(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/084018 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/17 (2006.01) *C09B 67/44* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080157

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 7 日(07.11.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-259175 2012 年 11 月 27 日(27.11.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤　隆志(**KATO, Takashi**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 樋口　聡(**HIGUCHI, Satoshi**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島　淳，外(**NAKAJIMA, Jun** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号　ＨＫ新宿ビル７階　太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

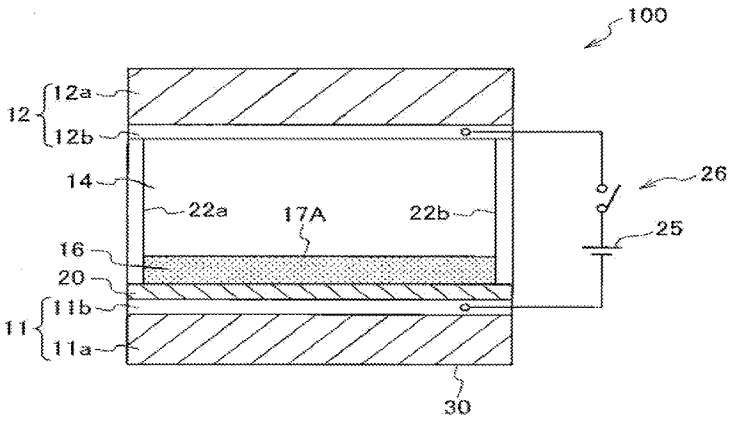
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DYE COMPOSITION FOR ELECTROWETTING DISPLAY AND ELECTROWETTING DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : エレクトロウェッティング表示用染料組成物及びエレクトロウェッティング表示装置

[図1]



(57) **Abstract**: A dye composition for electrowetting display, containing: an ethereal nonpolar solvent having a relative permittivity of 5 or less; and at least 10mass% of a dye relative to the whole mass.

(57) 要約:　比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒と、全質量に対する含有量が１０質量%以上である染料と、を含有するエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

WO 2014/084018 A1

明　細　書

発明の名称 ：

エレクトロウェッティング表示用染料組成物及びエレクトロウェッティング表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、エレクトロウェッティング表示用染料組成物及びエレクトロウェッティング表示装置に関する。

背景技術

[0002] 従来より、互いに混じり合わない２種以上の液体（例えばオイルと親水性液体の２液）を含むセルを備え、電圧の印加により動作（駆動）する光学素子に関する検討が行なわれている。このような光学素子としては、例えば、光シャッターや可変焦点レンズ、画像表示装置などが知られており、近年では、特にエレクトロウェッティング現象を利用した技術が注目されている。

[0003] エレクトロウェッティング現象を利用した技術の例として、互いに対向配置された第一基板及び第二基板と、複数の画素ユニットを定義する複数の突起と、隣り合う２つの突起の間の画素ユニットに封入された非導電性である第一流体と、第一流体と互いに混和しない導電性又は極性液体である第二流体とを備えたエレクトロウェッティングディスプレイが知られている（例えば、特開２００９－８６６６８号公報参照）。

[0004] また、グリコールやアルコール、エーテル、エステルなどの非水性極性溶媒と着色剤とを含むエレクトロウェッティングデバイス用の着色流体が開示されている（例えば、特開２０１２－５２０４８５号公報参照）。ここでは、非水性極性溶媒は１０より大きい誘電率を有し、着色流体としては５μＳ／ｃｍより大きい導電率を有していることが好ましいとされている。

[0005] 上記のほか、エレクトロウェッティング素子を構成する非極性の液にデカンを用いることが開示されている（例えば、国際公開第２００８／１４２０８６号パンフレット参照）。また、エレクトロウェッティング方式等で画像

表示するディスプレイ用のインクを色素と低極性溶媒とで構成し、その低極性溶媒として、炭化水素系溶媒、フルオロカーボン系溶媒、シリコーンオイル、高級脂肪酸エステルなどを用いることが開示されている（例えば、国際公開第２０１１／１１１７１０号パンフレット参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] エレクトロウェッティングディスプレイは、画像表示媒体の一種として近年注目されている表示技術の１つである。紙媒体等に代わる表示媒体として位置付けられるには、画像表示する際の表示速度、表示された画像の濃度（識別性）、濃度均一性が高く、表示後はその画像が一定の状態を保てる保持性等をそなえていることが求められる。

[0007] 中でも、表示される画像の濃度（識別性）や濃度の均一性、表示速度（すなわち画像形成性）、表示後の画像の安定性については、求められる要求は高い。

[0008] エレクトロウェッティングディスプレイで表示される画像の濃度を充分に発現させるには、画像化を担うオイルの着色濃度、つまりオイルに含有される色材濃度を高める必要がある。オイルには、一般に色材として染料が用いられるが、染料はオイル相を構成する非極性溶媒への溶解性が乏しい場合がある。そのため、表示特性を高く維持しながら、染料濃度を画像表示に適した範囲にまで高めることは難しい。その一方、非極性溶媒に対する溶解性の高い染料を用いた場合、オイルの色濃度自体は向上するものの、オイル中の染料量が多くなり過ぎると、電圧印加時のオイルの動作感度（応答性）が低下しやすく、画像形成性が著しく損なわれる傾向がある。

[0009] また、非極性溶媒は、染料の溶解性に優れるのみならず、温度環境の変化によってオイル相の組成を変化させ難いものであることも重要である。つまり、非極性溶媒は、比較的高い温度環境において揮発し難く、所定の染料濃度等を保つことができ、低温環境においてはそれ自体が増粘や固体化しにくく、染料の溶解性やオイルの持つ応答性を損なわないものが適している。

上記した先行技術のうち、特開２０１２－５２０４８５号公報には、エレクトロウェッティングデバイス用の着色流体が記載され、溶媒が使用されるが、着色剤を含有する着色流体は極性溶媒を用いて調製されるものである。この着色流体は、そもそも極性のある親水性液体と疎水性絶縁膜間に配置される非導電性のオイルと関連するものでなく、非極性溶媒が画像表示に大きく影響する構成とは異なる。

また、国際公開第２００８／１４２０８６号及び国際公開第２０１１／１１７１０号パンフレットに記載されている溶媒では、親水性液体及び疎水性絶縁膜とこれらの間に設けられるオイルとの界面の安定性を良好に保つことが難しい場合がある。

[0010] 以上のように、エレクトロウェッティングディスプレイについては、従来より種々の検討がなされてはいるものの、画像の表示濃度、表示速度、表示後の表示安定性などの画像表示性を高めながら、表示画像の濃度均一性（濃度ムラがないこと）を確保することができる技術までは確立されるに至っていない。また、環境温度の高低に関わらず、画像表示性を安定的に保持し得る画像表示技術も求められている。

[0011] 本発明は、上記に鑑みなされたものであり、画像表示時の応答性に優れ、光学濃度が高く、濃度ムラの少ない画像が得られるエレクトロウェッティング表示用染料組成物を提供することを目的とする。

更に、本発明は、画像表示時の応答性に優れ、光学濃度が高く、濃度ムラの少ない画像が得られるエレクトロウェッティング表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、下記の知見を得、かかる知見に基づいて達成されたものである。即ち、

画像化に寄与するオイル相を構成する溶媒への染料の溶解性が高いことは、表示画像の濃度、画像表示時の応答性等の表示特性を高める上で有利であるが、親水性液体と疎水性絶縁膜との間に配置される構成上、両者との親和

性が不足し、オイルが弾いて濃度ムラを招くことは望ましくない。

上記のほか、表示装置の使用環境の温度変化の影響を受けて、溶媒自体が変化しやすいことも望ましくない。画像化を担うオイル相の溶媒としては、例えば、高温環境に曝されたときには、揮発量が少なく、組成比に変動を来たし難く、逆に低温環境に曝されても増粘ないし固形化せず、染料等の溶解成分の溶解性を保ち、流動性が安定的に保たれる、といった温度適性をそなえていることが望まれる。

また、表示後には、表示された画像のバックフローが生じにくいことが望まれる。バックフローとは、電圧印加した状態で保持されたときに収縮して減少したオイルの面積が経時で広がる現象である。

[0013] 本発明の具体的な手段は、以下の通りである。

＜１＞ 比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒と、全質量に対する含有量が１０質量％以上である染料と、を含有するエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜２＞ エーテル系非極性溶媒は、沸点が１８０℃以上であり、かつ凝固点が－４０℃以下である＜１＞に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜３＞ エーテル系非極性溶媒は、分子内に対称構造を有する＜１＞又は＜２＞に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜４＞ エーテル系非極性溶媒の少なくとも一種が、ジヘキシルエーテル又はジペンチルエーテルである＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜５＞ 染料の含有量が２０質量％以上である＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜６＞ 染料は、炭素数６～３０のアルキル基を含む構造を有する＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

＜７＞ 染料は、アゾ染料、アゾメチン染料、メチン染料、フタロシアニ

ン染料、ポルフィリン染料、及びアントラキノン染料からなる群より選ばれる＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[0014] ＜８＞ 少なくとも一方の表面の少なくとも一部が導電性である第１の基板と、第１の基板の導電性の表面に対向させて配置された第２の基板と、第１の基板の導電性の表面を有する面側の少なくとも一部に配設された疎水性絶縁膜と、疎水性絶縁膜と第２の基板との間に疎水性絶縁膜上を移動可能に設けられた＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物と、疎水性絶縁膜と第２の基板との間に、エレクトロウェッティング表示用染料組成物と接して設けられた導電性の親水性液体と、を有する表示部を備え、

親水性液体と第１の基板の導電性の表面との間に電圧を印加し、エレクトロウェッティング表示用染料組成物と親水性液体との界面の形状を変化させることで画像を表示するエレクトロウェッティング表示装置。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、画像表示時の応答性に優れ、光学濃度が高く、濃度ムラの少ない画像が得られるエレクトロウェッティング表示用染料組成物が提供される。

更に、本発明によれば、画像表示時の応答性に優れ、光学濃度が高く、濃度ムラの少ない画像が得られるエレクトロウェッティング表示装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態に係るエレクトロウェッティング表示装置の電圧オフ時の状態を示す概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係るエレクトロウェッティング表示装置の電圧オン時の状態を示す概略断面図である。

[図3]実施例の染料インクＰ１を疎水性絶縁膜（フッ素ポリマー層）上に付与して形成されたオイル層の状態を示す写真である。

[図4]比較例の染料インクＤ１を疎水性絶縁膜（フッ素ポリマー層）上に付与して形成されたオイル層の状態を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物について詳細に説明すると共に、図面を参照して、エレクトロウェッティング表示装置の実施形態についても詳述することにする。但し、本発明においては、以下に示す具体的な実施形態に制限されるものではない。

[0018] 本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物は、比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒と、全質量に対する含有量が１０質量％以上である染料と、を含有する。この染料組成物は、必要に応じて、更に、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0019] 本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物は、後述するようにエレクトロウェッティング表示装置を構成するオイルとして用いられるものである。以下において、本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物を、単に「染料組成物」又は「オイル」ということがある。

[0020] エレクトロウェッティング現象を利用した表示技術では、一般に非極性溶媒を用いたオイル相（層）に色材を含有し、オイル相（層）を移動させることにより画像表示が行なわれる。ところが、染料は、一般的に非極性溶媒への溶解性が低いため、染料の溶解性が確保できないと、画像表示時のオイル相の移動（応答性）が低下したり、電圧印加して画像表示した状態を保ったときのバックフローにより画像乱れが発生することがある。このように画像形成性を良好に保てない溶媒種は、エレクトロウェッティング現象を利用した表示には適していない。

また、エレクトロウェッティング表示装置においては、オイル相は、親水性液体との表面に接触させて設けられるが、オイル相に含まれる非極性溶媒と親水性液体及び疎水性絶縁膜との親和性が低いと、オイル相が疎水性絶縁膜の表面に均一に拡がり難く、ひいては弾きを生じて均一性のある厚みのオ

イル層が得られず、濃度ムラを招来する。

このような観点から、本発明の染料組成物においては、特にエレクトロウェッティング表示に使用されるオイル相を構成する溶媒として、比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒を用い、これに１０質量％以上の染料を溶解させた組成にする。これにより、染料を１０質量％以上の比較的高濃度に含有しながらも、溶解性が確保されると共に、親水性液体と疎水性絶縁膜との間に付与された際に弾きが生じ難く、均一性の高いオイル層が形成される。

ここで、本発明の染料組成物が、均一性の高いオイル層を与える理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、溶媒として比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒、例えばアルキルエーテルを用いた場合、アルキルエーテルが、撥水膜である疎水性絶縁膜を形成するポリマー成分と親水性液体の溶媒（例えばエチレングリコール）との間に存在すると、ポリマー成分に対してはアルキルエーテルのアルキル部位が相互作用し、一方の親水性液体の溶媒に対してはアルキルエーテルのエーテルの酸素原子が相互作用することで、オイルの薄膜が安定に存在し得るものと考えられる。これに対して、溶媒として従来から用いられているデカンを用いた場合は、特にオイル相と親水性溶媒との界面における安定性が低いため、オイル相が親水性溶媒によって弾かれやすく、ひいては均一な疎水性絶縁膜の表面に薄膜が得られず、結果、濃度ムラが生じるものと考えられる。

以上のように、本発明の染料組成物は、エレクトロウェッティング表示装置を構成するオイル相として用いた場合に、画像表示時の応答性に優れ、表示された画像は高濃度で濃度ムラの発生が抑えられたものとなる。また、電圧印加状態にあるときのバックフロー現象も抑制される。

このように、本発明においては、従来のエレクトロウェッティング表示装置に比べ、画像の表示特性により優れている。

[0021] 以下、本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物を構成する各成分について詳述する。

[0022] ～エーテル系非極性溶媒～

本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物は、比誘電率（ε_r）が５以下であるエーテル系非極性溶媒の少なくとも一種を含有する。非極性溶媒とは、比誘電率の値が小さい溶媒（いわゆる無極性溶媒）のことであり、特に比誘電率が５以下の範囲に属するエーテル系溶媒が用いられる。

本発明の染料組成物は、このようなエーテル系非極性溶媒を含有することで、染料の溶解性が安定的に確保され、疎水性絶縁膜と親水性液体との双方に対して親和性を有するため、オイル層を形成した際に弾きが生じ難く、均一性の高いオイル層が得られる。このため、表示画像の光学濃度の均一性が高く、濃度ムラの少ない画像が得られる。よって、本発明の染料組成物は、画像表示する際の応答性に優れ、使用環境の温度変化に関わらず、画像の表示特性を安定的に保持することができる。

[0023] 本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物は、後述するように、エーテル系非極性溶媒を染料と共に用いて非導電性のオイルに構成される。非導電性とは、比抵抗が10^6Ω・ｃｍ以上（好ましくは10^7Ω・ｃｍ以上）である性質をいい、本発明の染料組成物の導電率は５μｓ／ｃｍ以下に調整される。

[0024] エーテル系非極性溶媒の比誘電率は、５以下の範囲のうち、１～５の範囲が好ましく、２～４の範囲がより好ましく、２～３の範囲が更に好ましい。比誘電率が５を越えると、極性が強すぎて、画像表示する際の応答速度が悪化し、低い電圧での駆動（動作）に不利である。

比誘電率は、非極性溶媒をセルギャップ１０μｍのＩＴＯ透明電極付きガラスセルに注入し、得られたセルの電気容量を、エヌエフ株式会社製の型式２３５３ＬＣＲメーター（測定周波数：１ｋＨｚ）を用いて２０℃、４０％ＲＨにて測定される。

[0025] エーテル系非極性溶媒は、沸点が１８０℃以上であることが好ましい。沸点が１８０℃以上と比較的高いことで、高温環境に曝されてもオイル中からの溶媒の揮発が少なく、オイルの組成を安定的に保つことができる。これに

より、表示画像の品質低下が抑制され、表示特性の安定化も図れられる。沸点は、１８２℃以上がより好ましく、１８４℃以上が更に好ましい。沸点の上限値は、特に制限されるものではないが、２００℃が望ましい。

[0026] エーテル系非極性溶媒は、凝固点が－４０℃以下であることが好ましい。凝固点が－４０℃以下と比較的低いことで、低温環境に曝されても、オイル中の溶媒の固化や、染料などの溶解成分の析出が抑えられ、オイルの組成を安定的に保つことができる。これにより、表示画像の品質低下が抑制され、表示特性の安定化も図れられる。凝固点は、－４２℃以下がより好ましく、－４４℃以下が更に好ましい。沸点の下限値は、特に制限されるものではないが、－１００℃が望ましい。

