(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C09B 67/22

(11) 공개번호 특1998-087476
(43) 공개일자 1998년12월05일

(21) 출원번호 특1998-019621
(22) 출원일자 1998년05월29일
(30) 우선권주장 8/866,580 1997년05월30일 미국(US)
(71) 출원인 쉬플레이 캄파니 엘 엘 시 마티네즈 컬러모
미국 매사츄세츠주 01752 말보러 포리스트 스트리트 455
(72) 발명자 마티제빅 에곤
미국 뉴욕주 13676 포츠담 마켓 스트리트 94
세르니글리아로 죠지 제이
미국 메인주 04032-6238 프리포트 티달 브룩 로드 6
허 이 쉔
미국 매사츄세츠주 01886 웨스트포드 파크 뷰우 써클 5
파이 다니엘 와이
미국 매사츄세츠주 01527 밀버리 헤이워드 글렌 드라이브 8
리차드슨 토드 에이
미국 매사츄세츠주 01851 로웰 웨스트포드 스트리트 1009 아파트먼트 #1
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사청구 : 없음

(54) 염료 흡입된 안료 및 이로부터 제조된 생성물

요약

본 발명은 나노사이즈 알루미나 개질 실리카 입자에 음이온 염료를 흡착시켜 형성된 착색 안료에 관한 것이다. 염료는 화학 흡착되고 이의 흡수는 흡착제의 양성 표면과 흡착질의 음전하간의 강한 화학 반응에 의해 조절된다. 제조된 안료는 컬러 필름의 형성에 유용하고 이의 광학적 특성이 본원에 기술된다. 또한 나노사이즈의 안료를 사용하는 감광성내식막이 본원에 기술되어 있는데, 이는 액정 디스플레이용 컬러 필터를 제조하는데 유용하다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 pH값이 상이한 DC 제6호 레드(Red) 염료 용액의 자외선 가시스펙트라를 나타낸다. 모든 샘플에서의 염료 농도는 5.44×10^{-5} mol.dm^{-3}이다;

도 2는 루독스 CL-5(Ludox CL-5)(3.5)샘플(표 2)의 전형적인 크기 분포로, 유동 광산란에 의해 측정되고 CONTIN 프로그램과의 상관함수를 분석한다;

도 3은 25.0℃에서의 루독스 CL-5(3.5)샘플(표 2)의 pH함수로서 전기영동 이동도를 나타낸다;

도 4는 5가지 상이한 루독스 CL 샘플(표 2)에 대한 실온에서의 DC 레드 제6호 염료의 흡착 등온선을 나타낸다;

도 5는 표 2에 기록된 흡착제에 대한 초기 농도(C_0)의 함수로서 DC 레드 제6호 염료의 평형 농도(C_{eq})를 나타낸다;

도 6은 실온에서 루독스 CL-5(3.5)로의, DC 레드 제6호; 액시드 옐로우(Acid Yellow) 제1호; 액시드 블루(Acid Blue) 25; 및 기니아 그린 B(Guinea Green B)의 흡수 등온선을 나타낸다;

도 7은 도 6에서 제시된 시스템에 대한 초기 농도 함수로서 상징액의 염료의 평형 농도를 나타낸다;

도 8은 DC 레드 제6호의 흡착 전후의 루독스 CL-5(3.5)에 대한 전형적인 열중량 데이터를 나타낸다. 사

용된 주사율은 25.0℃/min이다. 350℃ 이하에서의 중량 감소(화살표)로 용매가 손실된다. 루독스/건조(Ludox/dry)는 진공에서 건조된 샘플을 언급하고 루독스/세척(Ludox/wash)은 루독스 CL-5(3.5)를 황화칼슘으로 침전시켜 제조되고, 이어서 물로 세척된다;

도 9는 수착 용액중의 이러한 염료의 몰 비 함수로서 루독스 CL-5(3.5)로 공흡수된 기니아 그린 B 및 액시드 옐로우 제1호의 함량을 나타낸다. 선은 동일한 몰 비의 녹색 및 황색 안료의 선형 조합을 나타낸다;

