有机基,更优选为下述式 (1) 所表示的基团。

[0109] [化4]



[0111] 式 (1) 中, Ar 独立地为3价芳香族烃基, A 为直接键结或者二价基。所述二价基例如可列举:氧原子、硫原子、磺酰基、羰基、亚甲基、二甲基亚甲基、双(三氟甲基)亚甲基。

[0112] 所述聚酰亚胺可通过使用现有公知的方法,例如使用二胺及酸酐等,利用现有公知的方法进行酰亚胺化而获得。

[0113] 具有所述式 (A1) 所表示的结构单元的聚合物可以是式 (A1) 中的 X 或 R^1 具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基,也可以是通过使用具有该官能基的化合物作为该聚合物的合成原料,进行部分酰亚胺化而获得的具有该官能基的聚

合物。

[0114] 所述聚酰亚胺的酰亚胺化率优选为1%以上,更优选为3%以上,尤其优选为5%以上。酰亚胺化率的上限值可为100%,优选为50%,更优选为30%。若酰亚胺化率在所述范围内,则就获得耐热性及碱可溶性优异的聚合物等方面而言优选。

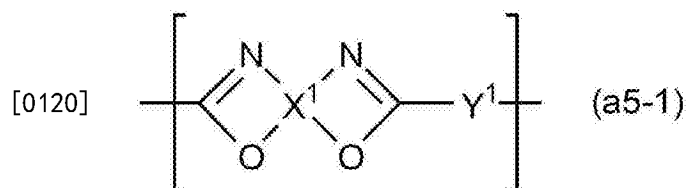
[0115] 酰亚胺化率例如能够以如下方式来测定。

[0116] 首先,测定聚酰亚胺的红外吸收光谱,确认由聚酰亚胺引起的酰亚胺结构的吸收峰值(1780 cm^{-1} 附近,1377 cm^{-1} 附近)的存在。继而,对于该聚酰亚胺,在350 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理后,再次测定红外吸收光谱。对热处理前与热处理后的1377 cm^{-1} 附近的峰值强度进行比较。将热处理后的聚酰亚胺的酰亚胺化率设为100%,求出热处理前的聚酰亚胺的酰亚胺化率 = {热处理前的1377 cm^{-1} 附近的峰值强度/热处理后的1377 cm^{-1} 附近的峰值强度} \times 100 (%)。红外吸收光谱的测定中例如使用“尼科莱(NICOLET) 6700FT-IR”(热电子(Thermo Electron)公司制造)。

[0117] • 聚苯并噁唑

[0118] 聚苯并噁唑并无特别限制,就碱可溶性的观点而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的聚苯并噁唑,优选为具有该官能基且具有下述式(a5-1)所表示的结构单元的聚合物。

[0119] [化5]



[0121] 式(a5-1)中, X^1 为具有芳香族环的四价有机基, Y^1 为二价有机基。

[0122] 式(a5-1)中, X^1 中的芳香族环可为经取代或未经取代的任一种环。取代基例如可列举-OH、-COOH、烷基、烷氧基、脂环式烃基。键结于 X^1 上的N与O例如键结于 X^1 中的芳香族环上的相邻碳原子上,形成苯并噁唑环。在 X^1 中包含两个以上的芳香族环的情况下,多个芳香族环可形成连结多环系及缩合多环系的任一种结构。

[0123] X^1 的总碳数优选为6~24,更优选为6~20,尤其优选为6~18。

[0124] 式(a5-1)中, Y^1 优选为包含至少一个选自脂环式环及芳香族环中的环的二价基,更优选为具有一个~四个芳香族环的基团,特别优选为具有两个芳香族环的基团。

[0125] 此外, Y^1 中所含的脂环式环及芳香族环可为经取代或未经取代的任一种环。取代基例如可列举-OH、-COOH、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、脂环式烃基。在 Y^1 上包含两个以上的所述环的情况下,多个所述环可形成连结多环系及缩合多环系的任一种结构。

[0126] Y^1 的总碳数优选为4~24,更优选为4~15,尤其优选为6~12。

[0127] 所述聚苯并噁唑可通过现有公知的方法,例如使选自二羧酸、其二酯体及其二卤化物体的至少一种、与具有两个羟基的二胺进行聚合而获得。

[0128] 具有所述式(a5-1)所表示的结构单元的聚合物可以是式(a5-1)中的 X^1 或 Y^1 具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基,也可以是使用具有该官能基的化合物作为该聚合物的合成原料,进行部分环化而获得的具有该官能基的聚合物。

[0129] 所述聚苯并噁唑的环化率优选为1%以上,更优选为3%以上,尤其优选为5%以上。环化率的上限值可为100%,优选为50%,更优选为30%。若环化率在所述范围内,则就获得耐热性及碱可溶性优异的聚合物等方面而言优选。

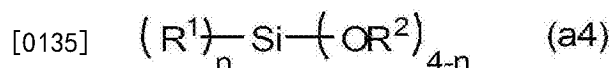
[0130] 环化率例如能够以如下方式来测定。

[0131] 首先,测定聚苯并噁唑的红外吸收光谱,确认苯并噁唑环的吸收峰值(1557 cm^{-1} 附近、1574 cm^{-1})的存在。继而,对于该聚苯并噁唑,在350 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理后,再次测定红外吸收光谱。对热处理前与热处理后的1554 cm^{-1} 附近的峰值强度进行比较。将热处理后的聚苯并噁唑的环化率设为100%,求出热处理前的聚苯并噁唑的环化率={热处理前的1554 cm^{-1} 附近的峰值强度/热处理后的1554 cm^{-1} 附近的峰值强度} $\times 100$ (%)。红外吸收光谱的测定中例如使用“尼科莱(NICOLET)6700FT-IR”(热电子(Thermo Electron)公司制造)。

[0132] • 聚硅氧烷

[0133] 聚硅氧烷并无特别限制,就碱可溶性的观点而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的聚硅氧烷,优选为具有该官能基且使下述式(a4)所表示的有机硅烷进行水解及部分缩合而获得的聚硅氧烷。

[0134] [化6]



[0136] 式(a4)中, R^1 为氢原子、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数6~15的含芳基的基团、碳数2~15的含环氧环的基团、或者将所述烷基中所含的1个或2个以上的氢原子取代为取代基而成的基团(取代体),在存在多个 R^1 的情况下,分别可相同,也可以不同; R^2 为氢原子、碳数1~6的烷基、碳数1~6的酰基或者碳数6~15的芳基,在存在多个 R^2 的情况下,分别可相同,也可以不同; n 为0~3的整数。

[0137] 所述取代基例如可列举选自卤素原子、氨基、羟基、巯基、异氰酸酯基、(甲基)丙烯酸酯基氧基中的至少一种。

[0138] 就使隔离壁的抗龟裂性与硬度并存的方面而言,聚硅氧烷中所含的苯基的含量相对于Si原子100摩尔,优选为20摩尔~70摩尔,尤其优选为30摩尔~55摩尔。具体而言,该苯基的含量可利用下述实施例中记载的方法来测定。