[0027] エーテル系非極性溶媒は、対称構造を有する化合物が好ましい。分子中に対称構造を有することで、低い誘電率となり、画像表示する際の応答性に優れる。また、表示された画像のバックフローの回避にも有効である。

[0028] 本発明におけるエーテル系溶媒としては、比誘電率が５以下であること以外は特に制限されるものではなく、目的等に応じて選択すればよい。エーテル系非極性溶媒としては、ジアルキルエーテルが好ましく、その具体例としては、ジヘキシルエーテル（ε_r＝２．１）、ジペンチルエーテル（ε_r＝２．１）、ジヘプチルエーテル（ε_r＝２．１）、ジドデシルエーテル（ε_r＝２．１）、ジシクロヘキシルエーテル（ε_r＝２．１）などが好適な溶媒として挙げられる。

[0029] 染料組成物（オイル）中に占めるエーテル系非極性溶媒の量は、染料組成物（オイル）の全質量に対して、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましい。エーテル系非極性溶媒の染料組成物（オイル）中に占める含有量の上限は、染料組成物（オイル）の全量に対して、９０質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましい。エーテル系非極性溶媒の含有量が３０質量％以上であることで、より優れた光シャッター特性が発現される。また、染料組成物に含有される染料の溶解性がより良好に保たれる。

[0030] また、エレクトロウェッティング表示用染料組成物（オイル）には、本発

明の効果を損なわない範囲において、エーテル系非極性溶媒以外の他の非極性溶媒又は極性溶媒が含まれてもよい。この場合、エーテル系非極性溶媒の染料組成物中に占める比率は、染料組成物中の溶媒全量に対して７０質量％以上が好ましく、より好ましくは９０質量％以上である。

[0031] 非極性溶媒に含まれる溶存酸素は、１０ｐｐｍ以下の範囲であることが好ましい。溶存酸素量が１０ｐｐｍを超えると、染料が劣化して、エレクトロウェッティング表示装置とした場合の応答性が低下しやすい。溶存酸素量は、少ないほど好ましく、８ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

[0032] ～染料～

エレクトロウェッティング表示用染料組成物は、染料の少なくとも一種を含有する。

染料としては、エーテル系非極性溶媒に対して溶解性を有している染料であれば、特に制限されるものではなく、公知の任意な化合物を選択して用いることができる。染料は、オイル相の電圧印加時の応答性の点で、２５℃、０．１ＭＰａにおけるジヘキシルエーテルへの溶解度が１質量％以上であり、非極性溶媒への溶解性、特に上記のエーテル系非極性溶媒への溶解性に優れたものが好ましい。溶解度が１質量％以上であることで、エレクトロウェッティング表示装置に適する。溶解度としては、３質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることが更に好ましい。溶解度は高ければ高いほど好ましいが、通常は８０質量％以下程度である。

[0033] 染料の分子量としては、５０～２，０００の比較的低分子量の範囲が好ましく、３００～２０００の範囲がより好ましく、さらに好ましくは５００～１，５００の範囲である。分子量が５０以上であることで、エーテル系非極性溶媒への溶解性が確保でき、２，０００以下であることで、吸収強度が高く、かつ画像表示時の応答性を良好に維持することができる。

[0034] エレクトロウェッティング表示用染料組成物には、染料を１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

染料の染料組成物中に含有される濃度としては、染料組成物全量に対して

、１０質量％以上とする。染料の濃度が１０質量％以上であることは、エーテル系非極性溶媒が高濃度の染料に対して溶解性をそなえていること、及び比較的高濃度の画像表示が可能であることを示す。

染料の濃度は、表示画像の濃度及び鮮明性、精細さ等を高める観点から、染料組成物（オイル）の全量に対して２０質量％以上の範囲が好ましく、より好ましくは４０質量％以上の範囲であり、さらに好ましくは５０質量％以上の範囲である。染料組成物（オイル）中に含有される染料量が多くなると、電圧印加時のオイルの応答性が低下すると共に電圧印加状態でのバックフロー現象も悪化するため、画像表示性が低下する傾向にある。そのため、染料の含有量が１０質量％以上（好ましくは２０質量％を超える範囲）であるオイル組成において、特に本発明の効果がより奏される。また、染料の濃度は、応答速度を高める観点から、オイル全量に対して８０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは７５質量％以下であり、さらに好ましくは７０質量％以下である。

[0035] 染料組成物中の染料濃度（Ｃ）は、その目的に応じて任意の濃度に調製される。エレクトロウェッティングディスプレイ用の色素として用いる場合は、染料は通常１０質量％以上の濃度で、必要とされるεＣ値（＝ε×Ｃ［ε：オイルの吸光係数］）に応じて、非極性溶媒に希釈して用いられる。

本発明で用いられる染料のモル吸光係数は、特に制限はないが、３０，０００以上であることが好ましく、特に好ましくは５０，０００以上である。モル吸光係数が３０，０００以上であると、高い表示性能と応答性を両立することが容易となる点で好ましい。

[0036] 染料としては、炭素数が６～３０である比較的長鎖のアルキル基を有する構造を含む染料が好ましく、特に好ましくは、炭素数６～２０のアルキル基を有する構造を含む染料である。染料の構造中に炭素数６～３０のアルキル基を有することで、エーテル系非極性溶媒への溶解性が向上し、応答性がより高められる。

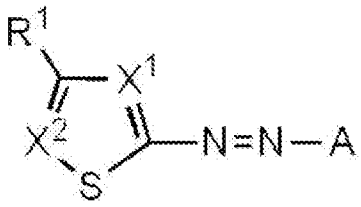
[0037] 以下、好ましい染料について、略説する。

好ましい染料としては、アゾ染料、アゾメチン染料、メチン染料、フタロシアニン染料、ポルフィリン染料、アントラキノン染料が挙げられる。

[0038] １．アゾ染料

好ましいアゾ染料として、下記一般式（１）で表されるものが挙げられる。

[0039] [化1]



一般式(1)

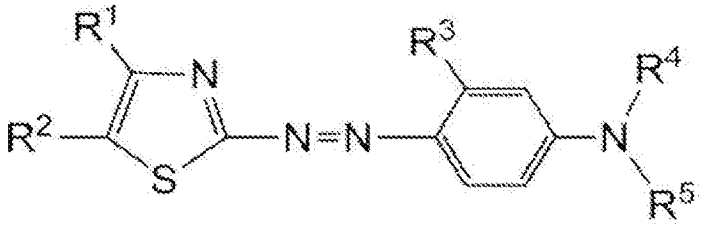
[0040] 一般式（１）において、Ａは、芳香族基又は複素環基を表す。Ｒ[1]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、カルボニル基、ハロゲン原子、芳香族基、又は複素環基を表す。Ｘ[1]及びＸ[2]は、各々独立に－Ｃ（Ｒ[2]）＝又は窒素原子を表し、Ｒ[2]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、芳香族基、又は複素環基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]とは互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0041] 中でも、エーテル系非極性溶媒への溶解性が高く（２５℃、０．１ＭＰａにおけるジヘキシルエーテルへの溶解度が１質量％以上）染料濃度の高い染料組成物とすることができる観点から、Ｒ[1]、Ｘ[1]～Ｘ[2]、及びＡの少なくとも１つが炭素数６～３０のアルキル基を有しており、Ｒ[1]、Ｘ[1]～Ｘ[2]、及びＡがいずれも解離性基及びハロゲン原子を有しない場合が好ましい。

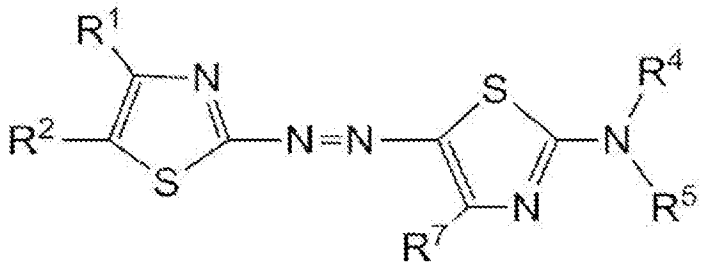
[0042] 一般式（１）で表されるアゾ染料のうち、エーテル系非極性溶媒に対する溶解性により優れる点で、下記一般式（１ａ）又は一般式（１ｂ）で表される化合物が好ましい。

[0043]

[化2]



一般式(1a)



一般式(1b)

[0044] 一般式（１ａ）及び（１ｂ）において、Ｒ[1]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、カルボニル基、芳香族基、又は複素環基を表し、Ｒ[2]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、芳香族基、又は複素環基を表す。

Ｒ[3]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。中でも、Ｒ[3]は、水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基が好ましい。

Ｒ[4]及びＲ[5]は、各々独立に、水素原子、アルキル基、芳香族基を表す。中でも、Ｒ[4]及びＲ[5]は、その少なくとも一方がアルキル基を表す場合が好ましく、炭素数６～３０（好ましくは炭素数６～２０）のアルキル基を表す場合がより好ましい。更には、Ｒ[4]及びＲ[5]の両方が炭素数６～３０（好ましくは炭素数６～２０）のアルキル基を表す場合が好ましい。

Ｒ[7]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、カルボニル基、芳香族基を表す。中でも、Ｒ[7]は、水素原子又は炭素数６～２０のアルキル基が好ましい。

[0045] 一般式（１ａ）及び（１ｂ）において、エーテル系非極性溶媒に対してより良好な溶解性を示す観点から、一般式（１ａ）及び（１ｂ）の構造のうち、Ｒ[1]がアルキル基又はアリール基であり、Ｒ[2]がアルキル基又はシアノ基で

あり、R^3（一般式（１ａ）の場合；以下同様）が水素原子又は炭素数６～２０のアルキル基であり、R^4、R^5が水素原子又はアルキル基であり、R^7（一般式（１ｂ）の場合；以下同様）が水素原子又は炭素数６～２０のアルキル基である場合が好ましい。更には、一般式（１ａ）及び（１ｂ）の構造のうち、R^1が炭素数６～２０のアルキル基であり、R^2がシアノ基であり、R^3が水素原子又は炭素数６～２０のアルキル基であり、R^4、R^5が炭素数６～３０（好ましくは炭素数６～２０）のアルキル基であり、R^7が水素原子又は炭素数６～２０のアルキル基である場合が好ましい。

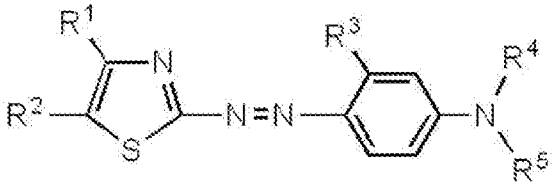
[0046] また、アゾ染料は、色素のエーテル系非極性溶媒への溶解性が更に向上し粘度をより低減できる点で、光学活性な炭素原子を有する化合物であってもよい。中でも、１分子中に光学活性な部位（光学活性点）が複数存在することが好ましく、光学活性な部位（光学活性点）が分子内に３個以上有することが、エーテル系非極性溶媒への溶解性向上にさらに効果が高い。また、色素における光学活性点を有する置換基としては、光学活性点を有する炭素数６～３０の分岐アルキル基、光学活性点を有する炭素数６～３０の脂環アルキル基が挙げられる。

分子中に光学活性点を有することは、分子の化学構造を解析し、化学構造において、同一の炭素原子が有する４つの置換基が全て異なる基であるかを調べることからわかる。立体異性体の混合物であることは、対象となる光学活性点を有する色素化合物の溶液を調製して、該溶液の旋光度を測定したときに旋光度を示さない（すなわち旋光度が０°）ことから、容易に判断することができる。

[0047] 以下、アゾ染料の具体例を示す。但し、本発明においては、これらの具体例に制限されるものではない。なお、Ｍｅはメチルを、Ｅｔはエチルを、Ｂｕはブチルを、Ｐｈはフェニルをそれぞれ表す。

[0048]

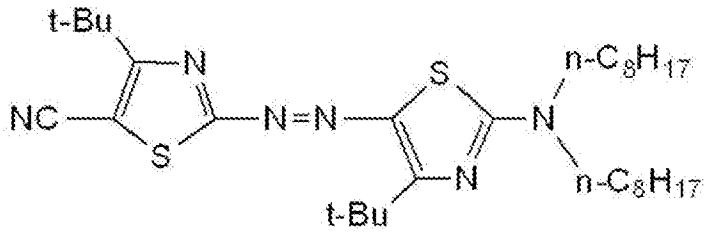
[化3]



番号	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	光学活性点
D-1	t-Bu	CN	H	$n\text{-}C_8H_{17}$	$n\text{-}C_8H_{17}$	0
D-2	Me	CN	Me	$n\text{-}C_8H_{17}$	$n\text{-}C_8H_{17}$	0
D-3	$CH_2CHEtC_4H_9$	CN	MeO	$CH_2CHEtC_4H_9$	$CH_2CHEtC_4H_9$	2
D-4	Ph	NO_2	Et	$n\text{-}C_{10}H_{21}$	$n\text{-}C_{10}H_{21}$	0
D-5	$n\text{-}C_8H_{17}$	Me	Me	Et	Et	0

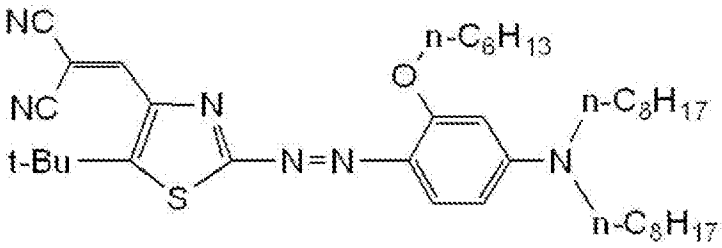
[0049] [化4]

D-6



（光学活性点：0）

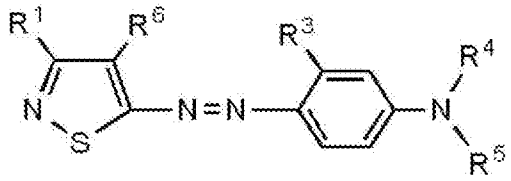
D-7



（光学活性点：0 ）

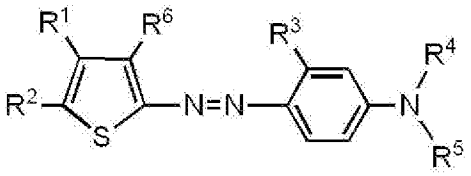
[0050]

[化5]



番号	R^1	R^6	R^3	R^4	R^5	光学活性点
D-8	Me	CN	H	$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	0
D-9	t-Bu	CN	Me	$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	0
D-10	i-Pr	$CO_2CH_2CHEtC_4H_9$	MeO	$CH_2CHEtC_4H_9$	$CH_2CHEtC_4H_9$	2
D-11	$n-C_8H_{17}$	NO_2	H	Et	Et	0

[0051] [化6]

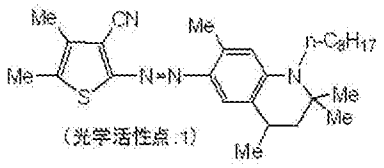


番号	R^2	R^1	R^6	R^3	R^4	R^5	光学活性点
D-12	$CO_2C_6H_{13}$	Me	$CO_2C_6H_{13}$	$NHCOC_6H_{13}$	$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	0
D-13	Me	Me	CN	Me	$n-C_8H_{17}$	$n-C_8H_{17}$	0
D-14	Bu	CH_2CO_2Et	CO_2Et	MeO	$n-C_{10}H_{21}$	$n-C_{10}H_{21}$	0
D-15	$n-C_8H_{17}$	Me	CO_2Et	$C_8H_{13}O$	Et	Et	0

[0052]

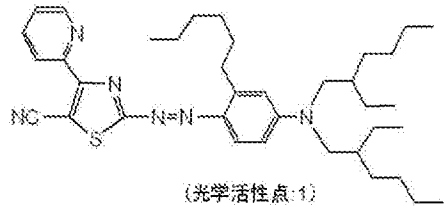
[化7]

D-16



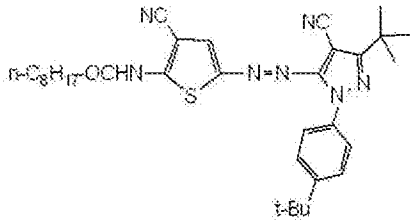
(光学活性点:1)

D-19

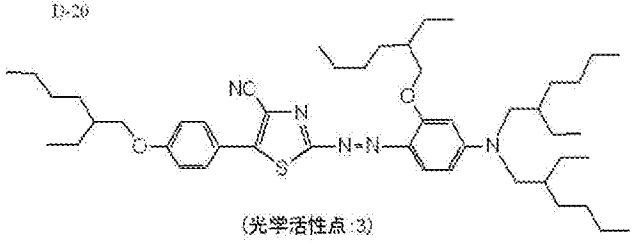


(光学活性点:1)