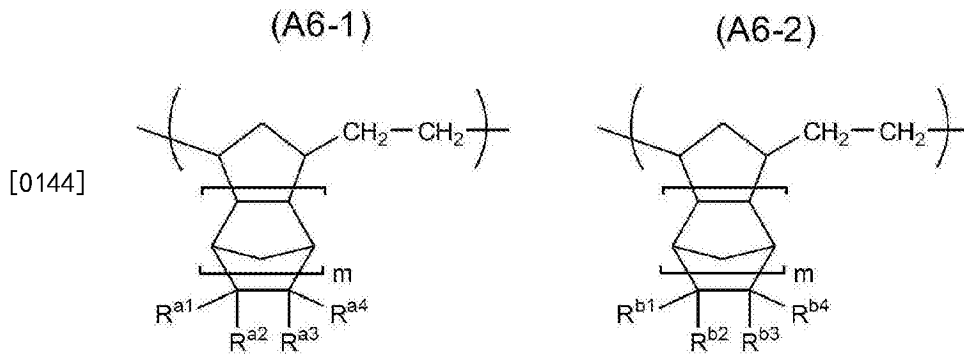
[0139] • 聚烯烃

[0140] 聚烯烃并无特别限制,就碱可溶性的观点而言,优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基的聚烯烃,优选为具有质子性极性基的环状烯烃聚合物。所谓质子性极性基是指在属于元素周期表第15族或第16族的原子上直接键结有氢原子的原子团。属于元素周期表第15族或第16族的原子优选为氧原子、氮原子或硫原子,特别优选为氧原子。

[0141] 所谓环状烯烃聚合物是具有脂环、芳香环等环状结构及碳-碳双键的环状烯烃的均聚物或者共聚物。环状烯烃聚合物可具有由环状烯烃以外的单量体所衍生的结构单元。

[0142] 就碱可溶性的观点而言,具有质子性极性基的环状烯烃聚合物优选为具有选自由羧基、酚性羟基及硅烷醇基所组成的组群中的至少一种官能基,例如具有下述式(A6-1)所表示的结构单元的聚合物,特别是具有式(A6-1)所表示的结构单元及式(A6-2)所表示的结构单元的聚合物。

[0143] [化7]



[0145] 式(A6-1)中, $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分别独立地为氢原子或者 $-X_n-R^{a5}$ (X 为二价有机基, n 为0或1, R^{a5} 为烷基、芳香族基或者所述质子性极性基,烷基及芳香族基分别可具有取代基)。 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 中至少一个是 R^{a5} 为质子性极性基的 $-X_n-R^{a5}$ 基。 m 为0~2的整数,优选为0或1。

[0146] X 中的二价有机基例如可列举:亚甲基、亚乙基等碳数1~18的亚烷基、亚苯基等碳数6~24的亚芳基。

[0147] R^{a5} 中的烷基例如为直链状或分支状的碳数1~18的烷基,芳香族基例如为碳数6~24的芳香族基。

[0148] 式(A6-2)中, R^{b1} 为质子性极性基以外的极性基,优选为:乙酰氧基等碳数2~12的酰基氧基,甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2,2,2-三氟乙氧基羰基等碳数2~12的烷氧基羰基,苯氧基羰基等碳数7~24的芳氧基羰基,氰基,或者氯原子等卤素原子。

[0149] R^{b2} 为氢原子、甲基等碳数1~18的烷基。

[0150] R^{b3} 及 R^{b4} 为氢原子。

[0151] 此外, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 也可通过任意的组合,与它们所键结的两个碳原子一起形成包含氧原子或氮原子作为环构成原子的3员~5员的杂环结构。

[0152] m 为0~2的整数,优选为0或1。

[0153] 所述聚烯烃可通过现有公知的方法,例如使衍生出所述式(A6-1)所表示的结构单元的单体进行聚合而获得。进而,也可以将通过聚合而获得的聚合物进行氢化。

[0154] • 具有卡多骨架的树脂

[0155] 具有卡多骨架的树脂并无特别限制。所谓卡多骨架是指在构成环状结构的环碳原子上键结有两个环状结构的骨架结构,例如可列举在茛环的9位的碳原子上键结有两个芳香环(例:苯环)的结构。

[0156] 就碱可溶性的观点而言,具有卡多骨架的树脂优选为使用具有选自羧基、酚性羟基及硅烷醇基中的至少一种基团的树脂。

[0157] 在构成环状结构的环碳原子上键结有两个环状结构的骨架结构的具体例可列举:9,9-双(苯基)茛骨架、9,9-双(羟基苯基)茛骨架、9,9-双(氰基苯基或氨基烷基苯基)茛骨架、具有环氧基的9,9-双(苯基)茛骨架、具有(甲基)丙烯酸基的9,9-双(苯基)茛骨架。

[0158] 具有卡多骨架的树脂可利用现有公知的方法,例如将具有卡多骨架的单量体进行聚合而获得。

[0159] 具有卡多骨架的树脂也可以使用市售品。例如可列举:大阪燃气化学(股)制造的

奥古索尔 (Ogso1) CR-TR1、奥古索尔 (Ogso1) CR-TR2、奥古索尔 (Ogso1) CR-TR3、奥古索尔 (Ogso1) CR-TR4、奥古索尔 (Ogso1) CR-TR5、奥古索尔 (Ogso1) CR-TR6等具有卡多骨架的聚酯化合物。

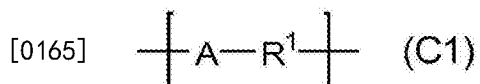
[0160] • 酚醛清漆树脂

[0161] 酚醛清漆树脂并无特别限制。酚醛清漆树脂可列举使酚化合物与醛化合物进行反应而获得的例如具有苯酚酚醛清漆结构或甲酚酚醛清漆结构的树脂。

[0162] 酚醛清漆树脂优选为可溶于2.38重量%的氢氧化四甲基铵中的树脂。

[0163] 酚醛清漆树脂例如可列举具有下述式 (C1) 所表示的结构单元的酚醛清漆树脂。

[0164] [化8]



[0166] 式 (C1) 中, A 为具有酚性羟基的二价芳香族基, R^1 为亚甲基、碳数 2~30 的亚烷基、碳数 4~30 的二价脂环式烃基、碳数 7~30 的亚芳烷基或者 $-\text{R}^2-\text{Ar}-\text{R}^2-$ 所表示的基团 (Ar 为二价芳香族基, R^2 分别独立地为亚甲基或者碳数 2~20 的亚烷基)。另外, 所述亚甲基所具有的一个氢原子可经环戊二烯基、芳香族环、包含芳香族环的基团、或者具有氮原子、硫原子、氧原子等的杂环所取代。

[0167] R^1 中, $-\text{R}^2-\text{Ar}-\text{R}^2-$ 所表示的基团例如可列举 $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ 所表示的基团 (Ph 为亚苯基)。

[0168] A 中具有酚性羟基的二价芳香族基例如可列举具有酚性羟基的苯环、具有酚性羟基的缩合多环式芳香族基。具有酚性羟基的缩合多环式芳香族基例如为将缩合多环式芳香族烃基中所含的键结于芳香环碳上的氢原子的一部分或者全部取代为羟基的基团。缩合多环式芳香族烃基例如可列举萘环、蒽环、菲环。

[0169] 酚醛清漆树脂可使用现有公知的方法, 例如使用苯酚、甲醛、以及酸催化剂或碱催化剂而获得。另外, 酚醛清漆树脂可利用日本专利第 2823057 号、日本专利第 3729554 号、日本专利第 3794598 号、日本专利第 3992181 号等中记载的制造方法来获得。