D-17

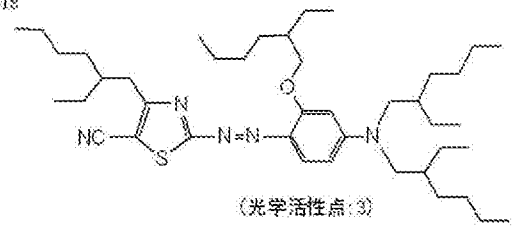


D-20



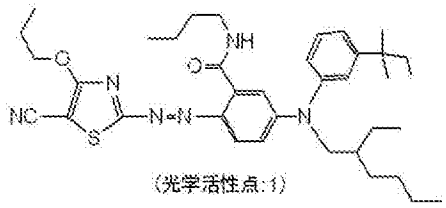
(光学活性点:3)

D-18



(光学活性点:3)

D-21

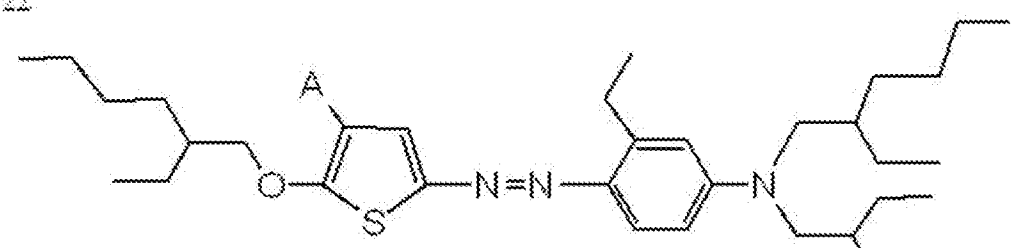


(光学活性点:1)

[0053]

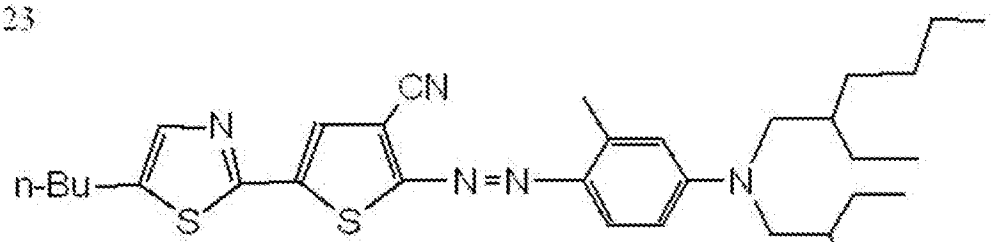
[化8]

D-22



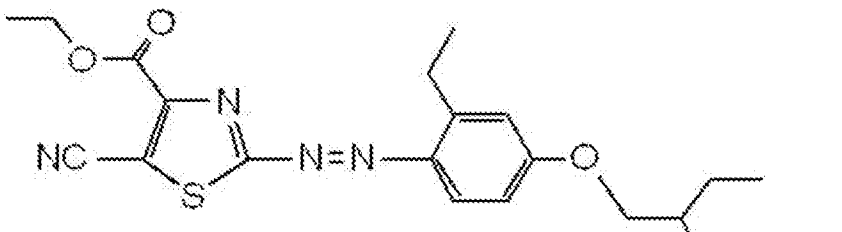
(光学活性点:2)

D-23



(光学活性点:1)

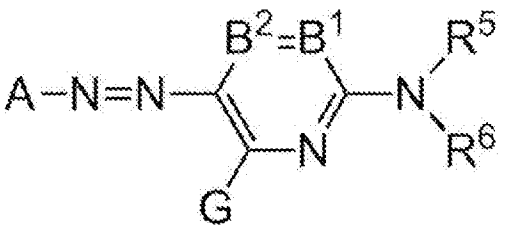
D-24



(光学活性点:1)

[0054] また、好ましいアゾ染料として、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

[化9]



一般式(2)

[0055] 一般式（２）において、Ａは、５員複素環ジアゾ成分Ａ－ＮＨ$_2$の残基を表す。Ｂ^{1}及びＢ^{2}は、各々独立に、－ＣＲ^1＝、－ＣＲ^2＝、又は窒素原子を表し、Ｂ^{1}及びＢ^{2}が同時に窒素原子を表すことはい。Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。Ｇ、Ｒ^1、及びＲ^{2}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換された置換アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。Ｒ^{1}とＲ^5、及び／又は、Ｒ^{5}とＲ^{6}は互いに結合して５員又は６員環を形成してもよい。

[0056] 一般式（２）で表されるアゾ染料については、特開２００６－１２６６４９号公報の段落番号００３３～００７１の記載を参照することができる。

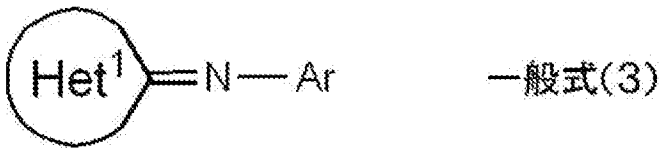
[0057] アゾ系色素の合成は、細田豊著「新染料化学」（昭和４８年１２月２１日技報堂発行）、Ａ．Ｖ．Ｉｖａｓｈｃｈｅｎｋｏ著、Ｄｉｃｈｒｏｉｃ Ｄｙｅｓ ｆｏｒ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｄｉｓｐｌａｙｓ、ＣＲＣ Ｐｒｅｓｓ、１９９４年、Ｂｕｌｌｅｔｉｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｊａｐａｎ，第７６巻、第６０７－

６１２頁、２００３年、Ｂｕｌｌｅｔｉｎ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｊａｐａｎ，第７２巻、第１２７－１３２頁、１９９９年、に記載されている方法により行なうことができる。

[0058] ２．アゾメチン染料

好ましいアゾメチン染料として、下記一般式（３）で表されるものが挙げられる。

[0059] [化10]



一般式(3)

[0060] 一般式（３）において、Ｈｅｔ[1]は、解離性基を有しない環を表し、Ａｒは、解離性基を有しない芳香環又は飽和複素環を表す。中でも、アゾメチン染料は、エーテル系非極性溶媒への溶解性が高く（２５℃、０．１ＭＰａにおけるジヘキシルエーテルへの溶解度が１質量％以上）染料濃度の高いオイル組成とすることができる観点から、染料分子中に炭素数が６～３０である比較的炭素数の多い直鎖又は分岐のアルキル基（好ましくは直鎖アルキル基）を少なくとも１つ有している場合が好ましい。

[0061] 以下、一般式（３）で表されるアゾメチン色素について詳述する。

一般式（３）で表されるアゾメチン色素は、分子中に－SO_3H、－PO_3H_2、－CO_2H、－ＯＨ等の解離性基（ＮＨ基を含まない）を有しない染料であることが好ましい。これにより、エーテル系非極性溶媒に対する溶解性がより向上する。

エーテル系非極性溶媒への溶解性により優れる観点からは、このアゾメチン色素は、その分子中に炭素数６～３０の直鎖又は分岐のアルキル基を有していることが好ましい。

上記アゾメチン色素が分子中に前記直鎖又は分岐のアルキル基を有している場合、該アルキル基は、前記同様の理由から、炭素数６～２０の直鎖又は

分岐のアルキル基が好ましく、該炭素数は６～１０が更に好ましい。

[0062] 前記一般式（３）において、Ｈｅｔ[1]で表される環としては、５員もしくは６員の炭化水素環、又は５員もしくは６員の複素環が挙げられる。該環の例として、ベンゼン環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾロトリアゾール環、ピロロトリアゾール環、ナフタレン環、ピリドン環、バルビツール環などが挙げられる。

[0063] Ｈｅｔ[1]で表される環は、無置換でも置換されていてもよい。Ｈｅｔ[1]が置換されている場合の置換基としては、解離性基を除く置換基の中から適宜選択することができる。該置換基の具体例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、－ＣＯＯＲ[11]、－ＣＯＮＲ[11]Ｒ[12]〔Ｒ[11]及びＲ[12]は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、Ｒ[11]及びＲ[12]は互いに結合して５員環、６員環、又は７員環を形成してもよい。〕が挙げられる。

この置換基における、アルキル基、アルコキシ基、及びアリール基は、後述する一般式（３－２）のＲ[1]におけるアルキル基、アルコキシ基、及びアリール基とそれぞれ同義であり、これらの好ましい態様も同様である。

[0064] Ａｒで表される芳香環、飽和複素環としては、５員又は６員の環が好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピロール環、インドール環、ピリジン環、キノリン環、ピラジン環、キノキサリン環、チアゾール環、チアゾリン環、オキサゾール環、オキサゾリン環、イミダゾール環等の芳香環、並びにピロリジン環、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、チアゾリン、オキサゾリン、イミダゾリン等の飽和複素環が好適に挙げられる。

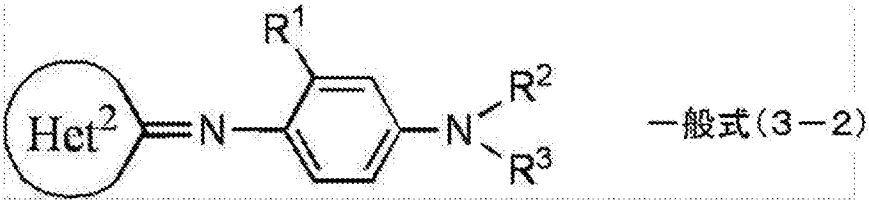
中でも、Ａｒとしては、ベンゼン環、ピロール環、インドール環がより好ましい。

[0065] Ａｒで表される芳香環、飽和複素環は、無置換でも置換されていてもよい。Ａｒが置換されている場合の置換基としては、解離性基を除く置換基の中から適宜選択することができ、具体例として、アルキル基、アルコキシ基、

アリール基、ハロゲン原子が挙げられる。アルキル基、アルコキシ基、及びアリール基は、後述する一般式（３－２）のＲ[1]におけるアルキル基、アルコキシ基、及びアリール基とそれぞれ同義であり、これらの好ましい態様も同様である。

[0066] 一般式（３）で表されるアゾメチン色素のうち、下記一般式（３－２）で表されるアゾメチン色素が好ましい。

[化11]



一般式(3－2)

[0067] 前記一般式（３－２）において、Ｈｅｔ[2]は、解離性基を有しないカプラー母核を表す。Ｈｅｔ[2]で表されるカプラー母核は、色素が色を呈するために必要な分子構造（発色団（母体骨格））のことである。すなわち、カプラー母核は、化合物中において連続する不飽和結合により構成された部分構造（共役系を形成するに必要な部分構造）であり、例えば、芳香族、＞Ｃ＝Ｃ＜、＞Ｃ＝Ｏ、＞Ｃ＝Ｎ－、＞Ｎ＝Ｎ＜、等が連結した構造部分である。カプラー母核の具体的な例として、イソオキサゾロン骨格、ピラゾロン骨格、ピラゾロトリアゾール骨格、ピロロトリアゾール骨格、ベンゾキノン骨格、ナフトキノン骨格、ピリドン骨格、バルビツール骨格、ピリミジン骨格、チオバルビツール骨格、アニリド骨格等が挙げられる。

[0068] 具体的には、カプラー母核として、５員もしくは６員の炭化水素環、又は５員もしくは６員の複素環を含む分子骨格が好適であり、炭化水素環又は複素環の例として、ベンゼン環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾロトリアゾール環、ピロロトリアゾール環、ナフタレン環、ピリドン環、バルビツール環、チオバルビツール環、ピリミジン環などが挙げられる。中でも、カプラー母核としては、例えば、ベンゼン環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾロトリアゾール環、ピロロトリアゾール環、ナフタレン

環が好適に挙げられる。

[0069] 一般式（３－２）中、Ｒ[1]は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表す。Ｒ[1]で表される基には、解離性基は含まれない。

[0070] 一般式（３－２）中、Ｒ[1]で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有してもよく、炭素数１～２０のアルキル基が好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ノルマルブチル基、第３ブチル基、１－メチルシクロプロピル基、３－ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基、ノルマルノニル基、ノルマルウンデシル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、エトキシカルボニルメチル基、パーフルオロアルキル基（例えばパーフルオロメチル基）などが好適に挙げられる。中でも、炭素数１～１５（更には炭素数１～１０）のアルキル基がより好ましく、特に好ましくはメチル基、エチル基、第３ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基である。

[0071] 一般式（３－２）中、Ｒ[1]で表されるアルコキシ基は、無置換でも置換基を有してもよく、炭素数１～２０のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルブトキシ基、第３ブトキシ基、３－ヘプチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ノルマルノニルオキシ基、ノルマルウンデシルオキシ基、クロロメチルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、パーフルオロアルキルオキシ基（例えばパーフルオロメトキシ基）などが好適に挙げられる。中でも、炭素数１～１５（更には炭素数１～１０）のアルコキシ基がより好ましく、特に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、ヘキシルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基である。

[0072] 一般式（３－２）中、Ｒ[1]で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有してもよく、炭素数６～２０のアリール基が好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、４－メトキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、２，６－ジメチルフェニル基、４－ジブチルアミノフェニル基、４－（２－エチルヘキサノイルアミノフェニル基、４－ヘ

キシルフェニル基などが好適に挙げられる。中でも、炭素数６～１６（更には炭素数６～１２）のアリール基がより好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

[0073] 一般式（３－２）中、R^2及びR^3は、各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。R^2、R^3で表される基には、解離性基は含まれない。

[0074] 一般式（３－２）中、R^2、R^3で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有してもよく、炭素数１～３０のアルキル基が好ましい。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ノルマルブチル基、第３ブチル基、１－メチルシクロプロピル基、３－ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基、ノルマルノニル基、ノルマルウンデシル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、エトキシカルボニルメチル基、パーフルオロアルキル基（例えばパーフルオロメチル基）などが好適に挙げられる。中でも、炭素数６～３０のアルキル基がより好ましく、更に好ましくは炭素数６～２０のアルキル基であり、特に好ましくはヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基等である。

[0075] 一般式（３－２）中、R^2、R^3で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有してもよく、炭素数６～１６のアリール基が好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、４－メトキシフェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、４－ジブチルアミノフェニル基、４－（２－エチルヘキサノイルアミノフェニル基、４－ヘキシルフェニル基などが好適に挙げられる。中でも、炭素数６～１２のアリール基がより好ましく、特に好ましくはフェニル基である。

[0076] 一般式（３－２）中、R^1～R^3で表される各基が置換基を有する場合、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等を挙げることができる。

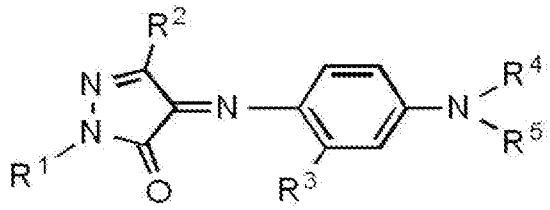
[0077] 前記一般式（３－２）においては、分子中のHet^2及びR^1～R^3における基の少なくとも１つが、炭素数６～３０の比較的炭素数の多い直鎖又は分岐のアルキル基を有していることが好ましい。これより、アゾメチン色素は、

エーテル系非極性溶媒に対してより良好な溶解性を示す。

かかる観点から、一般式（３－２）の構造のうち、Ｒ[1]が水素原子、メチル基、メトキシ基であり、Ｒ[2]及びＲ[3]の一方又は両方が、炭素数６～２０（更には炭素数６～１２）の直鎖又は分岐のアルキル基を表す構造が特に好ましい。

[0078] アゾメチン染料の具体例を以下に示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。なお、Ｍｅはメチルを、Ｅｔはエチルを、Ｐｒはプロピルを、Ｂｕはブチルを、Ｐｈはフェニルをそれぞれ表す。

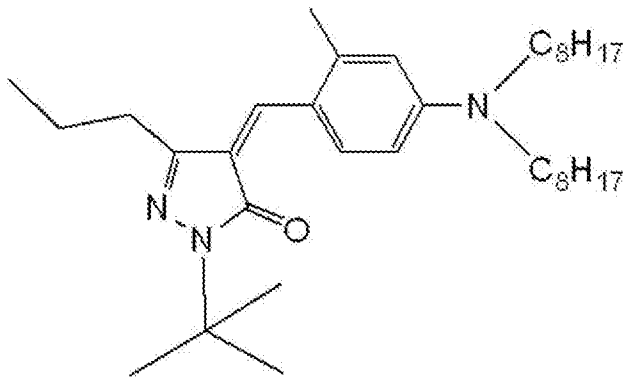
[0079] [化12]



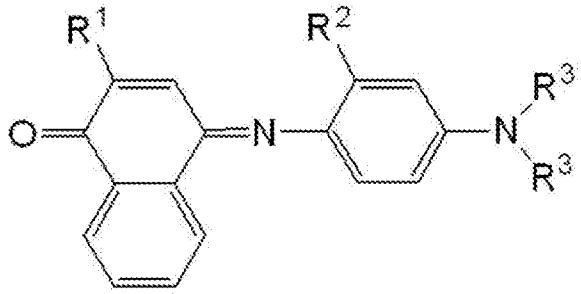
番号	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
E-1	Ph	Me	Me	n-C_8H_{17}	n-C_8H_{17}
E-2	i-Pr	t-Bu	Me	n-C_8H_{17}	n-C_8H_{17}
E-3	C_6H_{13}	EtO	MeO	$CH_2CHEtC_4H_9$	$CH_2CHEtC_4H_9$
E-4	Ph	i-Pr	Et	n-$C_{10}H_{21}$	n-$C_{10}H_{21}$
E-5	n-C_8H_{17}	t-Bu	Me	Et	Et

[0080] [化13]

E-6

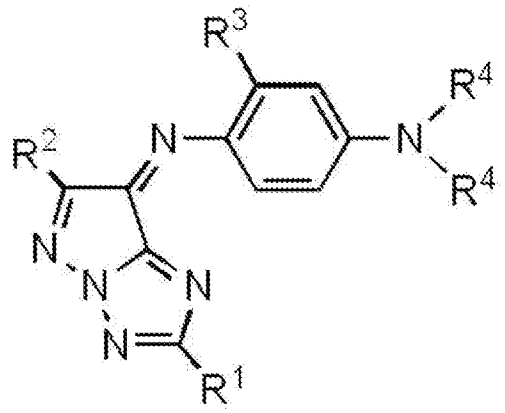


[0081] [化14]



番号	R^1	R^2	R^3
E-7	H	H	n-C_8H_{17}
E-8	Et	H	$CH_2CHEtC_4H_9$
E-9	$CONHC_{16}H_{33}$	Et	Et
E-10	$CONHC_{16}H_{33}$	H	n-Bu

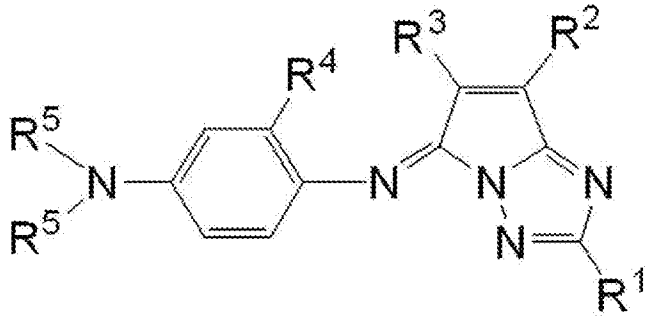
[0082] [化15]



番号	R^1	R^2	R^3	R^4
E-11	i-Pr	t-Bu	H	n-C_8H_{17}
E-12	t-Bu	i-Pr	Me	$CH_2CHEtC_4H_9$

[0083]

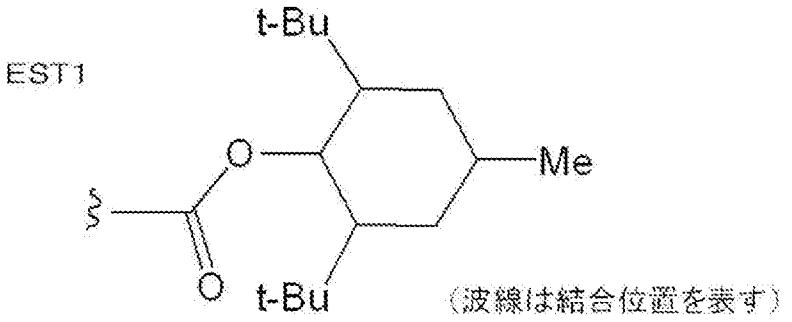
[化16]



番号	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
E-13	4-t-Bu-Ph	EST1	CN	Me	n-C_8H_{17}
E-14	t-Bu	t-Bu	Me	H	$CH_2CHEtC_4H_9$
E-15	n-C_8H_{17}	Me	CN	Et	n-C_8H_{17}
E-16	t-Bu	EST1	MeO	H	n-$C_{10}H_{21}$

[0084] 前記ＥＳＴ１は、下記の構造を表す。

[化17]

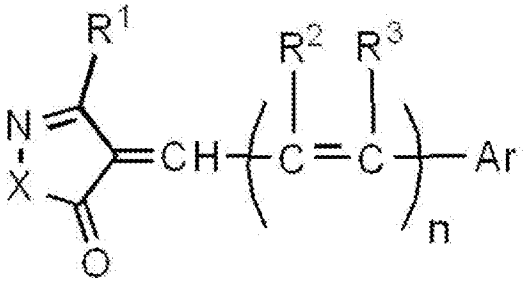


[0085] 本発明におけるアゾメチン色素の合成は、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．），１９５７年、７９巻、５８３頁、特開平９－１００４１７号公報、特開２０１１－１１６８９８号公報、特開２０１１－１２２３１号公報、 特開２０１０－２６０９４１号公報、特開２００７－２６２１６５号公報に記載の方法に準じて行なうことができる。

[0086] ３．メチン染料

好ましいメチン染料として、下記一般式（４）で表されるものが挙げられる。

[0087] [化18]



一般式(4)

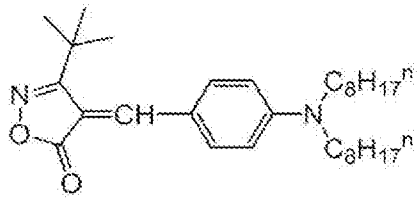
[0088] 一般式（４）において、Ｒ[1]は、水素原子、アルキル基、アリール基、－ＣＯＯＲ[11]、又は－ＣＯＮＲ[11]Ｒ[12]を表し、Ａｒは芳香環を表す。Ｒ[2]、Ｒ[3]は、各々独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。Ｒ[11]及びＲ[12]は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。Ｒ[11]、Ｒ[12]は、互いに結合して５員環、６員環、又は７員環を形成してもよい。ｎは、０～２の整数を表す。Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、及びＡｒは、解離性基を有しない。Ｘは、酸素原子もしくはＮ－Ｒ[13]であり、Ｒ[13]は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

[0089] アゾメチン染料の具体例を以下に示す。但し、本発明においては、これらに制限される物ではない。なお、Ｍｅはメチル基を、Ｅｔはエチルを、Ｐｒはプロピルを、Ｂｕはブチルを、Ｐｈはフェニルをそれぞれ表す。

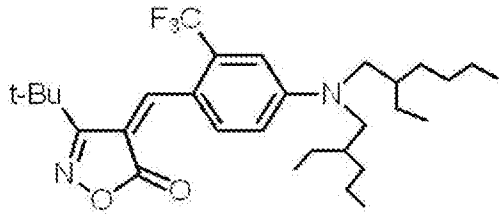
[0090]

[化19]

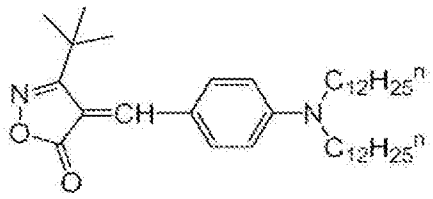
F-1



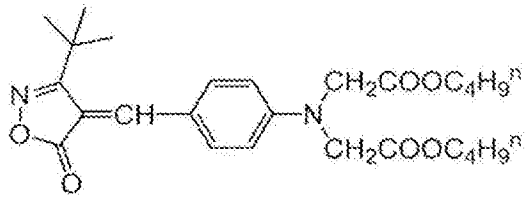
F-5



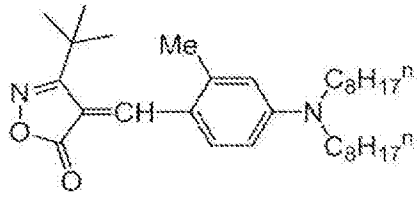
F-2



F-3

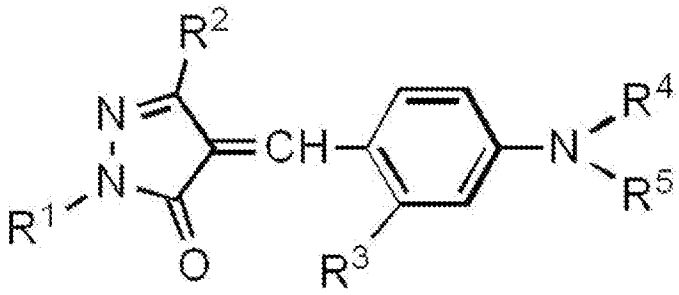


F-4



[0091]

[化20]



番号	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
F-6	Me	Me	H	$n\text{-}C_8H_{17}$	$n\text{-}C_8H_{17}$
F-7	i-Pr	t-Bu	Me	$n\text{-}C_8H_{17}$	$n\text{-}C_8H_{17}$
F-8	C_6H_{13}	EtO	MeO	$n\text{-}C_8H_{17}$	$n\text{-}C_8H_{17}$
F-9	Ph	i-Pr	Et	$n\text{-}C_{10}H_{21}$	$n\text{-}C_{10}H_{21}$
F-10	$n\text{-}C_8H_{17}$	Me	ET1	Et	Et

[0092] 前記ＥＴ１は、下記の構造を表す。

[化21]

ET1



（波線は結合部位を表す）

[0093] これらの化合物は、特許第２７０７３７１号、並びに特開平５－４５７８９号、特開２００９－２６３５１７号、及び特開平３－７２３４０号の各公報などに示す公知の方法で製造することができる。

[0094] ４．フタロシアニン染料

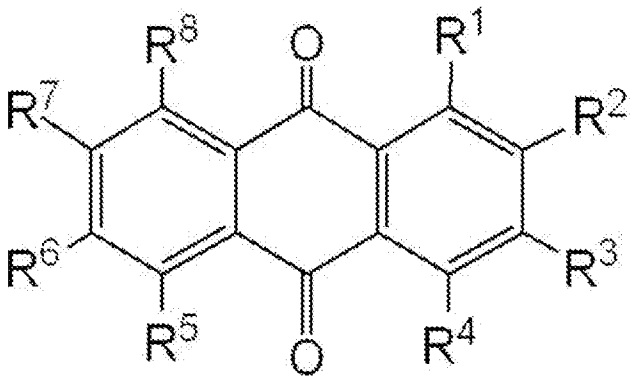
フタロシアニン染料としては、炭素数６以上のアルキル基を有するものが好ましい。

具体例としては、例えば、Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ Ｅｘｐｒｅｓｓ、第４巻、第２１６０４頁、２０１１年、Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ，第１８３巻、第４１１頁、１９９０年、Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ，第２６０巻、第２５５頁、１９９５年に記載されているものや、特開２００６－１３３５０８号公報に記載の一般式（Ｃ１）で表される色素などが適宜用いられる。

[0095] ５．アントラキノン染料

好ましいアントラキノン染料として、下記一般式（５）で表されるものが挙げられる。

[0096] [化22]



一般式(5)

[0097] 一般式（５）において、R^1，R^4，R^5，R^8は、各々独立に、水素原子、$NR^{11}R^{12}$、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシ、アリールオキシ基を表し、R^2，R^3，R^6，R^7は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基を表す。R^{11}及びR^{12}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、R^{11}とR^{12}とが同時に水素原子を表すことはない。一般式（５）では、炭素数４以上のアルキル基を有する形態が好ましい。具体例としては、ＷＯ２００８／１４２０８６号記載のものが挙げられる。

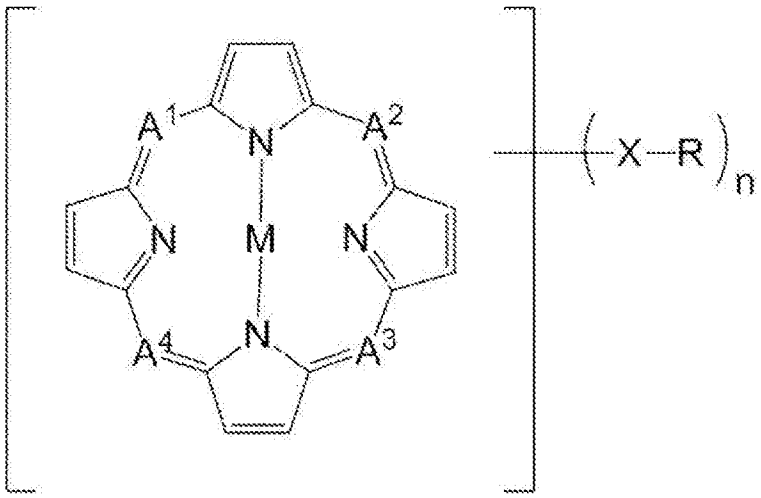
アントラキノン系色素の合成は、細田豊著「新染料化学」（昭和４８年１２月２１日技報堂発行）、Ａ．Ｖ．Ｉｖａｓｈｃｈｅｎｋｏ著、Ｄｉｃｈｒ

ｏｉｃ Ｄｙｅｓ ｆｏｒ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｄｉｓｐｌａｙｓ、ＣＲＣ Ｐｒｅｓｓ、１９９４年に記載されている方法により行なうことができる。

[0098] ６．ポルフィリン染料

好ましいポルフィリン染料として、下記一般式（６）で表される化合物が挙げられる。

[0099] [化23]



一般式（６）

[0100] 一般式（６）において、A^1～A^4は、それぞれ独立に、窒素原子（－Ｎ＝）、又は－Ｃ（R^1）＝を表し、Ｍは、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物、金属ハロゲン化物、又は２個の水素原子を表し、－Ｘ－Ｒは、ピロール環に置換する一価の基を表す。Ｒは、炭素数４～３０のアルキル基を表し、Ｘは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は－Ｎ（R^2）－を表し、ｎは、１～８の整数を表す。R^1は、水素原子、アルキル基、アリール基、又は－X^{11}－R^{11}を表し、R^2は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R^{11}は、炭素数４～３０のアルキル基を表し、X^{11}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は－Ｎ（R^{12}）－を表す。R^{12}は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。

[0101] R^1で表されるアルキル基としては、炭素数１～２０（より好ましくは１～１５）のアルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖アルキル基であっても

分岐アルキル基であっても環状アルキル基であってもよい。また、アルキル基は、必要に応じ、後述する置換基によって置換されていてもよい。

R^1で表されるアリール基としては、炭素数６～２０（より好ましくは６～１５）のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。アリール基は、必要に応じ、後述する置換基によって置換されていてもよい。

R^1が－X^{11}－R^{11}を表す場合におけるX^{11}及び該R^{11}については後述する。

[0102] ポルフィリン染料のうち、A^1～A^4が窒素原子（－Ｎ＝）を表す染料は、紫～シアンの色相の染料として好適であり、A^1～A^4が－Ｃ（R^1）＝を表す染料は、イエローの色相の染料として好適である。

A^1～A^4は、本発明の効果をより効果的に奏する観点より、窒素原子が好ましい。

[0103] Ｍで表される金属原子としては、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｒｈ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｐｂ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、等が挙げられる。

Ｍで表される金属酸化物としては、ＶＯ、ＴｉＯ、等が挙げられる。

Ｍで表される金属水酸化物としては、$Si(OH)_2$等が挙げられる。

Ｍで表される金属ハロゲン化物としては、ＡｌＣｌ、ＩｎＣｌ、ＦｅＣｌ、$TiCl_2$、$SnCl_2$、$SiCl_2$、$GeCl_2$、等が挙げられる。

Ｍとしては、色相及びモル吸光係数の観点からは、金属原子、金属ハロゲン化物、又は２個の水素原子が好ましく、Ｍｇ、Ｃｕ、Ｚｎ、ＡｌＣｌ、又は２個の水素原子がより好ましく、Ｍｇ又は２個の水素原子が特に好ましい。

[0104] 一般式（６）中の－Ｘ－Ｒは、一般式（６）中に含まれる４つのピロール環に置換する一価の基を表す。一般式（６）で表されるポルフィリン系染料において、－Ｘ－Ｒによって置換可能な位置は８箇所（各ピロール環の３位及び４位）である。

一般式（６）中のｎは、－Ｘ－Ｒの数を表し、１～８の整数である。ｎと

しては、本発明の効果をより効果的に奏する観点からは、４～８の整数が好ましく、６～８の整数がより好ましく、８が最も好ましい。ｎが２以上の整数である場合、２以上存在するーＸーＲは、同一であっても異なっていてもよい。