[0170] 酚醛清漆树脂也可以使用市售品。例如可列举: 日本化药 (股) 制造的卡亚拉德 (KAYARAD) CCR-1291H、CCR-1235, 迪爱生 (DIC) (股) 制造的 PR-40、PR-45、PR-80、PR-85 等。

[0171] <交联剂>

[0172] 所述交联剂只要是具有交联性官能基, 可与所述碱可溶性聚合物进行反应而形成交联结构的化合物, 则并无特别限制。

[0173] 所述交联性官能基例如可列举: 氧杂环丁基; 缩水甘油醚基、缩水甘油酯基、缩水甘油基氨基等具有环氧基的基团; 甲氧基甲基、乙氧基甲基等烷氧基烷基; 苄基氧基甲基; 乙酰氧基甲基; 苯甲酰氧基甲基; 甲酰基; 乙酰基; 二甲基氨基甲基; 二乙基氨基甲基; 二羟甲基氨基甲基; 二羟乙基氨基甲基; 吗啉基甲基; 乙烯基、亚乙烯基、(甲基) 丙烯酰基等乙烯性不饱和基。这些基团中, 就获得表面硬度优异、历经长期而性质的变化小的隔离壁等方面而言, 优选为乙烯性不饱和基、环氧基、氧杂环丁基或者烷氧基烷基。

[0174] 所述含乙烯性不饱和基的化合物可列举在分子中具有至少两个乙烯性不饱和基的化合物, 优选为可列举具有两个以上的 (甲基) 丙烯酰基的化合物。

[0175] 具体而言可列举: 三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧烷二(甲基)丙烯酸酯、在双酚A的二缩水甘油醚中加成有(甲基)丙烯酸的(甲基)丙烯酸酯、双酚A二(甲基)丙烯酰基氧基乙醚、双酚A二(甲基)丙烯酰基氧基乙基氧基乙醚、双酚A二(甲基)丙烯酰基氧基甲基乙醚、双酚F环氧烷二(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯加成二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0176] 含环氧基或氧杂环丁基的化合物只要是在分子内含有环氧基或者氧杂环丁基即可,并无特别限定,例如可列举:KBM303、KBM403(均由信越化学(股)制造),爱坡莱特(Epolite)M-1230、爱坡莱特(Epolite)EHDG-L(均由共荣社化学(股)制造),PP-101(东都化成(股)制造),NK低聚(NK Oligo)EA-1010/ECA(新中村化学工业(股)制造)。

[0177] 具有两个环氧基或氧杂环丁基的化合物例如可列举:爱坡莱特(Epolite)40E、爱坡莱特(Epolite)100E、爱坡莱特(Epolite)200E、爱坡莱特(Epolite)400E、爱坡莱特(Epolite)70P、爱坡莱特(Epolite)200P、爱坡莱特(Epolite)400P、爱坡莱特(Epolite)1500NP、爱坡莱特(Epolite)80MF、爱坡莱特(Epolite)4000、爱坡莱特(Epolite)3002(均由共荣社化学(股)制造),NC6000(日本化药(股)制造),丹纳考尔(Denacol)EX-212L、丹纳考尔(Denacol)EX-214L、丹纳考尔(Denacol)EX-216L、丹纳考尔(Denacol)EX-850L(均由长濑化成(Nagase ChemteX)(股)制造),赛罗西德(Celloxide)2021P(大赛璐(Daicel)化学工业(股)制造),GAN、GOT(均由日本化药(股)制造),jER828、jER1002、jER1750、jER1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(均由三菱化学(股)制造),BPFPG、BPEFG、奥古索尔(Ogso1)PG100(均由大阪燃气化学(股)制造),爱匹克隆(Epiclon)EXA-9583、HP4032(均由迪爱生(DIC)(股)制造),EP-4088S、EP-4085S、EP-4080S(均由艾迪科(Adeka)(股)制造)。

[0178] 具有三个环氧基或氧杂环丁基的化合物例如可列举:VG3101(三井化学(股)制造),特皮克(Tepic)S、特皮克(Tepic)G、特皮克(Tepic)P(日产化学工业(股)制造),丹纳考尔(Denacol)EX-321L(长濑化成(Nagase ChemteX)(股)制造)。

[0179] 具有四个以上的环氧基或氧杂环丁基的化合物例如可列举:艾伯特(Epothto)YH-434L(东都化成(股)制造),EPPN502H、NC3000、NC6000(均由日本化药(股)制造)或者爱匹克隆(Epiclon)N695、HP7200(均由迪爱生(DIC)(股)制造)。

[0180] 含氧杂环丁基的化合物例如可列举:4,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]联苯、

3,7-双(3-氧杂环丁基)-5-氧杂壬烷、3,3'-[1,3-(2-亚甲基)丙二基双(氧基亚甲基)]双(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基甲基]丙烷、乙二醇双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、二环戊烯基双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、三乙二醇双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、四乙二醇双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、三环癸二基二亚甲基双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、三羟甲基丙烷三[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]丁烷、1,6-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]己烷、季戊四醇三[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、季戊四醇四[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、聚乙二醇双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、二季戊四醇六[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、二季戊四醇五[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚、二季戊四醇四[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]醚。

[0181] 含烷氧基烷基的化合物只要在分子内含有烷氧基烷基即可,并无特别限定,例如可列举:含烷氧基烷基的三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基的苯并胍胺化合物、含烷氧基烷基的脲化合物、含烷氧基烷基的酚化合物。

[0182] 所述交联剂可单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0183] 就获得感光性优异的组合物,另外,获得历经长期而性质的变化小的隔离壁等方面而言,相对于所述感光性组合物100质量%,交联剂的含量优选为5质量%~80质量%,更优选为10质量%~70质量%,尤其优选为15质量%~60质量%。

[0184] <光引发剂>

[0185] 所述光引发剂只要是通过照射放射线等光而引发聚合的化合物,则并无特别限制,可使用现有公知的化合物。

[0186] 这种化合物可列举:2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二甲基苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-甲基苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-二苯基-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑、二乙氧基苯乙酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-甲基苯基]甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、安息香、二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1、乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(0-乙酰基肟)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基萘基)-1,3,5-三嗪等。

[0187] 所述光引发剂可单独使用一种,或者使用两种以上。

[0188] 就获得感光性优异的组合物等方面而言,相对于所述感光性组合物100质量%,光引发剂的含量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~10质量%。通过将光引发剂的含量设为所述范围,存在可在不损及感度的情况下,提高由感光性组合物所形成的隔离壁的显影性的倾向。

[0189] 所述感光性组合物中,进而可在不损及本发明效果的范围内,调配有机溶剂、抗氧化剂、热聚合抑制剂、表面活性剂、粘接助剂、溶解性调整剂、粘度调整剂、无机填料等填充

材、着色剂等其他添加剂。

[0190] 所述有机溶剂可列举：日本专利特开2006-201670号公报、日本专利特开2012-256023号公报以及日本专利特开2014-013413号公报等中记载的有机溶剂。

[0191] 所述抗氧化剂可列举：日本专利特开2010-117614号公报、日本专利特开2010-184961号公报以及日本专利特开2013-241554号公报等中记载的抗氧化剂。

[0192] 所述表面活性剂可列举：日本专利特开2010-250109号公报、日本专利特开2014-089970号公报以及日本专利特开2014-048428号公报等中记载的表面活性剂。

[0193] 所述粘接助剂可列举：日本专利特开2012-256023号公报、日本专利特开2013-242511号公报以及日本专利特开2014-080578号公报等中记载的密合助剂。