[0105] ーＸーＲ中のＲで表される「炭素数４～３０のアルキル基」は、直鎖アルキル基であっても分岐アルキル基であっても環状アルキル基であってもよいが、染料の溶解性の観点からは、分岐アルキル基であることが好ましい。Ｒで表されるアルキル基の炭素数が４以上であると、染料の溶解性が良好であり、応答性に優れ、バックフロー現象も小さい。また、Ｒで表されるアルキル基の炭素数が３０以下であると、染料の分子量が大きくなり過ぎず、染料の溶解性やモル吸光係数を良好に維持することができる。アルキル基の中でも、炭素数４～２０のアルキル基が好ましく、炭素数８～１０のアルキル基が更に好ましく、炭素数４～２０（より好ましくは炭素数８～１０）の分岐アルキル基が特に好ましい。

Ｒで表されるアルキル基は、必要に応じて、後述する置換基によって置換されていてもよい。例えば、応答性向上及びバックフロー抑制の観点からは、Ｒで表されるアルキル基が、フッ化アルキル基であることも好ましい。

[0106] ーＸーＲ中のＸで表される「ーＮ（R^2）ー」におけるR^2は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R^2で表されるアリール基は、R^1で表されるアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、R^2で表されるアルキル基は、R^1で表されるアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Ｘとしては、特に限定はないが、色相の観点から、単結合、酸素原子、又は硫黄原子が好ましく、単結合又は硫黄原子が特に好ましい。

[0107] R^1がーX^{11}ーR^{11}を表す場合、R^{11}は、炭素数４～３０のアルキル基を表し、X^{11}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又はーＮ（R^{12}）ーを表す。該R^{12}は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。R^{11}及びR^{12}は、各々独立に、Ｒ及びR^2と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、

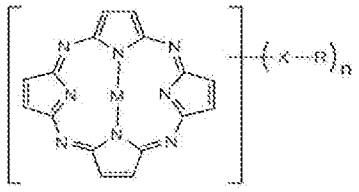
X^{11}の好ましい範囲は、Ｘの好ましい範囲と同様である。

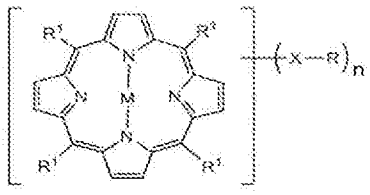
[0108] 一般式（６）で表されるポルフィリン系染料（特定ポルフィリン系染料）は、必要に応じ、置換基によって置換されていてもよい。該置換基による置換位置には特に制限はないが、例えば、Ｒ、R^1、R^2が挙げられる。更には、４つのピロール環のうち、－Ｘ－Ｒによって置換されていない箇所が挙げられる。応答性向上及びバックフロー抑制の観点からは、フッ素原子によって置換されたポルフィリン系染料も好ましい。

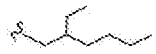
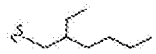
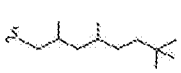
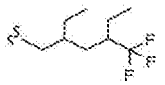
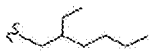
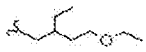
[0109] 以下、ポルフィリン染料の具体例を示す。但し、本発明は、これらに制限されるものではない。なお、以下の具体例において、Ｅｔはエチル基を、Ｂｕはブチル基を、Ｈｅｘはヘキシル基を、Ｏｃｔはオクチル基をそれぞれ表す。また、「Ｒ」欄及び「R^{11}」欄に示した基の波線は、結合位置を表す。また、「Ｍ」欄がＨである具体例は、一般式（６）中のＭが、２個の水素原子である具体例である。

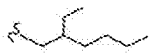
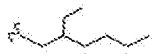
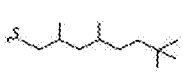
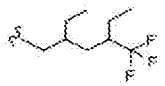
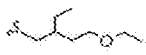
[0110]

[化24]



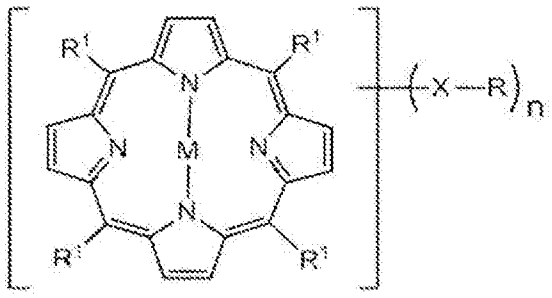


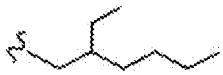
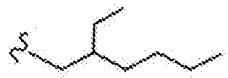
No	X	R	n	M
1	S		8	H
2	S		8	Mg
3	NH		6	Cu
4	O		8	Mg
5	—		4	H
6	NBu		2	Zn
7	—		6	H

No	R'	X	R	n	M
8	H	O		2	Cu
9	Et	S		8	H
10	Hex	NH		8	H
11	Et	O		8	H
12	Oct	—		4	H
13	H	NH		4	AlCl

[0111]

[化25]



No	R^1	X^{11}	R^{11}	X	R	n	M
14	$-X^{11}-R^{11}$	—		—		8	H

[0112] ～各種添加剤～

本発明の染料組成物（オイル）は、必要に応じて、他の成分として界面活性剤や、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。添加剤を含む場合、その含有量は特に制限されるものではないが、通常はオイルの全質量に対して２０質量％以下程度である。

[0113] 染料組成物は、一種単独の染料を用いて黒色等のインクとして調製されたものでもよく、複数の染料を混合して黒色等のインクとして調製されたものでもよい。

複数の染料を組み合わせて用いる場合、その組み合わせとしては、吸収波長が４００～５００ｎｍの範囲のイエロー染料、吸収波長が５００～６００ｎｍの範囲のマゼンタ染料、吸収波長が６００～７００ｎｍの範囲のシアン染料を混合して用いることが好ましい。

ここで、「黒色」とは、４５０ｎｍ、５００ｎｍ、５５０ｎｍ、６００ｎｍにおける各々の透過率のうち、最大値となる透過率と最小値となる透過率との差が２０％以下である性質を示し、前記差は、好ましくは１５％以下で

あり、特に好ましくは１０％以下である。

[0114] 次に、本発明のエレクトロウェッティング表示装置の実施形態を図１～図２を参照して説明する。

既述の本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物は、後述するように、疎水性絶縁膜と第２の基板との間に疎水性絶縁膜上を移動可能に設けられる非導電性のオイル相として用いられる。また、本実施形態では、導電性を有する第１の基板としてＩＴＯ付ガラス基板を備え、また、オイル相を構成する非極性溶媒としてエーテル系非極性溶媒を用い、且つ親水性液体として電解質水溶液を用いた構成となっている。

[0115] 図１は、本実施形態に係るエレクトロウェッティング表示装置の電圧オフ時における状態を示す。

図１に示すように、本実施形態のエレクトロウェッティング表示装置１００は、導電性を有する基板（第１の基板）１１と、基板１１に対向させて配置された導電性を有する基板（第２の基板）１２と、基板１１上に配設された疎水性絶縁膜２０と、疎水性絶縁膜２０及び基板１２間のシリコーンゴム壁２２ａとシリコーンゴム壁２２ｂとにより区画された領域に充填された親水性液体１４及び本発明に係る染料組成物（オイル）１６とを備えている。疎水性絶縁膜２０と基板１２との間がシリコーンゴム壁２２ａとシリコーンゴム壁２２ｂとで区画された領域は、オイル１６の移動により画像表示を行なう表示部（表示セル）として構成されている。

[0116] 従来から、エレクトロウェッティング技術に関して種々の検討がなされているところ、オイル相を形成する非極性溶媒としての、従来からデカン等の炭化水素系溶媒中に、色素としての染料を含有させると、画像表示する際の応答性が低下し、電圧印加状態で保った際のバックフローも悪化する傾向がある。これは、表示画像の品質を高めるため、染料濃度を高めようとした場合により顕著に現れる。

これに対して、オイル相に使用する溶媒として、エーテル系の非極性溶媒を使用した場合には、親水性液体と疎水性絶縁膜との両界面でオイルを安定

的に存在させることができる。つまり、オイル相は、親水性液体と疎水性絶縁膜との間に比較的均一な厚みの薄膜として存在する。したがって、オイルが弾かれて不均一に存在することがないため、本発明によるエレクトロウェッティング表示装置では、高濃度で濃度ムラの少ない画像が得られ、画像表示時の応答性や電圧印加状態でのバックフロー特性に優れている。そのため、例えばデカン等のような、エーテル系非極性溶媒以外の溶媒を用いた従来のエレクトロウェッティング表示装置に比べ、より優れた画像表示特性が発現する。

[0117] 本実施形態のエレクトロウェッティング表示装置１００では、基板１１は、基材１１ａと、基材１１ａに設けられ、導電性を有する導電膜１１ｂとを有しており、基板表面の全面が導電性を示すように構成されている。また、基板１２は、基板１１と対向する位置に配設されている。基板１２は、基板１１と同様に、基材１２ａと、基板１２ａに設けられ、導電性を有する導電膜１２ｂとを有しており、基板表面の全面が導電性を示すように構成されている。ここで、導電性とは、比抵抗が10^6Ω・ｃｍ未満である性質をいう。

本実施形態では、基板１１及び基板１２は、透明性のガラス基板と、その上に設けられた透明性のＩＴＯ膜とで構成されている。

[0118] 基材１１ａ及び基材１２ａは、装置の表示形態に応じて、透明性材料又は不透明材料のいずれを用いて形成されたものでもよい。画像を表示する観点からは、基材１１ａ及び基材１２ａの少なくとも一方は、光透過性を有していることが好ましい。具体的には、基材１１ａ及び基板１２の少なくとも一方が、３８０ｎｍ～７７０ｎｍの波長領域全域において８０％以上（より好ましくは９０％以上）の透過率を有していることが好ましい。

[0119] 基材１１ａ及び基材１２ａに用いる材料の例としては、ガラス基板（例えば、無アルカリガラス基板、ソーダガラス基板、パイレックス（登録商標）ガラス基板、石英ガラス基板等）、プラスチック基板（例えば、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）基板、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）基板、ポリカーボネート（ＰＣ）基板、ポリイミド（ＰＩ）基板等）、アルミ

基板やステンレス基板等の金属基板、シリコン基板等の半導体基板等を用いることができる。中でも、光透過性の観点から、ガラス基板又はプラスチック基板が好ましい。

また、基材として、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）が設けられたＴＦＴ基板を用いることもできる。この場合、導電膜がＴＦＴに接続された形態（すなわち、導電膜がＴＦＴに接続された画素電極である形態）が好適である。これにより、画素ごとに独立して電圧を印加できるようになり、ＴＦＴを備えた公知の液晶表示装置と同様に、画像表示装置全体のアクティブ駆動が可能となる。

ＴＦＴ基板における、ＴＦＴ、各種配線、積蓄容量等の配置については、公知の配置とすることができ、例えば、特開２００９－８６６６８号公報に記載された配置を参照することができる。

[0120] 導電膜１１ｂ及び導電膜１２ｂは、装置の表示形態に応じて、透明性の膜又は不透明膜のいずれであってもよい。導電膜は、導電性を有する膜のことであり、導電性とは、電圧を印加できる程度の電気伝導性を有していればよく、表面抵抗が５００Ω／□以下（好ましくは７０Ω／□以下、より好ましくは６０Ω／以下、更に好ましくは５０Ω／□以下）の性質を有していることをいう。

[0121] 導電膜は、銅膜などの不透明な金属膜、又は透明膜のいずれでもよいが、光透過性を与えて画像表示を行なう観点からは、透明導電膜が好ましい。透明導電膜は、３８０ｎｍ～７７０ｎｍの波長領域全域において８０％以上（より好ましくは９０％以上）の透過率を有していることが好ましい。透明導電膜の例としては、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ：Ｉｎｄｉｕｍ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ）、酸化インジウム亜鉛（ＩＺＯ：Ｉｎｄｉｕｍ Ｚｉｎｃ Ｏｘｉｄｅ）、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、及び酸化マグネシウムの少なくとも１種を含む膜が挙げられる。中でも、透明導電膜としては、光透過性及び導電性の点で、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）を含む膜が好ましい。

ＩＴＯを含む膜における酸化スズの量は、抵抗値を小さくする点で、５～１５質量％の範囲が好ましく、８～１２質量％の範囲がより好ましい。

[0122] 導電膜の比抵抗としては、特に制限はなく、例えば、１．０×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ以下とすることができる。

[0123] 好ましい形態として、基板１２の導電膜１２ｂに表示画素をなす複数の表示セルに対して共通の電位を付与する一方、基板１１の導電膜１１ｂには表示画素（表示セル）毎に独立した電位を付与することで、各表示セル（画素）に独立した電圧を印加する形態が挙げられる。この形態については、公知の液晶表示装置の形態を参照することができる。

[0124] 本実施形態では、基板１２は、基板１１と同様に導電性を有する基板として配設されているが、基板１２は導電膜を設けずに導電性を有しない態様でもよく、導電膜１１ｂと親水性液体１４との間で電圧印加するようにしてもよい。この場合、基板１２の構成に特に制限はなく、例えば上記の基材１２ａに用いられる例として挙げた材料を用いることができる。

[0125] 疎水性絶縁膜２０は、基板１１の導電膜１１ｂの全面に亘って設けられており、少なくともオイル１６と接している。この疎水性絶縁膜は、電圧が印加されていないときは（画像非表示時）、主としてオイルと接触した状態にあり、電圧が印加されたときは（画像表示時）、オイルがその表面を移動し、オイルが存在しなくなった領域は親水性液体と接触している状態となる。

[0126] 疎水性とは、水を接触させたときの接触角が６０°以上である性質をいい、好ましくは接触角が７０°以上（より好ましくは８０°以上）である性質をいう。

接触角は、ＪＩＳ Ｒ３２５７「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」内の「６．静滴法」に記載された方法が適用される。具体的には、接触角測定器（協和界面科学（株）製の接触角計ＣＡ－Ａ）を用い、２０メモリの大きさの水滴をつくり、針先から水滴を出して、疎水性絶縁膜に接触させて水滴を形成し、１０秒静置後、接触角計の覗き穴から水滴の形状を観察したときの接触角θ（２５℃）から求められる。

[0127] 絶縁膜の「絶縁」とは、比抵抗が$10^{7}\Omega\cdot cm$以上である性質をいい、好ましくは比抵抗が$10^{8}\Omega\cdot cm$以上（より好ましくは$10^{9}\Omega\cdot cm$以上）である性質をいう。

[0128] 疎水性絶縁膜は、オイル１６との間で親和性を示し、親水性液体１４との親和性が低い絶縁膜を用いることができるが、電圧印加を繰り返すことでオイルを移動させることにより生じる膜劣化を抑制する観点から、多官能性化合物に由来する架橋構造を有する膜が好ましい。中でも、疎水性絶縁膜は、重合性基を２つ以上有する多官能性化合物に由来する架橋構造を有する膜がより好ましい。架橋構造は、多官能性化合物の少なくとも１種を（必要に応じ他のモノマーとともに）重合させることにより好適に形成される。

本実施形態では、５員環状パーフルオロジエンを共重合した共重合体で構成されている。

[0129] 多官能性化合物は、分子中に重合性基を２つ以上有する化合物である。重合性基としては、ラジカル重合性基、カチオン重合性基、縮合重合性基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基、アリル基、アルコキシシリル基、α－フルオロアクリロイル基、エポキシ基、－Ｃ（Ｏ）ＯＣＨ＝CH_2等が好ましい。また、多官能性化合物に含まれる２つ以上の重合性基は、同一であっても互いに異なっていてもよい。

架橋構造の形成において、多官能性化合物は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0130] 多官能性化合物としては、公知の多官能の重合性化合物（ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、縮合重合性化合物等）を用いることができる。多官能性化合物としては、例えば、多官能アクリレートとして、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネ

オペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化イソシアヌール酸トリアクリレート、トリ（２－ヒドロキシエチルイソシアヌレート）トリアクリレート、プロポキシレートグリセリルトリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールオリゴアクリレート、１，４－ブタンジオールオリゴアクリレート、１，６－ヘキサンジオールオリゴアクリレート、トリメチロールプロパンオリゴアクリレート、ペンタエリスリトールオリゴアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等が挙げられる。

[0131] 多官能性化合物としては、上記以外にも、例えば、特開２００８－１８１０６７号公報の段落００３１～００３５、特開２００８－１３９３７８号公報の段落０１４９～０１５５、特開２０１０－１３４１３７号公報の段落０