[0194] 所述无机填料可列举：日本专利特开2007-332255号公报、日本专利特开2008-242076号公报、日本专利特开2012-198527号公报、日本专利特开2013-216737号公报以及日本专利特开2014-062195号公报等中记载的无机填料。

[0195] 所述其他添加剂可列举：日本专利特开2006-154434号公报或日本专利特开2007-293306号公报等中记载的化合物。

[0196] <感光性组合物的制备方法>

[0197] 所述感光性组合物例如可通过将碱可溶性聚合物、交联剂及光引发剂、与其他的任意成分进行混合来制备。另外，为了去除尘土，也可以将各成分均匀混合后，利用过滤器等将所得的混合物进行过滤。

[0198] [隔离壁的形成方法]

[0199] 所述隔离壁的制成方法并无特别限制，优选为列举如下方法：形成既定的膜后（膜形成步骤），对于所得的膜的表面，以所述隔离壁表面的对显示元件中使用的无极性液体的静态接触角成为所述范围的方式进行处理（表面处理步骤）。

[0200] 这种隔离壁的形成方法可在具有疏水性表面的第1电极层堆或第2电极层堆上直接进行，也可以在玻璃支持体、金属支持体或者树脂制支持体等其他支持体上进行后，将所得的隔离壁设置于具有疏水性表面的第1电极层堆或第2电极层堆上等。

[0201] • 膜形成步骤

[0202] 膜形成步骤并无特别限制，例如可通过在第1电极层堆或第2电极层堆上或者其他支持体上涂布所述感光性组合物，视需要使其干燥后，照射光而使其硬化，从而获得隔离壁。此外，当照射所述光时，使用既定图案的掩模来照射（曝光）光、继而，使用碱性显影液进行显影，视需要进行加热，借此可获得所需形状、例如格子状的隔离壁，从而可容易制成具有将收纳空间以多个隔离壁划分而成的多个像素区域的显示元件。

[0203] 这些各步骤可利用现有公知的方法来进行，例如可列举日本专利特开2012-256023号公报中记载的方法。

[0204] • 表面处理步骤

[0205] 表面处理步骤并无特别限制，例如可列举：利用现有公知的亲水化处理方法，使所述膜形成步骤中获得的膜的表面、优选为两面亲水化的步骤；或者利用疏水化处理方法使其疏水化的步骤。

[0206] 亲水化处理方法例如可列举：以电晕放电处理、等离子处理或者UV臭氧处理，对所得的膜的表面进行表面改质的方法；或通过涂布或层压，在所得的膜的表面上积层包含丙

烯酸系树脂或含磺酸盐基的树脂等的膜的方法。

[0207] 疏水化处理方法例如可列举：通过利用含长链烷基的偶联剂、含氟偶联剂或者含硅偶联剂，对所得的膜的表面进行表面处理而进行表面改质的方法；或通过涂布或层压，在所得的膜的表面上积层包含含长链烷基的树脂、含氟树脂或者含硅树脂等的膜的方法。

[0208] 该表面处理步骤中，可通过适当调整表面改质的条件，或调整积层所使用的树脂中的亲水性基量或疏水性基量，来获得具有所述静态接触角的隔离壁。

[0209] 具体而言，测定所述膜形成步骤中获得的膜表面的无极性液体的静态接触角，若为所述接触角的范围外，则只要根据所述接触角的值来适当调整表面改质的条件等即可。

[0210] 例如，在由所述感光性组合物形成膜，对该膜表面进行UV臭氧处理的情况下，就能够容易获得具有所述范围的静态接触角以及马氏硬度的隔离壁等方面而言，该处理时的曝光量优选为 $0.1\text{J}/\text{cm}^2@254\text{nm}\sim 8\text{J}/\text{cm}^2@254\text{nm}$ ，更优选为 $0.5\text{J}/\text{cm}^2@254\text{nm}\sim 5\text{J}/\text{cm}^2@254\text{nm}$ 。

[0211] <极性液体>

[0212] 所述极性液体收纳于所述收纳空间中。极性液体只要与所使用的无极性液体为非混合性，则并无特别限制，优选为无色透明、且导电性的液体，具体而言，除了水以外，还可使用溶解有氯化锂或氯化钾、氯化钠等电解质的水溶液等。

[0213] 所述极性液体可使用两种以上的液体，但通常使用一种液体。

[0214] <无极性液体>

[0215] 所述无极性液体也收纳于所述收纳空间中。无极性液体并无特别限制，优选为基本上不具有极性、且显示出电气绝缘性的液体。

[0216] 无极性液体例如可列举：侧链高级醇、侧链高级脂肪酸、辛烷或癸烷等烷烃、硅酮油等疏水性液体。

[0217] 所述无极性液体可使用两种以上的液体，但通常使用一种液体。

[0218] 收纳于一个像素区域(图元)中的无极性液体的使用量只要根据所需用途来适当调整即可，例如优选为可将显示元件的显示面侧的电极层堆面的整个面覆盖的量。

[0219] 本发明中使用的无极性液体优选为经着色的液体(着色液体)，优选为在所述疏水性液体中调配有可溶解或均匀分散于该液体中的染料或颜料等色材的液体。着色液体可为透明，也可以为不透明。

[0220] 所述染料可列举日本专利特开2014-010249号公报或日本专利特开2013-228683号公报中记载的色素等，颜料可列举碳黑或日本专利特开2012-181513号公报中记载的颜料等。

[0221] 所述色材只要根据所需用途，以无极性液体吸收既定波长的光的方式适当选择来使用即可，可单独使用一种，也可以使用两种以上。

[0222] 在无极性液体含有色材的情况下，色材的含量并无特别限制，只要根据所需用途来适当调整即可，优选为可溶解或者均匀分散于所述疏水性液体中的量，相对于无极性液体100质量%，例如优选为以0.01质量%~30质量%的量来调配。

[0223] 即便在无极性液体中包含所述量的色材，根据色材的有无，隔离壁表面的所述无极性液体的静态接触角也不会变化。

[0224] 进而，所述无极性液体也可以视需要，在不损及本发明效果的范围内包含紫外线吸收剂、抗氧化剂等各种添加剂。

[0225] <第1电极层堆、第2电极层堆>

[0226] 第1电极层堆及第2电极层堆并无特别限制,优选为包含透明材料的堆(积层体)。

[0227] 第1电极层堆及第2电极层堆通常包括:玻璃或树脂制透明基板以及包含氧化铟锡(indium tin oxide,ITO)等透明导电性材料的透明导电层。

[0228] 在使用这种电极层堆的情况下,以所述透明导电层侧对向的方式配置各电极层堆。

[0229] 第1电极层堆及第2电极层堆也可以更包括其他层,例如在所述透明基板或透明导电层上或者这些层间包括平坦化膜、钝化膜、反射膜、绝缘膜、疏水性膜等现有公知的层。

[0230] 第1电极层堆及第2电极层堆的至少一者的与所述收纳空间接触的面为疏水性。第1电极层堆及第2电极层堆的与所述收纳空间接触的两个面可分别为疏水性,但在该情况下,各面的疏水性的程度不同,只要其中一面的疏水性高于另一面的疏水性即可。

[0231] 即,本发明的显示元件在不对第1电极层堆及第2电极层堆之间施加电压的情况下,只要第1电极层堆及第2电极层堆在第1电极层堆或第2电极层堆的至少一者的与所述收纳空间接触的面上具有所述无极性液体所存在的疏水性表面即可。

[0232] 具有疏水性表面的电极层堆例如可通过在包括所述透明基板与透明导电层的积层体的表面,涂布包含疏水性材料的组合物来形成涂膜,或者积层包含疏水性材料的膜而获得。

[0233] 这种疏水性材料可列举含氟材料、含硅材料,具体而言可列举:日本专利特开平04-290746号公报、日本专利特开2010-054785号公报、日本专利特开平09-208265号公报或日本专利特开2012-181513号公报中记载的材料等,优选为可列举日本专利特开2010-054785号公报、日本专利特开平09-208265号公报中记载的材料等。

[0234] <收纳空间>

[0235] 所述收纳空间可包含极性液体与无极性液体,只要该空间的大小不会阻碍因所施加的电压有无而引起的无极性液体的存在状态变化即可,只要根据所需用途、所欲显示的像素区域的大小等来适当选择即可。

[0236] 《电润湿显示器》

[0237] 本发明的电润湿显示器若包括所述本发明的显示元件,则并无特别限制。

[0238] 本发明的电润湿显示器由于包括本发明的显示元件,故而为长寿命且显示性优异的显示器。

[0239] 本发明的电润湿显示器可通过将现有的电润湿显示器中使用的绝缘膜、薄膜晶体管(thin film transistor,TFT)、彩色滤光片层、黑色矩阵等现有公知的层,根据所需用途,以所需顺序积层于所需部位而形成。作为这种电润湿显示器的构成,例如除了使用本发明的显示元件以外,也可以是与日本专利特开2013-142753号公报或日本专利特开2012-63767号公报中记载的构成相同的构成。

[0240] 特别是本发明的电润湿显示器,就能够低成本地制造可在显示面侧进行全彩显示的显示器等方面而言,优选为包含彩色滤光片层。

[0241] 彩色滤光片层并无特别限制,并不限定为红色、蓝色、绿色,只要根据所需用途,适当选择青色、洋红色(magenta)、黄色等的层来使用即可。

[0242] 另外,彩色滤光片层只要根据所需用途,设置于所需位置即可,例如,在本发明的

电润湿显示器包括彩色滤光片层及TFT的情况下,可设置在所述本发明的显示元件的积层有TFT之侧,也可以设置在与积层有TFT之侧相反的另一侧。

[0243] [实施例]

[0244] 以下,列举实施例,对本发明的实施形态进一步进行具体说明。但,本发明不受这些实施例的任何制约。此外,只要未特别记载,则“份”及“%”为质量基准。

[0245] 基于以下条件,来测定下述合成例中获得的聚合物的利用凝胶渗透管柱色谱法而得的重量平均分子量(Mw)。

[0246] • 测定方法:凝胶渗透色谱法

[0247] • 标准物质:聚苯乙烯

[0248] • 装置:东曹(股)制造,商品名:HLC-8020

[0249] • 管柱:将东曹(股)制造的保护管柱(Guard Column)H_{XL}-H、TSK gel G7000H_{XL}、2根TSK gel GMH_{XL}、TSK gel G2000H_{XL}依次连结而成者

[0250] • 溶媒:四氢呋喃

[0251] • 样品浓度:0.7质量%

[0252] • 注入量:70 μ L

[0253] • 流速:1mL/min

[0254] 1. 聚合物的合成

[0255] [合成例1] 聚合物(A1)的合成

[0256] 在反应容器中加入160份的丙二醇单甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA),升温至80 $^{\circ}$ C。在所得的容器中,将作为单量体的13份的甲基丙烯酸(a1)、46份的甲基丙烯酸苄酯(a2)、13份的苯乙烯(a3)、16份的N-苯基顺丁烯二酰亚胺(a4)、2份的甲基丙烯酸正丁酯(a5)、以及10份的甲基丙烯酸2-羟基乙酯(a6),与作为聚合催化剂的5份的偶氮双-2,4-二甲基戊腈以及作为溶剂的25份PGMEA混合而成的溶液,分别花2小时滴加于反应容器中。滴加后在80 $^{\circ}$ C下加热2小时,在100 $^{\circ}$ C下加热1小时。将加热后的混合溶液冷却至23 $^{\circ}$ C,获得包含聚合物(A1)的固体成分浓度为35质量%的PGMEA溶液。

[0257] [合成例2及合成例3] 聚合物(A2及A3)的合成

[0258] 除了使用下述表1所示的量的单量体以外,使用与合成例1相同的种类及量的聚合催化剂、溶剂,利用与合成例1相同的方法,分别获得包含聚合物(A2)或聚合物(A3)的固体成分浓度为35质量%的PGMEA溶液。以与合成例1相同的方式测定所得的聚合物的Mw。将结果示于表1中。

[0259] [表1]

[0260]

		A1	A2	A3
甲基丙烯酸	a1	13	15	20
甲基丙烯酸苄酯	a2	46	40	40
苯乙烯	a3	13	10	0
N-苯基顺丁烯二酰亚胺	a4	16	10	0
甲基丙烯酸正丁酯	a5	2	0	0
甲基丙烯酸2-羟基乙酯	a6	10	5	40

丙烯酸2,2,2-三氟乙酯	a7	0	20	0
重量平均分子量	Mw	12000	8000	13000

[0261] [合成例4] 聚合物(A4)的合成(聚酰亚胺)

[0262] 在三口烧瓶中添加作为聚合溶剂的390g的 γ -丁内酯(γ -butyrolactone, γ -BL)后,将作为二胺化合物的120g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷添加于聚合溶剂中。使二胺化合物溶解于聚合溶剂中后,添加作为酸二酐的71g的4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐。然后,在60℃下反应1小时后,添加作为封端剂的19g的顺丁烯二酸酐。在60℃下进而反应1小时后,进行升温,在180℃下反应4小时,借此获得约600g的包含聚合物(A4)的固体成分浓度为35质量%的 γ -BL溶液。所得的聚合物(A4)的Mw为8000。

[0263] [合成例5] 聚合物(A5)的合成(聚苯并噁唑前驱物)

[0264] 将使1摩尔的二苯基醚-4,4'-二羧酸与2摩尔的1-羟基苯并三唑进行反应而获得的443.2g(0.90摩尔)的二羧酸衍生物、及366.3份(1.00摩尔)的六氟-2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷,加入至具备温度计、搅拌机、原料投入口及干燥氮气导入管的四口可分离式烧瓶中,向其中添加3000份的N-甲基-2-吡咯烷酮,使其溶解。然后使用油浴,在75℃下反应16小时。反应16小时后,添加溶解于100份N-甲基-2-吡咯烷酮中的32.8份(0.20摩尔)5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐,进而搅拌3小时而使反应结束。将反应混合物过滤后,将滤物投入至水/异丙醇=3/1(质量比)的溶液中,将由此产生的沉淀物过滤收集,以水充分洗涤后,在真空下进行干燥,借此获得聚苯并噁唑前驱物(聚合物(A5))。以聚合物(A5)浓度成为35质量%的方式添加 γ -BL,获得聚合物(A5)的 γ -BL溶液。所得的聚合物(A5)的Mw为15000。

[0265] [合成例6] 聚合物(A6)的合成(聚硅氧烷)