１４２～０１４６等に記載の公知の重合性化合物の中から、多官能の重合性化合物を適宜選択して用いることができる。

[0132] 多官能性化合物は、分子中に重合性基を３つ以上（好ましくは４つ以上、より好ましくは５つ以上）有することが好ましい。これにより、膜中における架橋構造の密度を更に増加させることができるので、電圧印加を繰り返したときの疎水性絶縁膜の劣化がさらに抑制される。

[0133] 多官能性化合物としては、含フッ素化合物が好ましく、フッ素含有率が分子量の３５質量％以上（好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上）である多官能性化合物がより好ましい。多官能性化合物がフッ素原子を（特にフッ素含有率が分子量の３５質量％以上）含むことにより、疎水性絶縁膜の疎水性がより向上する。多官能性化合物におけるフッ素含有率の上限には特に制限はないが、上限は、例えば分子量の６０質量％（好ましくは５５質量％、より好ましくは５０質量％）とすることができる。

多官能性化合物である含フッ素化合物としては、例えば、特開２００６－２８２８０号公報の段落０００７～００３２に記載された含フッ素化合物を用いることができる。

[0134] 多官能性化合物の重合方法は、好ましくは塊状重合又は溶液重合である。

重合の開始方法は、重合開始剤（例えばラジカル開始剤）を用いる方法、光又は放射線を照射する方法、酸を加える方法、光酸発生剤を添加した後に光を照射する方法、加熱により脱水縮合させる方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二著、「高分子合成方法」改訂版（日刊工業新聞社刊、１９７１年）や大津隆行・木下雅悦共著、「高分子合成の実験法」、化学同人、昭和４７年、１２４～１５４頁に記載されている。

[0135] 疎水性絶縁膜は、多官能性化合物を含有する硬化性組成物を用いて好適に作製される。硬化性組成物に含まれる多官能性化合物は、１種又は２種以上のいずれでもよく、硬化性組成物は、さらに単官能性化合物を含んでもよい。単官能性化合物としては、公知の単官能モノマーを用いることができる。

[0136] 硬化性組成物中における多官能性化合物の含有量（２種以上である場合には総含有量；以下同じ）は特に制限はないが、硬化性の観点からは、硬化性組成物の全固形分に対し、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上が特に好ましい。全固形分とは、溶剤を除いた全成分をいう。

[0137] 硬化性組成物は、さらに溶剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタムなどが挙げられる。

硬化性組成物中における溶剤の含有量（２種以上である場合には総含有量）は、硬化性組成物の全質量に対して、２０～９０質量％が好ましく、３０～８０質量％がより好ましく、４０～８０質量％が特に好ましい。

[0138] 硬化性組成物は、さらに重合開始剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。重合開始剤としては、熱及び光の少なくとも一方の作用によりラジカルを発生する重合開始剤が好ましい。

熱の作用によりラジカル重合を開始する重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、有機アゾ化合物、ジアゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。無機過酸化物としては、例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、有機アゾ化合物として２－アゾービスーイソブチロニトリル、２－アゾービスープロピオニトリ

ル、２－アゾービス－シクロヘキサンジニトリル等が、ジアゾ化合物としては、例えばジアゾアミノベンゼン、ｐ－ニトロベンゼンジアゾニウムなどが挙げられる。

[0139] 光の作用によりラジカル重合を開始する重合開始剤としては、ヒドロキシアルキルフェノン類、アミノアルキルフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、２，３－ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類などの化合物が挙げられる。

ヒドロキシアルキルフェノン類の例には、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－ヒロドキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン、１－ヒドロキシジメチルフェニルケトン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが含まれる。

アミノアルキルフェノン類の例には、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イルフェニル）ブタン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オンが含まれる。

アセトフェノン類の例には、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアセトフェノンが含まれる。

ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。

ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、２，４－ジクロロベンゾフ

ェノン、４，４－ジクロロベンゾフェノン及びｐ－クロロベンゾフェノンが含まれる。

ホスフィンオキシド類の例には、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

また、これらの重合開始剤と併用して増感色素を用いることもできる。

[0140] 重合開始剤の含有量は特に制限されないが、硬化性組成物の全固形分に対して０．１～１５質量％が好ましく、より好ましくは０．５～１０質量％であり、特に好ましくは２～５質量％である。

[0141] 硬化性組成物は、必要に応じて、その他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、無機酸化物微粒子、シリコーン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤等が挙げられる。

その他の成分を含有する場合、その含有量は、硬化性樹脂組成物の全固形分に対して０～３０質量％の範囲であることが好ましく、０～２０質量％の範囲であることがより好ましく、０～１０質量％の範囲であることが特に好ましい。

[0142] 疎水性絶縁膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、５０ｎｍ～１０μｍが好ましく、より好ましくは１００ｎｍ～１μｍである。疎水性絶縁膜の膜厚が上記範囲であると、絶縁性と駆動電圧とのバランスの点で好ましい。

[0143] ～疎水性絶縁膜の形成方法～

疎水性絶縁膜は、下記の方法により好適に作製できる。すなわち、

基板１１の導電性が付与されている面（本実施形態では基板１１の導電膜１１ｂの表面）に、多官能性化合物を含有する硬化性組成物を付与して硬化性層を形成する硬化性層形成工程と、形成された硬化性層中の多官能性化合物を重合させて該硬化性層を硬化させる硬化工程とを有する方法である。このような方法により、架橋構造を有する疎水性絶縁膜が形成される。

[0144] 基板１１上に硬化性層である疎水性絶縁膜２０を形成する場合、公知の塗

布法又は転写法により行なうことができる。

塗布法による場合、基板１１上に硬化性組成物を塗布し（好ましくは乾燥させて）硬化性層を形成する。塗布法としては、例えば、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法等の公知の方法を用いることができる。

転写法による場合、あらかじめ硬化性組成物を用いて形成された硬化性層を有する転写材料を準備しておき、該転写材料の硬化性層を基板１１上に転写することにより、基板１１上に硬化性層を形成する。転写法の詳細については、例えば、特開２００８－２０２００６号公報の段落００９４～０１２１や特開２００８－１３９３７８号公報の段落００７６～００９０を参照することができる。

[0145] 硬化性層の硬化（多官能性化合物の重合）は、例えば、活性エネルギー線の照射（以下、露光ともいう）及び加熱の少なくとも一方を施すことにより行なえる。

露光に用いられる活性エネルギー線としては、例えば、紫外線（ｇ線、ｈ線、ｉ線等）、電子線、Ｘ線が好ましく用いられる。露光は、プロキシミティ方式、ミラープロジェクション方式、ステッパー方式等の公知の露光装置を用いて行なってもよい。露光時の露光量は、例えば、１０ｍＪ／ｃｍ^2～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とすることができ、５０ｍＪ／ｃｍ^2～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましい。

露光の際には、所定のフォトマスクを介して露光し、次いでアルカリ溶液などの現像液を用いて現像することにより、所望とするパターンにパターニングされた疎水性絶縁膜を得ることも可能である。

また、加熱は、例えば、ホットプレートや炉を用いた公知の方法により行なうことができる。加熱温度は適宜設定できるが、例えば１００℃～２８０℃とすることができ、１５０℃～２５０℃が好ましい。加熱時間も適宜設定できるが、例えば、２分～１２０分とすることができ、５分～６０分が好ま

しい。

[0146] 本実施形態において、疎水性絶縁膜２０と基板１２との間には、親水性液体１４とオイル１６とが注入されている。

[0147] 親水性液体１４とオイル１６とは、互いに混じり合わない液体であり、図１～図２に示すように、界面１７Ａ又は界面１７Ｂを境に互いに分離して存在している。なお、図１～図２において、界面１７Ａは、電圧オフ状態での親水性液体１４とオイル１６との界面を表し、界面１７Ｂは、電圧オン状態における親水性液体１４とオイル１６との界面を表す。

[0148] オイル１６は、比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒（ここではジヘキシルエーテル）及び染料を少なくとも含有する非導電性の液体（エレクトロウェッティング表示用染料組成物）であり、染料の含有濃度をオイル相全体に対して１０質量％以上として構成されている。

オイルは、染料を含むことで着色されており、染料の含有濃度を１０質量％以上（好ましくは２０質量％以上）の範囲とすると、コントラスト比がより高く、識別性や鮮明さにより優れた画像が得られる。このような濃度で染料を含む組成をオイル相とする従来のエレクトロウェッティング表示装置では、電圧印加したときのオイルの応答性が低下しやすく、画像表示性が損なわれやすいが、本発明ではオイル相を構成する溶媒として、比誘電率が５以下であるエーテル系溶媒を選択的に用いることで、オイルの応答性を良好に保ち、電圧印加時のバックフローを抑制して、画像表示性に優れたエレクトロウェッティング表示装置が得られる。

[0149] オイルは、比誘電率が小さいことが好ましい。オイルの比誘電率は、１０．０以下の範囲が好ましく、２．０～１０．０の範囲がより好ましい。比誘電率がこの範囲内であると、比誘電率が１０．０を超える場合と比較して、応答速度が速く、より低い電圧で駆動（動作）させ得る点で好ましい。

比誘電率は、オイルをセルギャップ１０μｍのＩＴＯ透明電極付きガラスセルに注入し、得られたセルの電気容量を、エヌエフ株式会社製の型式２３５３ＬＣＲメーター（測定周波数：１ｋＨｚ）を用いて２０℃、４０％ＲＨ

にて測定される値である。

[0150] オイルの粘度としては、２０℃での動的粘度で１０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましい。中でも、粘度は、０．０１ｍＰａ・ｓ以上が好ましく、更には０．０１ｍＰａ・ｓ以上８ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。オイルの粘度が１０ｍＰａ・ｓ以下であることで、粘度が１０ｍＰａ・ｓを超える場合と比較して、応答速度が速くより低い電圧で駆動させ得る点で好ましい。なお、動的粘度は、粘度計（５００型、東機産業（株）製）を用いて２０℃に調整して測定される値である。

[0151] オイルは、実質的に後述する親水性液体と混ざり合わないことが好ましい。具体的には、オイルの親水性液体に対する溶解度（２５℃）が、０．１質量％以下であることが好ましく、０．０１質量％以下がより好ましく、０．００１質量％以下が特に好ましい。

[0152] 本発明のエレクトロウェッティング表示装置のＯＤ（画像濃度）値は、高いほど画像の識別性や鮮明さがより向上する。そのため、本発明における特定色素の極大吸収波長におけるＯＤ値は、オイル層の厚み当たり０．５／μｍ以上が好ましく、より好ましくは０．６５／μｍ以上であり、更に好ましくは１．０／μｍ以上である。

[0153] 親水性液体１４は、導電性の親水性液体である。導電性とは、比抵抗10^5Ω・ｃｍ以下（好ましくは10^4Ω・ｃｍ以下）の性質をいう。

[0154] 親水性液体は、例えば、電解質及び水性溶媒を含んで構成される。

電解質としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、テトラブチルアンモニウムクロリド等の塩が挙げられる。親水性液体中における電解質の濃度は、０．１ｍｏｌ／Ｌ～１０ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．１ｍｏｌ／Ｌ～５ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。

水性溶媒としては、水及びアルコールが好適であり、さらに水以外の水性溶媒を含んでいてもよい。アルコールとしては、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

水性溶媒は、界面活性剤を含まない方が応答性の観点から好ましい。

[0155] エレクトロウェッティング表示装置１００には、導電膜１１ｂと親水性液体１４を介して導電膜１２ｂとの間に電圧を印加するための電源２５（電圧印加手段）及びこの電圧をオン／オフするためのスイッチ２６が電気的に接続されている。

[0156] 本実施形態では、基板１２に設けられている導電膜１２ｂに電圧印加することで、親水性液体１４への電圧（電位）の印加が行なえるようになっている。このように、本実施形態では、基板１２の親水性液体１４に接する側の表面が導電性を有する構成（基材１２ａの親水性液体１４に接する側に導電膜としてＩＴＯ膜が存在する構成）となっているが、この形態に限られるものではない。例えば、基板１２に導電膜１２ｂを設けずに親水性液体１４中に電極を差し込んで、差し込まれた電極によって親水性液体１４に電圧（電位）を印加するようにしてもよい。

[0157] 次に、エレクトロウェッティング表示装置１００の動作（電圧オフ状態及び電圧オン状態）について説明する。

[0158] 図１に示すように、電圧オフ状態では、疎水性絶縁膜２０とオイル１６との親和性が高いことから、疎水性絶縁膜２０の全面にオイル１６が接した状態となっている。エレクトロウェッティング表示装置１００のスイッチ２６をオンして電圧が印加されると、親水性液体１４とオイル１６との界面は、図１の界面１７Ａから図２に示す界面１７Ｂに変形する。このとき、疎水性絶縁膜２０とオイル１６との接触面積が減少し、図２に示すようにオイル１６がセルの端に移動する。この現象は、電圧印加により疎水性絶縁膜２０の表面に電荷が発生し、この電荷によって、親水性液体１４が、疎水性絶縁膜２０に接していたオイル１６を押しのけて疎水性絶縁膜２０に接触するために生じる現象である。

エレクトロウェッティング表示装置１００のスイッチ２６をオフし、電圧の印加をオフ状態とすると、再び図１の状態に戻る。

エレクトロウェッティング表示装置１００では、図１及び図２に示す動作が繰り返し行なわれる。

[0159] 上記では、エレクトロウェッティング表示装置の実施形態について、図１及び図２を参照して説明したが、本実施形態に限定されるものではない。

例えば、図１及び図２では、基板１１において、導電膜１１ｂが基材１１ａの表面全体に亘って設けられているが、導電膜１１ｂが基材１１ａの表面の一部にのみ設けられた形態であってもよい。また、基板１２では、導電膜１２ｂが基材１２ａの表面全体に亘って設けられているが、導電膜１２ｂが基材１２ａの表面の一部にのみ設けられた形態であってもよい。

[0160] また、実施形態において、オイル１６に染料を含めて所望の色（例えば黒、赤、緑、青、シアン、マゼンタ、イエロー等）に着色することにより、エレクトロウェッティング表示装置の画像表示を担う画素として機能させることができる。この場合、オイル１６が、例えば、画素のオン状態及びオフ状態を切り替える光シャッターとして機能する。この場合、エレクトロウェッティング表示装置は、透過型、反射型、半透過型のいずれの方式に構成されてもよい。

[0161] また、本実施形態におけるエレクトロウェッティング表示装置は、第１の基板及び第２の基板の少なくとも一方の外側（オイルに対向する面の反対側）に、紫外線カット層を有していてもよい。これにより、表示装置の耐光性を更に向上させることができる。

紫外線カット層としては公知のものを用いることができ、例えば、紫外線吸収剤を含有する紫外線カット層（例えば紫外線カットフィルム）を用いることができる。紫外線カット層は、波長３８０ｎｍの光を９０％以上吸収することが好ましい。

紫外線カット層は、第１の基板及び第２の基板の少なくとも一方の外側に接着剤を用いて貼り付ける方法等、公知の方法により設けることができる。

[0162] エレクトロウェッティング表示装置では、図１に示す構造（疎水性絶縁膜２０と基板１２との間がシリコーンゴム壁２２ａとシリコーンゴム壁２２ｂとで例えば格子状に区画された領域（表示セル））を表示部となる一画素とし、この表示セルを複数個２次元方向に配列することによって、画像表示が

可能になる。このとき、導電膜１１ｂは、一画素（表示セル）毎に独立してパターニングされた膜であってもよいし（例えばアクティブマトリクス型の画像表示装置の場合など）、複数の画素（表示セル）に跨るストライプ状にパターニングされた膜であってもよい（例えばパッシブマトリクス型の画像表示装置の場合など）。

[0163] エレクトロウェッティング表示装置１００は、基材１１ａ及び基材１２ａとして、ガラス、プラスチック（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）等の光透過性を有する基板を用い、かつ導電膜１１ｂ、１２ｂ及び疎水性絶縁膜２０として光透過性を有する膜を用いることにより、透過型の表示装置とすることができる。この透過型の表示装置の画素において、表示セルの外部に反射板を設けることで、反射型の表示装置とすることもできる。

また、例えば、導電膜１１ｂとして、反射板としての機能を兼ね備えた膜（例えばＡｌ膜、Ａｌ合金膜などの金属膜）を用いたり、基材１１ａとして、反射板としての機能を兼ね備えた基板（例えばＡｌ基板、Ａｌ合金基板などの金属基板）を用いたりすることで、反射型の画像表示装置の画素とすることもできる。