[0266] 在500mL的三口烧瓶中加入63.39份(0.55mol)的甲基三甲氧基硅烷、69.41份(0.35mol)的苯基三甲氧基硅烷、24.64份(0.1mol)的2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷以及150.36份的丙二醇单甲醚(propylene glycol monomethyl ether, PGME),一边在室温下搅拌,一边花10分钟添加在55.8份的水中溶解有0.338份(相对于加入单体而为0.2质量%)的磷酸的磷酸水溶液。然后,将烧瓶浸渍于70℃的油浴中,搅拌1小时后,花30分钟使油浴升温至115℃。在升温开始1小时后,烧瓶的内温达到100℃,自此时开始加热搅拌2小时(烧瓶的内温为100℃~110℃)。反应中作为副产物的甲醇及水合计蒸馏出115份。在所得的聚合物(A6)的PGME溶液中,以聚合物(A6)浓度成为35质量%的方式添加PGME,获得聚合物(A6)的PGME溶液。所得的聚合物(A6)的Mw为5000,相对于Si原子100摩尔,苯基含量为35摩尔。

[0267] 此外,聚合物(A6)中的苯基的含量是使用“JNM-ECS400”(日本电子(股)制造)来测定²⁹Si-核磁共振光谱,根据该苯基所键结的Si的峰值面积与苯基未键结的Si的峰值面积之比来求出。

[0268] [合成例7] 聚合物(A7)的合成(聚烯烃)

[0269] 在经氮气置换的1000mL高压釜中,加入60份的8-羧基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯、40份的N-苯基-(5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺)、2.8份的1,5-己二烯、0.05份的(1,3-二均三甲苯基咪唑啉-2-亚基)(三环己基膦)亚苄基氯化钪以及400份的PGMEA,一边搅拌一边在80℃下进行2小时聚合反应,获得含有聚合物(A7')的聚合物溶液。

[0270] 在该聚合物溶液添加作为氢化催化剂的0.1份的双(三环己基膦)乙氧基亚甲基二

氯化钨,以4MPa的压力吹入氢气5小时,进行氢化反应后,添加1份活性炭粉末,一边搅拌一边在150℃下以4MPa的压力吹入氢气3小时。继而,利用孔径为0.2 μ m的氟树脂制过滤器进行过滤,将活性炭分离,藉此获得490份的含有聚合物(A7')的氢化物即聚合物(A7)的氢化反应溶液。此处获得的含有聚合物(A7)的氢化反应溶液的固体成分浓度为21质量%,聚合物(A7)的产量为102份。利用旋转蒸发器将所得的聚合物(A7)的氢化反应溶液进行浓缩,将固体成分浓度调整为35质量%,获得聚合物(A7)的溶液。所得的聚合物(A7)的Mw为4000。

[0271] [制备例8] 聚合物(A8)的制备(卡多树脂)

[0272] 作为卡多树脂的PGME溶液的CR-TR5(大阪燃气化学(股)制造)是固体成分为52.7质量%、固体成分酸值为135KOHmg/g的制品。称量100份的CR-TR5,在其中添加50.57份的PGME进行搅拌。以所述方式获得固体成分浓度为35质量%的卡多树脂(A8)的溶液。

[0273] [合成例9] 聚合物(A9)的合成(酚醛清漆树脂)

[0274] 在安装有温度计、冷却管、分馏管及搅拌器的烧瓶中,加入94.1g(1.0摩尔)的苯酚、400g的甲基异丁基酮、96g的水及32.6g(以甲醛换算为1.0摩尔)的92质量%对甲醛。在其中,一边搅拌一边添加3.4g的对甲苯磺酸。然后,在100℃下反应8小时。反应结束后,添加200g的纯水,将系统内的溶液转移至分液漏斗中,分离去除水层。继而,将有机层水洗至洗涤水显示出中性为止,然后,在加热减压下自有机层中去除溶媒,获得140g的酚醛清漆树脂(聚合物(A9))。所得的聚合物(A9)的Mw为2000。使用所得的聚合物(A9)及PGMEA而获得固体成分浓度为35质量%的聚合物(A9)的溶液。

[0275] 根据由傅里叶变换红外分光光度计(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, FT-IR)而得的测定图表,与原料相比较,可确认到由亚甲基键的伸缩而来的吸收(2800 cm^{-1} ~3000 cm^{-1}),进而,无法发现由芳香族醚而来的吸收(1000 cm^{-1} ~1200 cm^{-1})。根据这些结果可鉴定为:本合成例中未产生羟基彼此的脱水醚化反应(羟基消失),获得具有亚甲基键的酚醛清漆树脂。

[0276] 2. 隔离壁形成用感光性组合物的制备

[0277] 通过将以聚合物(A1)换算为40份的所述合成例1中获得的聚合物(A1)的溶液、以聚合物(A2)换算为60份的所述合成例2中获得的聚合物(A2)的溶液、70份的交联剂(B1)、5份的光引发剂(C1)、2份的抗氧化剂(D)、6份的粘接助剂(E)以及1份的表面活性剂(F)进行混合,获得作为溶液的组合物1。

[0278] 同样地以与下述表2所示的组成,将各成分进行混合,借此获得组合物2~组合物13。组合物2~组合物13中,以该组合物中的聚合物的量成为下述表2的量的方式使用所述获得的聚合物溶液。此外,表2中的各成分的详情如下述表3所述。

[0279] [表2]

[0280]

	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物	组合物
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
聚合物	A1	40	40	40	40	100		40						
	A2	60	60	60	60		50	60						
	A3						50							
	A4								100					
	A5									100				
	A6										100			
	A7											100		
	A8												100	
	A9													100
交联剂	B1	70	50	20	0	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	B2	0	20	50	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0
光引发剂	C1	5	5	5	5	6	6	3	6	6	6	6	6	6
	C2	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
抗氧化剂	D	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
粘接助剂	E	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
表面活性剂	F	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

[0281] [表3]

[0282]

1	二季戊四醇六丙烯酸酯
2	1,9-壬二醇二丙烯酸酯
1	乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(O-乙酰基脲) (商品名“艳佳固 (Irgacure) Oxe02”, 巴斯夫 (BASF) 公司制造)
2	2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1 (商品名“艳佳固 (Irgacure) 369”, 巴斯夫 (BASF) 公司制造)
	季戊四醇四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]
	甲基丙烯酸酞氧基丙基三甲氧基硅烷 (商品名“夏米特 (XIAMETER) OFS-6030 硅烷 (SILANE)”, 东丽·道康宁公司制造)
	氟系界面活性剂 (商品名“FTX-218F”, 尼欧斯 (Neos) 公司制造)

[0283] [实施例1]

[0284] 3. 隔离壁的制成

[0285] 在其中一面具备100nm厚的ITO层的玻璃晶圆的ITO层上,涂布表2所示的组合物1,利用加热板在110℃下进行5分钟加热处理(预烘烤),形成高度(相当于图1的上下方向的方向的长度)为25μm~35μm的涂膜。对于所形成的涂膜,经由图案化掩模,使用步进机(尼康(Nikon)(股)制造,型号“NSR-2005i10D”),使表4所示的紫外线量进行曝光。将曝光后的涂膜在含有2.38质量%的氢氧化四甲基铵的水溶液中浸渍90秒(显影处理),继而,进行水洗处理。然后,利用烘箱在220℃下进行1小时加热处理,对其表面,以表4所示的曝光量,使用台式光表面处理装置(制品名PL16-110,SEN特殊光源(股)制造)来进行低压水银灯的UV臭氧处理,借此制成线宽为10μm、格子间隔为50μm、高度(相当于图1的上下方向的方向的长度)为20μm的隔离壁(格子状图案化涂膜)。将所得的隔离壁(格子状图案化涂膜)的平面图示于图2中。

[0286] 此外,本发明的曝光量的值(J/cm²@254nm)是将所照射的紫外线换算为254nm时的

光线量,曝光量的值($J/cm^2@365nm$)是将所照射的紫外线换算为365nm时的光线量。

[0287] 4. 接触角测定用涂膜的制成

[0288] 在其中一面具备100nm厚的ITO层的玻璃晶圆的ITO层上涂布表2所示的组合物1,利用加热板在110℃下进行5分钟加热处理(预烘烤),形成高度(相当于图1的上下方向的方向的长度)为25 μm ~35 μm 的涂膜。对于所形成的涂膜,不经由掩模,使用对准器(卡尔休斯(Karl Suss)公司制造,型号“MA-150”),使表4所示的紫外线量进行曝光。将曝光后的涂膜在含有2.38质量%的氢氧化四甲基铵的水溶液中浸渍90秒(显影处理),继而,进行水洗处理。利用烘箱,将所得的涂膜在220℃下进行1小时加热处理后,对其表面,以表4所示的曝光量,使用台式光表面处理装置(制品名PL16-110,SEN特殊光源(股)制造)来进行低压水银灯的UV臭氧处理,借此获得接触角测定用涂膜。

[0289] 此外,所得的接触角测定用涂膜与所述“3. 隔离壁的制成”中获得的隔离壁除了其形状不同以外,显示出实质上相同的物性。

[0290] 5. 显示元件的制成

[0291] 作为基板,使用在其中一面具备100nm厚的ITO层以及在ITO层上具备450 μm 厚的疏水性膜(非晶性氟聚合物“AF1600”,杜邦(DuPont)公司制造)的厚度为0.7mm厚的玻璃板,在该基板的疏水性膜上涂布表2所示的组合物1,除此以外,以与所述“3. 隔离壁的制成”相同的方式,形成高度(相当于图1的上下方向的方向的长度)为20 μm 、线宽为10 μm 、格子间隔为50 μm 的隔离壁。在由所形成的隔离壁包围的区划(图元)中分别注入着色油(在辛烷中溶解有0.1wt%的苏丹黑(Sudan black)B(和光纯药工业(股)制造)的液体),将所得的带有隔离壁的基板放入水中。然后,使用在其中一面具备100nm厚的ITO层的玻璃板2,该玻璃板2的ITO层成为带有隔离壁的基板侧,且以与隔离壁接触的方式配置。然后,利用光硬化性环氧粘接剂,将隔离壁与玻璃板2的ITO层的接触部加以密封,借此制成在基板中央部具有100个以上的图元的显示元件。

[0292] [实施例2~实施例17及比较例2]

[0293] 除了使用表4或表5所示的组合物,以表4或表5所示的曝光量进行紫外线照射以外,以与实施例1相同的方式,分别形成隔离壁、接触角测定用涂膜以及显示元件。

[0294] [比较例1]

[0295] 除了不进行UV臭氧处理以外,以与实施例1相同的方式,形成隔离壁、接触角测定用涂膜以及显示元件。

[0296] 6. 评价

[0297] 利用以下方法,对实施例及比较例中获得的隔离壁、接触角测定用涂膜以及显示元件进行评价。将结果示于表4或表5中。

[0298] 6-1. 形状

[0299] 利用电子显微镜,对所述实施例及比较例中获得的隔离壁的剖面形状进行观察,利用扫描式电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)(日立高新技术(股)制造,型号“S-4200”)来测定隔离壁的高度(相当于图1的上下方向的方向的长度)、与ITO层接触的隔离壁的宽度(底宽)、隔离壁的和与ITO层接触之侧为相反侧的隔离壁的宽度(顶宽)。另外,当对隔离壁的与ITO层接触之侧进行SEM观察时,确认同时硬化的感光性组合物残渣(碎片(粒子状等))的有无。将以目视无法确认到组合物残渣的情况表述为“无”,将可确认到1

个~10个残渣的情况表述为“微量”，将可确认到超过10个的残渣的情况表述为“有”。

[0300] 此外,关于隔离壁的底宽,对任意的5个部位进行测定,将其平均值作为底宽而示于表4或表5中,使用所测定的5个部位的测定结果的标准偏差 σ ,根据下述式来评价隔离壁的直线性。

[0301] 直线性 $(3\sigma) = 3 \times \sigma$

[0302] 6-2. 隔离壁表面的无极性液体的接触角

[0303] 隔离壁表面的无极性液体的接触角是通过使用接触角计(协和表面化学(股)制造,自动接触角计CA-V150),测定所述实施例及比较例中获得的接触角测定用涂膜表面的对辛烷及癸烷的静态接触角来判定。此外,表4中记载的接触角的值是使2 μ l的辛烷或者癸烷与接触角测定用涂膜表面接触,经过10秒后的值。

[0304] 隔离壁表面的辛烷的接触角、与所述着色油的接触角为大致相等的值。

[0305] 6-3. 强度特性的评价

[0306] 对于所述实施例及比较例中获得的隔离壁,使用微小硬度计(费希尔镜(FISHERSCOPE)HM2000,费希尔仪器(Fisher Instruments)制造)来评价马氏硬度。

[0307] 6-4. 显示元件的运作状态的评价

[0308] 对实施例及比较例中获得的显示元件的隔离壁、着色油以及夹持有水的一对ITO层间施加10V/10 μ m间隔的直流电压。对于基板中央部的100个图元,通过电压的施加,着色油收缩(向半球状变化)而背面透过,在停止电压施加的情况下,所有图元中恢复为着色显示。

[0309] 将所述直流电压的施加与施加的停止作为一个循环,将该循环重复100次,在重复该循环100次后的停止电压施加的状态下,将所有图元中,超过8成的图元中未产生着色显示的缺损的情况判断为显示元件的运作状态为“良好”,将2成以上~小于半数的图元中产生了着色显示的缺损的状态判断为显示元件的运作状态“稍良好”,将半数以上的图元中产生了着色显示的缺损的情况判断为显示元件的运作状态为“不良”。

[0310]

[表 4]

实施例 1 组合体 1	实施例 2 组合体 1	实施例 3 组合体 1	实施例 4 组合体 1	实施例 5 组合体 1	实施例 6 组合体 2	实施例 7 组合体 3	实施例 8 组合体 4	实施例 9 组合体 5	实施例 10 组合体 6	实施例 11 组合体 7	实施例 1 组合体 1	实施例 2 组合体 2
300	300	300	300	300	300	340	330	330	300	300	300	300
27	27	27	27	27	29	30	34	27	29	27	27	27
300	300	300	300	300	300	340	330	330	300	300	300	300
20	20	20	19	18	20	20	20	20	20	20	20	20
9	9	9	8	8	8	9	8	10	10	10	10	10
10	10	10	9	9	9	10	11	11	10	10	10	10
0.25	0.27	0.29	0.25	0.24	0.34	0.3	0.45	0.29	0.3	0.28	0.27	0.24
微隆	微隆	微隆	微隆	微隆	无	无	无	无	无	无	微隆	微隆
0.5	1	2	3	5	3	3	3	2	2	3	0	10
20	35	54	68	81	68	56	51	49	53	55	3	92
25	43	65	75	84	71	69	66	55	57	61	5	93
215	220	215	225	230	180	170	150	215	210	225	200	160
稍良好	良好	良好	良好	稍良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性	可塑性