[0164] 本実施形態のエレクトロウェッティング表示装置１００を構成する表示セルや画像表示装置のその他の構成は、例えば、特開２００９－８６６６８号公報、特開平１０－３９８００、特表２００５－５１７９９３、特開２００４－２５２４４４、特開２００４－２８７００８、特表２００５－５０６７７８、特表２００７－５３１９１７号公報、特開２００９－８６６６８号公報等に記載の公知の構成とすることができる。また、公知のアクティブマトリクス型又はパッシブマトリクス型の液晶表示装置の構成も参照することができる。

[0165] エレクトロウェッティング表示装置は、表示セル（表示画素）に加え、必要に応じてバックライト、セルギャップ調整用のスペーサ、封止用のシール材等、公知の液晶表示装置と同様の部材を用いて構成することができる。こ

のとき、オイル及び親水性液体は、例えば、基板１１上のシリコーンゴム壁によって区画された領域にインクジェット法により付与することで設けられてもよい。

[0166] 本実施形態のエレクトロウェッティング表示装置１００は、例えば、基板１１を準備する基板準備工程と、基板１１の導電性表面側に疎水性絶縁膜２０を形成する工程と、基板１１の疎水性絶縁膜２０形成面上を区画する隔壁を形成する隔壁形成工程と、隔壁により区画された領域に（例えばインクジェット法により）オイル１６及び親水性液体１４を付与する付与工程と、付与工程後の基板１１のオイル１６及び親水性液体１４が付与された側に基板１２を重ねてセル（表示部）を形成するセル形成工程と、必要に応じて基板１１と基板１２とをセルの周囲で接着することでセルを封止する封止工程とを有する方法が挙げられる。基板１１と基板１２との接着は、液晶表示装置の作製に通常用いられるシール材を用いて行なうことができる。

また、隔壁形成工程の後であってセル形成工程の前に、セルギャップ調整用のスペーサを形成するスペーサ形成工程が設けられていてもよい。

実施例

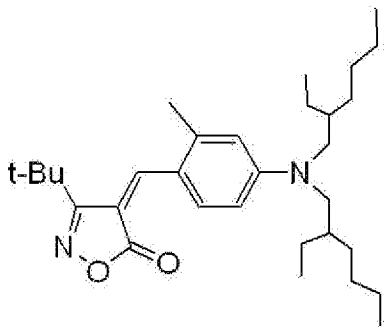
[0167] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0168] （実施例１）

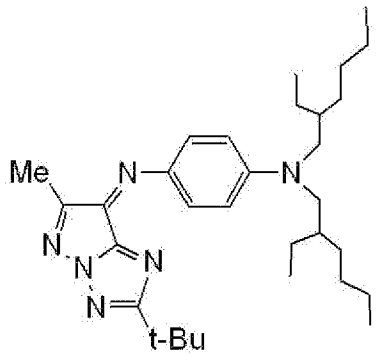
－１．染料組成物の調製－

下記の染料Ｐ－１～Ｐ－６を用い、これらより選択される染料と、ジヘキシルエーテル（比誘電率ε_r：２．１、沸点：２２８℃、凝固点：－４３℃、東京化成工業社製）もしくはジペンチルエーテル（比誘電率ε_r：２．１、沸点：１８８℃、凝固点：－６９℃、東京化成工業社製）、又はノルマルデカン（ｎ－Ｄｅｃａｎｅ）（沸点：１７４．２℃、凝固点：－２９．７℃、東京化成工業社製）と、を混合し、着色された２０質量％溶液（染料組成物）２．５ｍｌを調製した。

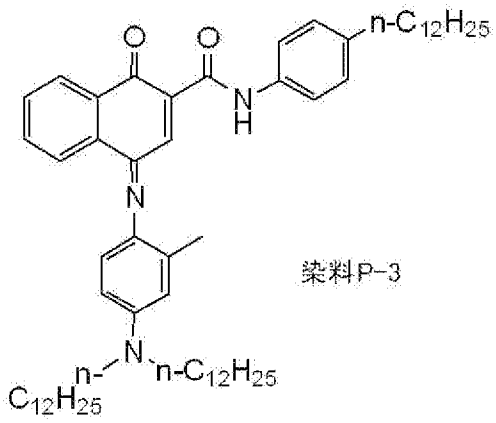
[0169] [化26]



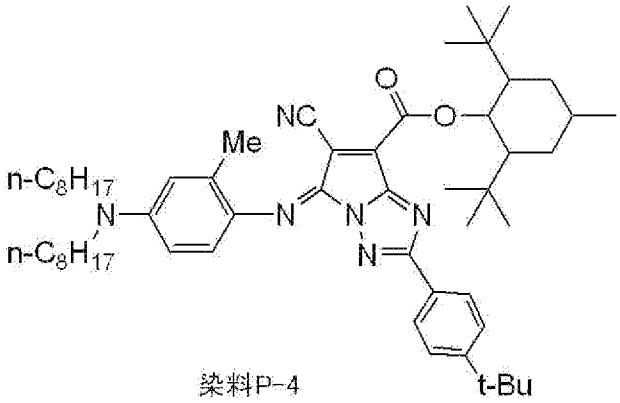
染料P-1



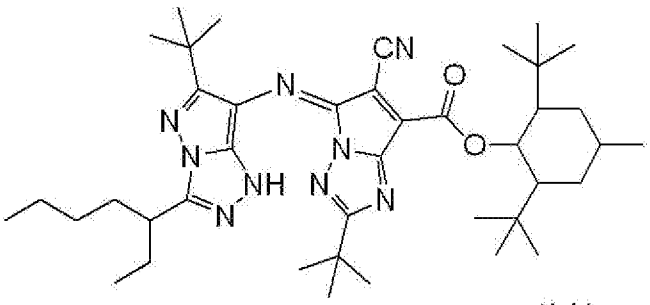
染料P-2



染料P-3



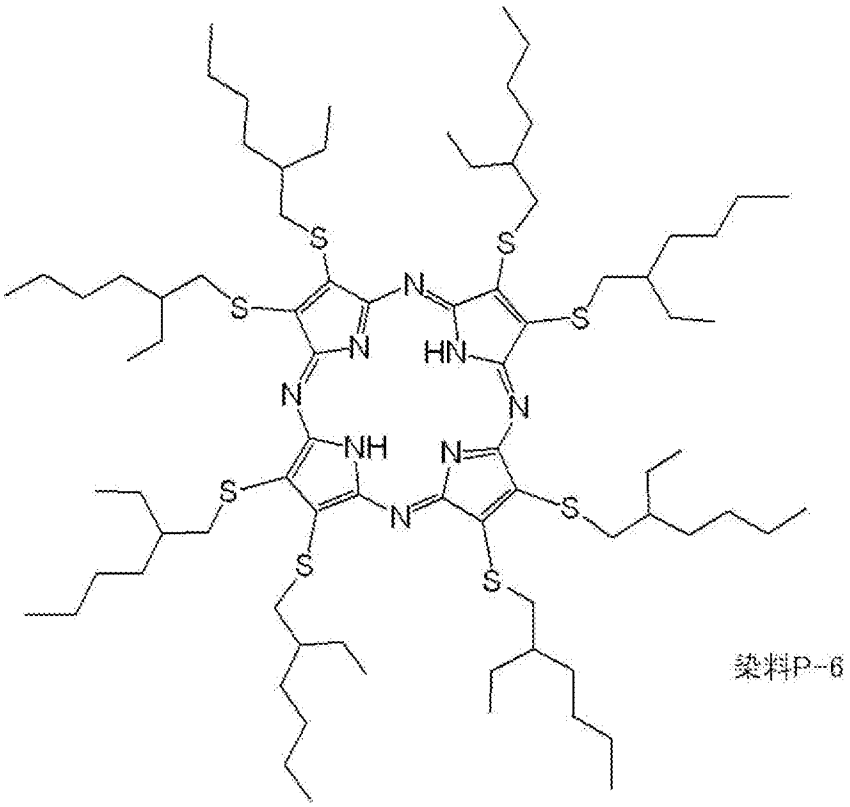
染料P-4



染料P-5

[0170]

[化27]



[0171] －２．評価Ａ－

上記の染料組成物に対して、以下に示す測定、評価を行なった。測定及び評価の結果は、下記の表１～表３に示す。

（１）溶解度

得られた２０質量％溶液（染料組成物）の各々を５０℃で加熱した後、室温下で１２時間放置して上澄み液を得た。溶け残った染料の量を秤量することで、２５℃、０．１ＭＰａにおける各色素のジヘキシルエーテル又はノルマルデカンへの溶解度を算出した。

[0172]

[表1]

		溶解度［質量%］	
種	分子量	ジヘキシルエーテル	ノルマルデカン
染料 P－1	482	20以上	20以上
染料 P－2	506	20以上	20以上
染料 P－3	885	20以上	20以上
染料 P－4	859	20以上	18
染料 P－5	713	20以上	9
染料 P－6	1468	20以上	20以上

[0173] （２）低温適性

各染料組成物をバイエル瓶に入れ、このバイエル瓶を－４１℃のアイスバス（塩化カルシウム＋氷）中にて１２時間放置した。放置後の染料組成物の状態を観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

Ａ：染料組成物は液状のまま維持されていた。

Ｂ：染料組成物は固体状に変化し、液状を保てなかった。

[0174] [表2]

	低温適性		
	ジヘキシルエーテル（本発明）	ジペンチルエーテル（本発明）	デカン（比較）
染料 P－1	A	A	B
染料 P－2	A	A	B
染料 P－3	A	A	B
染料 P－4	A	A	B
染料 P－5	A	A	B
染料 P－6	A	A	B

[0175] 表２に示されるように、本発明の染料組成物は、従来から用いられているデカンを含む比較用の染料組成物に比べて、低温下でも液状を維持しており、エレクトロウェッティング表示用途としての低温適性に優れていた。

[0176] （２）高温適性

各染料組成物をバイエル瓶に入れ、このバイエル瓶を、蓋をせずに１８０℃のオイルバス中にて２時間放置した。放置後のバイエル瓶の質量を秤量し、下記の評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

Ａ：バイエル瓶の質量減少が１０％未満であった。

Ｂ：バイエル瓶の質量減少が１０％以上であった。

[0177] [表3]

	高温適性		
	ジヘキシルエーテル（本発明）	ジベンチルエーテル（本発明）	デカン（比較）
染料Ｐ－１	A	A	B
染料Ｐ－２	A	A	B
染料Ｐ－３	A	A	B
染料Ｐ－４	A	A	B
染料Ｐ－５	A	A	B
染料Ｐ－６	A	A	B

[0178] 表３に示されるように、本発明の染料組成物は、従来から用いられているデカンを含む比較用の染料組成物に比べて、高温環境下での揮発が少なく、エレクトロウェッティング表示用途としての高温適性に優れていた。

[0179] （実施例２）

－１．染料インク（オイル）の調製－

アルゴンガスをジヘキシルエーテル又はジペンチルエーテル中にバブリン

グして溶存酸素を１０ｐｐｍ以下としたジヘキシルエーテル又はジペンチルエーテルに、上記の染料Ｐ－１～Ｐ－６を下記表４に示すように、染料濃度が２０質量％となるように加え、エレクトロウェッティング表示装置のオイルを形成する染料インク（オイル）Ｐ１～Ｐ７を調製した。

また、比較サンプルとして、ジヘキシルエーテルを、上記同様に溶存酸素を１０ｐｐｍ以下としたノルマルデカンに代えたこと以外は染料インクＰ１と同様にして、比較用の染料インクＤ１を調製した。

[0180] －２．テストセルの作製－

透明電極として厚み１００ｎｍのインジウムスズオキサイド（ＩＴＯ）膜が付いたガラス基板（１０ｍｍ×１０ｍｍ）のＩＴＯ膜の表面に、フッ素系ポリマー（商品名：サイトップ、旭硝子社製、型番ＣＴＬ－８０９Ｍ）を厚み６００ｎｍとなるように塗布し、フッ素ポリマー層を形成して疎水性絶縁膜とした。続いて、このフッ素ポリマー層上に、１ｃｍ×１ｃｍサイズのシリコーンゴム（厚み５０μｍのシール材；扶桑ゴム社製のシリウス（商品名））の中心部から８ｍｍ×８ｍｍ×５０μｍサイズの四面体を切り抜いて作製した額縁状のシリコーンゴム壁を置いて表示部を形成した。このシリコーンゴム壁で取り囲まれた中に、上記のようにして調製した染料インク（オイル）を厚み４μｍとなるように注入してオイル層を設けた。注入されたオイルの上に、エチレングリコールを厚み４６μｍとなるように注入した。その上部からさらにＩＴＯ膜付ガラス基板を、ＩＴＯ膜が染料インクや電解質水溶液と向き合うようにして置き、固定化した。

このようにして、図１に示す構造を有するエレクトロウェッティングテストセル（エレクトロウェッティング表示装置）を作製した。

[0181] －３．評価Ｂ－

上記のテストセルに対して、以下に示す測定、評価を行なった。測定及び評価の結果は、下記の表４に示す。

[0182] （１）濃度ムラ

上記のようにテストセルを作製するにあたり、フッ素ポリマー層（疎水性

絶縁膜）上に形成したオイル層の濃度ムラを目視にて観察した。観察された濃度ムラの程度を下記の評価基準にしたがって評価した。

〈評価基準〉

Ａ：濃度ムラは観察されなかった。

Ｂ：オイルの弾き及び弾きに伴なう濃度ムラが一部存在することが観察された。

[0183] また、テストセルの電子顕微鏡写真を図３～図４に示す。図３は、実施例の染料インクＰ１を用いてフッ素ポリマー層（疎水性絶縁膜）上に形成したオイル層の状態を示す写真であり、図４は、比較例の染料インクＤ１を用いてフッ素ポリマー層（疎水性絶縁膜）上に形成したオイル層の状態を示す写真である。

実施例の染料組成物（オイル）では、図３のように、フッ素ポリマー層（疎水性絶縁膜）上で弾きが生じておらず、濃度村のない均一性の高いオイル層が形成されていることが分かる。これに対して、比較の染料組成物では、図４に示されるようにオイルがフッ素ポリマー層上で弾いて濃度ムラが生じてしまい、均一なオイル層を形成できなかった。

[0184] （２）応答性、バックフロー

２枚のＩＴＯ膜付ガラス基板の各ＩＴＯ膜（透明電極）に、信号発生器にて１００Ｖ直流電圧を印加（フッ素ポリマー層（疎水性絶縁膜）が形成されている側のＩＴＯ電極にマイナス電圧を印加）し、表示セル（図２中の表示セル３０）を観察したところ、染料インクがフッ素ポリマー層の表面を一方向に移動し、フッ素ポリマー層上を覆う面積が縮小していることを確認した。このときの染料インクの応答性、及び電圧を印加したままの状態で保持したときのバックフロー現象の程度を評価した。

[0185] 電圧印加による面積の縮小については、下記式（１）で算出される面積収縮率［％］により、バックフロー現象については、下記式（２）で算出されるバックフロー比率［％］により、それぞれ評価した。

ａ）応答時間［ｍｓｅｃ］＝電圧未印加状態から電圧印加を開始し、印加

時点から最も縮んだ状態に達するまでに要した時間

ｂ）面積収縮率［％］＝（最も縮んだ時の染料インクの面積）／（電圧印加前の染料インクの面積）×１００　　・・・（１）

ｃ）バックフロー比率［％］＝（電圧印加状態で５秒経過した後の染料インクの面積）／（最も縮んだ時の染料インクの面積）×１００　　・・・（２）

また、ＯＤ（画像濃度）は、ＴＯＰＣＯＭ社製の分光放射計ＳＲ－３を用いて、染料の極大吸収波長におけるＯＤ値を測定し、評価した。

[0186] （３）光学濃度

各染料組成物（オイル）を用いたテストセルについて、黒ベタ表示した画像部におけるオイル層の厚み当たりの光学濃度（／μｍ）を光学濃度測定装置（トプコン社製）により測定した。

[0187] [表4]

[染料濃度:20質量%]

染料インク(オイル)	染料種	溶媒種	オイル濃度ムラ	応答性		バックフロー[%]	光学濃度[/μm]	備考
				面積収縮率[%]	応答時間[msec]			
P1	P-1	ジヘキシルエーテル	A	12	<200	<105	0.5	本発明
P2	P-2	ジヘキシルエーテル	A	15	<200	<105	0.7	本発明
P3	P-3	ジヘキシルエーテル	A	15	<200	<105	0.7	本発明
P4	P-4	ジヘキシルエーテル	A	12	<200	110	0.5	本発明
P5	P-5	ジヘキシルエーテル	A	12	<200	<105	0.8	本発明
P6	P-6	ジヘキシルエーテル	A	11	<200	<105	0.9	本発明
P7	P-1	ジペンチルエーテル	A	12	<200	<105	0.5	本発明
D1	P-1	n-デカン	B	12	<200	<105	0.4	比較