[0311]

[表 5]

实施例 12 组合例 8 28	实施例 13 组合例 9 27	实施例 14 组合例 10 27	实施例 15 组合例 11 28	实施例 16 组合例 12 28	实施例 17 组合例 13 27
对绝缘层涂膜的					
曝光量 (mJ/cm ² @265 nm)					
高度 (μm)	300	300	300	300	300
厚度 (μm)	20	20	20	20	20
宽度 (μm)	10	10	10	9	10
高度 (μm)	10	10	11	9	10
直线性 (3σ)	0.3	0.39	0.45	0.25	0.25
倾斜角度	无	无	无	无	无
UV 照射量					
曝光量 (J/cm ² @254 nm)					
接触角	3	3	3	3	3
倾斜角	45	30	56	51	47
倾斜特性	53	57	62	54	53
马氏硬度 (N/mm ²)	225	225	225	215	220
操作性	良好	良好	良好	良好	良好
元件特性	良好	良好	良好	良好	良好

[0312] 7. 评价结果

[0313] 经确认, 实施例 1~ 实施例 17 中获得的显示元件在重复进行所述循环 100 次后, 仍

然在半数以上的图元上未产生着色显示的缺损。特别是实施例2~实施例4、实施例6~实施例17中获得的显示元件在重复进行所述循环100次后,仍然在超过8成的图元上未产生着色显示的缺损。即可知,实施例中获得的显示元件能够使着色油(无极性液体)的存在状态平稳且长期稳定地变化。

[0314] 另一方面,比较例1及比较例2中获得的显示元件由于在显示元件的运作状态的评价中,均在电压施加时的着色油的向大致半球状的变化(收缩举动)上看到异常,故而评价结果均为不良。另外,比较例2中获得的显示元件由于隔离壁的硬度不足,故而难以保持显示元件的形状。

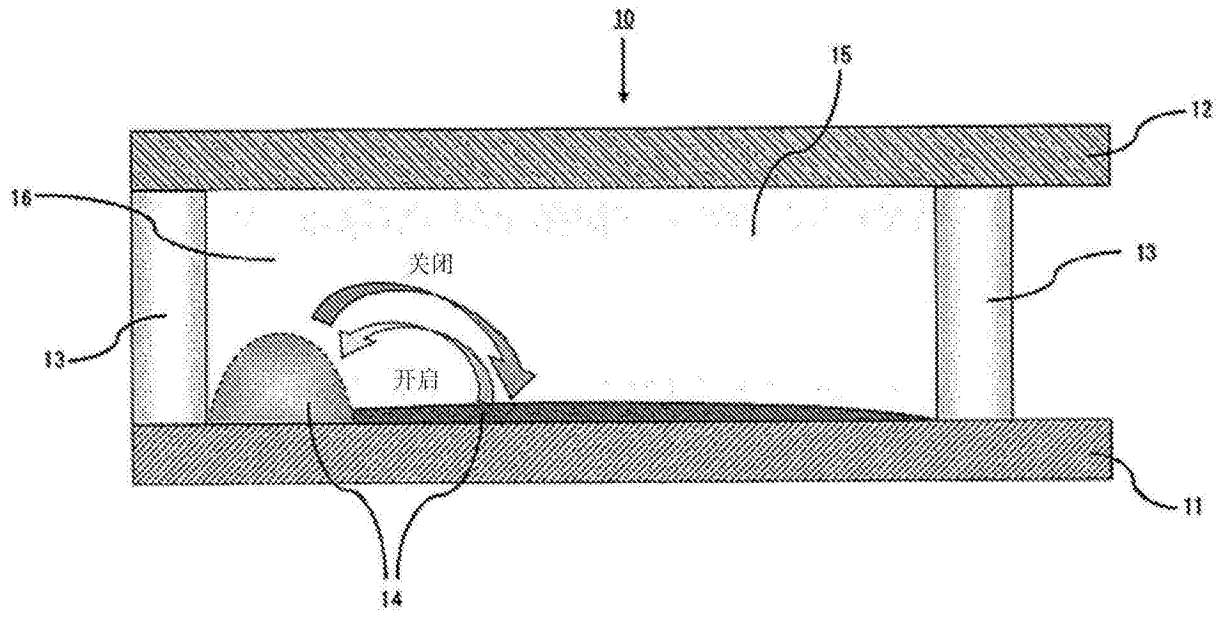


图1

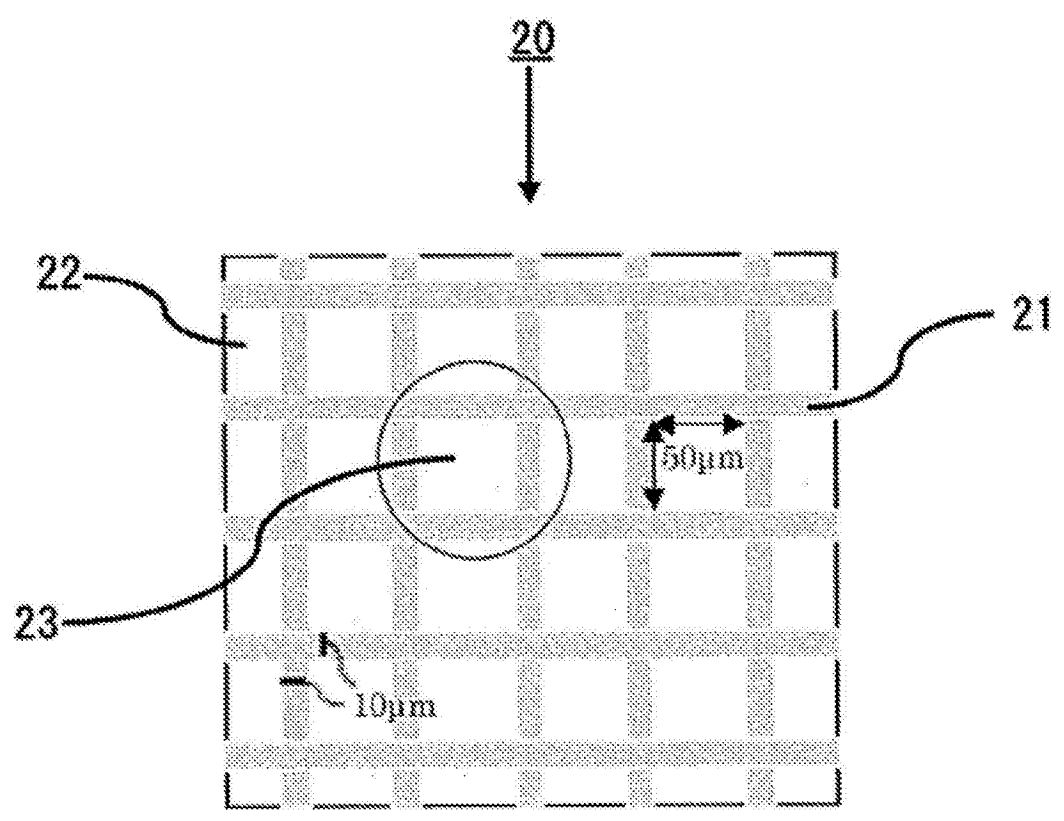


图2