※面積収縮率100%のとき、収縮していない状態を表す

[0188] 表４に示すように、非極性溶媒としてジヘキシルエーテル、ジペンチルエーテルを用いた実施例では、均一性の高いオイル層が形成されており、濃度ムラも観られなかった。これに対し、比較サンプルとしてノルマルデカンを用いた比較用のオイルでは、テストセル中のオイル層に弾きの発生が認めら

れ、濃度ムラが一部存在するのを確認した。すなわち、比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒では、均一なオイル薄膜を形成しやすいことが確認された。

また、実施例のオイル（本発明のエレクトロウェッティング表示用染料組成物）を用いたテストセルでは、良好な応答性を示し、しかも画像表示後（電圧印加状態）のバックフロー現象も改善された。

さらに、実施例のオイルを用いた場合、比較用のオイルに比べて、光学濃度が高くなることが確認された。

上記の実施例では、ジヘキシルエーテル、ジペンチルエーテルを用いた例を中心に説明したが、これら以外の他の「比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒」を用いた場合にも、同様の結果が得られる。

[0189] 特願２０１２－２５９１７５の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参考により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 比誘電率が５以下であるエーテル系非極性溶媒と、全質量に対する含有量が１０質量％以上である染料と、を含有するエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項2] 前記エーテル系非極性溶媒は、沸点が１８０℃以上であり、かつ凝固点がー４０℃以下である請求項１に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項3] 前記エーテル系非極性溶媒は、分子内に対称構造を有する請求項１又は請求項２に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項4] 前記エーテル系非極性溶媒の少なくとも一種が、ジヘキシルエーテル又はジペンチルエーテルである請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項5] 前記染料の含有量が２０質量％以上である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項6] 前記染料は、炭素数６～３０のアルキル基を含む構造を有する請求項１～請求項５のいずれか１項に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項7] 前記染料は、アゾ染料、アゾメチン染料、メチン染料、フタロシアニン染料、ポルフィリン染料、及びアントラキノン染料からなる群より選ばれる請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物。

[請求項8] 少なくとも一方の表面の少なくとも一部が導電性である第１の基板と、

前記第１の基板の導電性の表面に対向させて配置された第２の基板と、

前記第１の基板の導電性の表面を有する面側の少なくとも一部に配設された疎水性絶縁膜と、

前記疎水性絶縁膜と前記第２の基板との間に疎水性絶縁膜上を移動

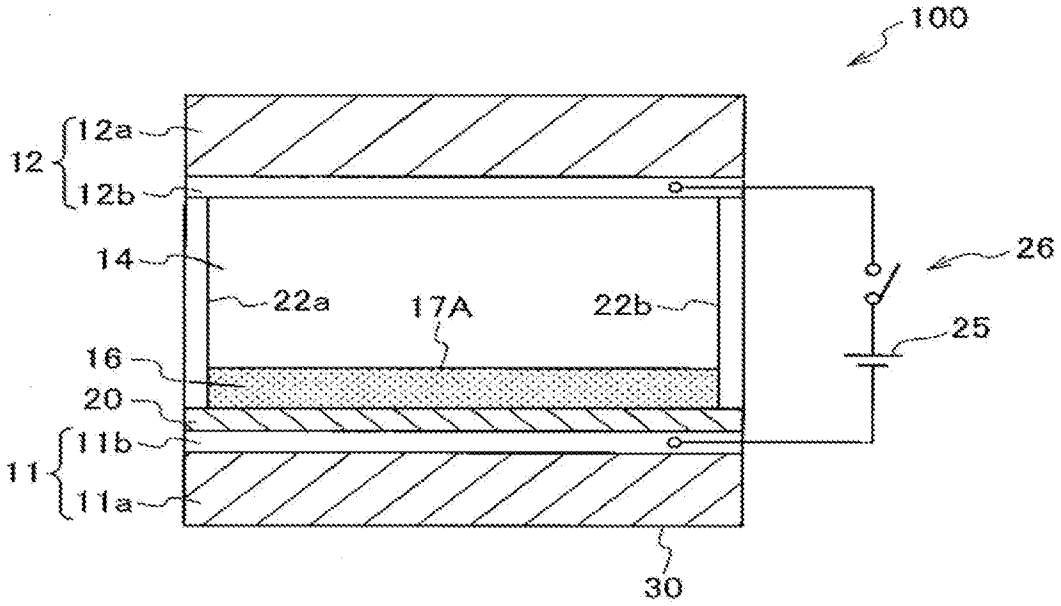
可能に設けられた請求項１～請求項７のいずれか１項に記載のエレクトロウェッティング表示用染料組成物と、

前記疎水性絶縁膜と前記第２の基板との間に、前記エレクトロウェッティング表示用染料組成物と接して設けられた導電性の親水性液体と、

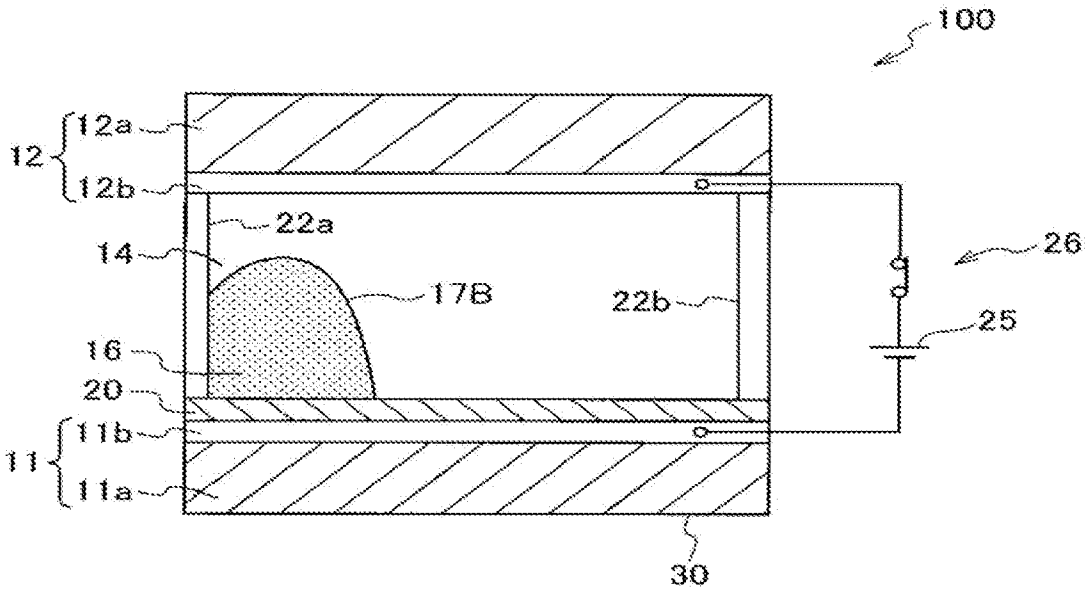
を有する表示部を備え、

前記親水性液体と前記第１の基板の導電性の表面との間に電圧を印加し、前記エレクトロウェッティング表示用染料組成物と前記親水性液体との界面の形状を変化させることで画像を表示するエレクトロウェッティング表示装置。

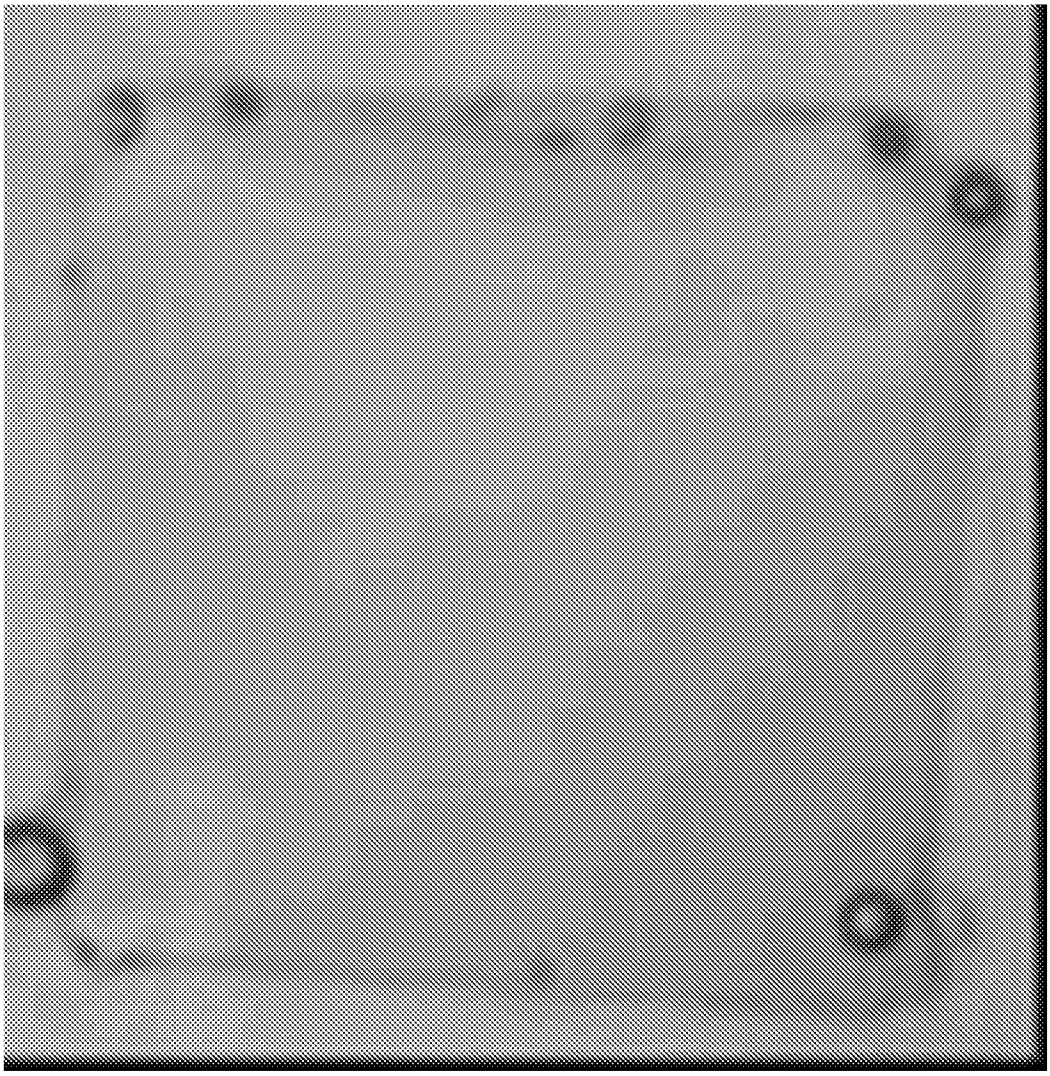
[図1]


100
12
12a
12b
14
22a
17A
22b
26
25
16
20
11
11b
11a
30

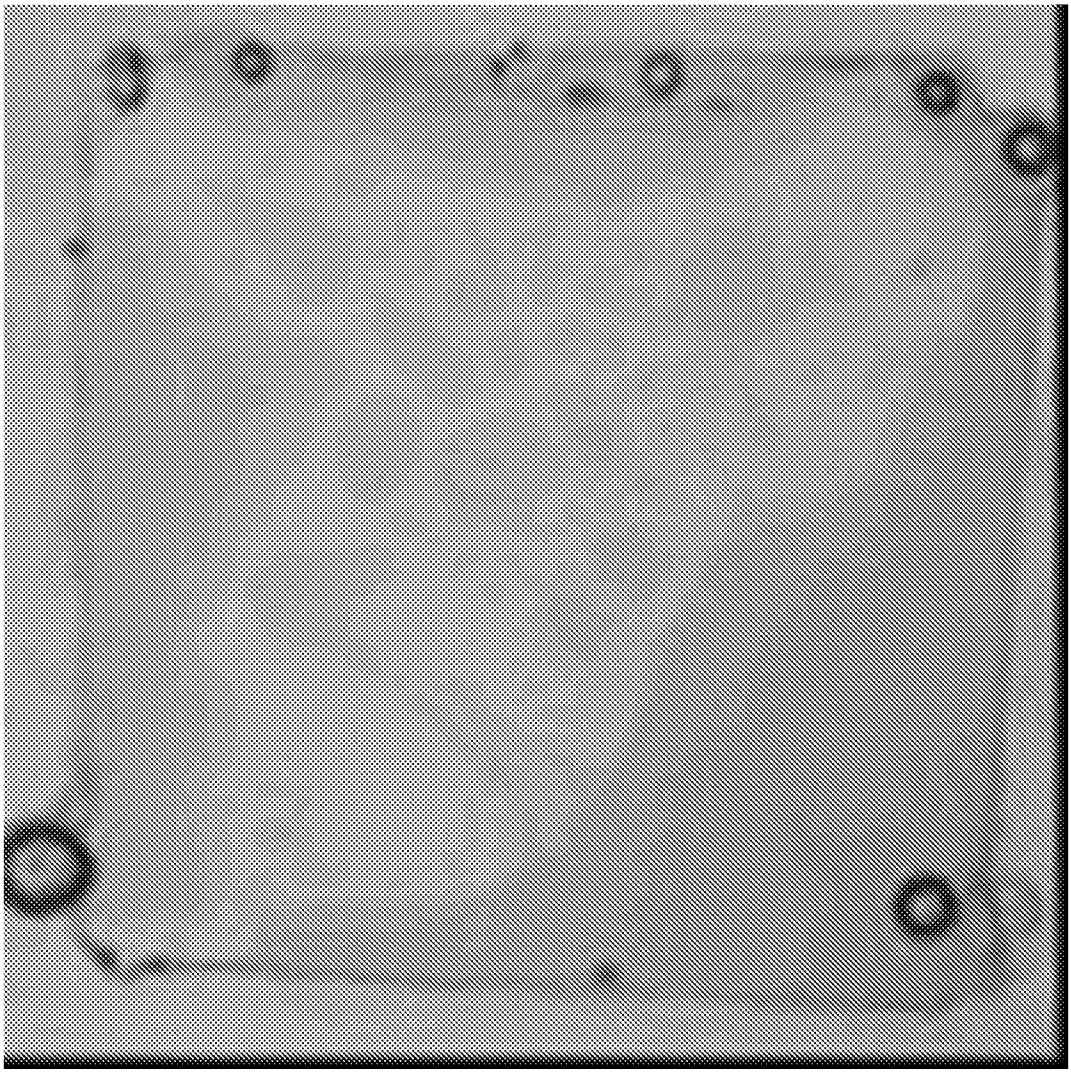
[図2]


100
12
12a
12b
22a
14
17B
22b
26
25
16
20
11
11b
11a
30

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/17(2006.01)i, *C09B67/44*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02F1/17, G02F1/19, G02B26/02, G02B26/08, C09B67/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/157826 A1 (SAMSUNG LCD NETHERLANDS R & D CENTER B.V.), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text; all drawings & JP 2013-528838 A & US 2013/0109764 A1 & EP 2583130 A & CN 102947743 A & TW 201211582 A	1-8
A	JP 2012-520485 A (Sun Chemical Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text; all drawings & WO 2011/017446 A1 & US 2012/0154896 A1 & EP 2462478 A & CA 2754038 A & KR 10-2011-0139258 A & CN 102369474 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)	10 February, 2014 (10.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/142086 A1 (LIQUAVISTA B.V.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text; all drawings & US 2010/0220380 A1 & EP 2162780 A & TW 200907410 A	1-8
A	WO 2011/111710 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text & CN 102782052 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８０１５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/17(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/17, G02F1/19, G02B26/02, G02B26/08, C09B67/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2011/157826 A1 (SAMSUNG LCD NETHERLANDS R & D CENTER B.V.) 2011.12.22, 全文、全図 & JP 2013-528838 A & US 2013/0109764 A1 & EP 2583130 A & CN 102947743 A & TW 201211582 A	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０１．２０１４	１０．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	磯野　光司	２Ｌ	３４１１
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９３		

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-520485 A (サン　ケミカル　コーポレイション) 2012.09.06, 全文、全図 & WO 2011/017446 A1 & US 2012/0154896 A1 & EP 2462478 A & CA 2754038 A & KR 10-2011-0139258 A & CN 102369474 A	1-8
A	WO 2008/142086 A1 (LIQUAVISTA B.V.) 2008.11.27, 全文、全図 & US 2010/0220380 A1 & EP 2162780 A & TW 200907410 A	1-8
A	WO 2011/111710 A1 (三菱化学株式会社) 2011.09.15, 全文 & CN 102782052 A	1-8