도 10은 적색(DC 레드 제6호), 청색(액시드 블루 25) 및 녹색(중량비 2:1의 액시드 옐로우 제1호 및 기니아 그린 B 혼합물)안료를 고체 하중 60%에서 아크릴 공중합체에 분산시켜 제조된 컬러 박막의 스펙트라를 나타낸다. 필름 두께는 적색, 청색 및 녹색 각각에 대해 약 2㎛, 약 4㎛ 및 약 2㎛이다;

도 11은 CIE 시스템에서의 색도도를 나타낸다. 폐사각형(■)은 적색, 녹색, 청색 및 CIE 광원 각각에 대한 참조 채도를 나타낸다. 개삼각형(△)은 도 10에 제시된 스펙트라의 컬러 박막의 채도를 나타낸다;

도 12는 고체 컬러 필터를 제공하는 수지 결합제의 본 발명의 염색 안료로 제조된 컬러 액정 디스플레이용 중 한 샘플의 단면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알루미나 코팅 실리카 입자에 음이온 염료 코팅을 형성하는 평균 직경이 약 20nm 미만인 작은 크기의 안료에 관한 것이다. 본 발명에서 형성된 컬러 안료는 컬러 필름 뿐만 아니라 컬러 필터용 잉크젯 컬러 날염과 같은 다양한 기타 응용물에서 액정 디스플레이용 컬러 필터와 같은 다양한 응용물에 유용하다.

염료와 고체 표면간의 상호작용은 공유 결합 형성 또는 물리력(정전기적 및/또는 반 데르 발스)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 잉크-젯용 물분산성 안료를 제조하기 위해 반응성 염료가 유도 실리카 표면에 접목되었다[참조 문헌: Winnik 등, *Dyes and Pigments*, **14**, 101 (1990)]. 다수의 연구[참조 문헌: McKay 등, *J. Appl. Plym. Sci.*, **27**, 3043 (1982); Fleming, H.L., *Fundamentals of Adsorption*, pp. 221, Athanasios Ⅰ. Liapis, Ed., Engineering Foundation, New York, 1987; Jain 등, *Colloid Surf.*, **29**, 373 (1988); Mishara 등, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 41 (1984); Charreyre 등, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 374 (1995); Jan 등, *Colloid Surf.*, **92**, 1 (1994)]에서 전하를 띤 고체로의 염료의 흡착이 다루어졌는데, 예를 들어 상기 McKay 등은 키틴으로의 염료 흡착을 연구했다. 후자의 다공성으로 인해, 흡착 메카니즘을 확립하기가 어려웠는데; 제한된 염료 농도 범위 외에서, 랑뮈르(Langmuir) 및 프렌드릭(Freundlich) 등온식은 데이터를 만족시킬 수 있었다. 알루미나가 흡착제로 사용된 경우[참조 문헌: Fleming, H.L., *Fundamentals of Adsorption*, pp. 221, Athanasios Ⅰ. Liapis, Ed., Engineering Foundation, New York, 1987; Jain 등, *Colloid Surf.*, **29**, 373 (1988); Mishara 등, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 41 (1984)], 염료의 흡수는 입자 형태학, 제조 방법, 고체의 전처리 및 평형 pH 조건에 강하게 의존하였다. 이러한 논쟁의 결과로, 알루미나 입자는 이러한 응용물에 비실용적인 것으로 사려된다.

본 발명은 일부 음이온 염료를 상이한 크기 및 조성물의 알루미나 개질 실리카 입자와 상호작용시킴으로 인한 착색 안료의 형성을 나타낸다. 이 흡착제의 장점은 이의 작은 크기(20㎚ 미만) 및 코팅에 의한 표면의 양전하에 있다. 본 발명은 본원에서 평균 직경이 약 4㎚ 내지 약 20nm 미만인 상세히 정의된 나노사이즈 컬러 안료를 생성한다. 선행된 연구[참조 문헌: Giesche 등, *Dyes Pigments,* **17**, 323 (1991); Hsu 등, *Dyes Pigments,* **19**, 179 (1992); Carotenuto 등, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2929 (1996); Tentorio 등, *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 418 (1980)]에는 고체 표면에 염료를 흡착시키거나 이를 무기 입자에 혼입시켜 우월한 광학적 및 기계적 특성을 갖는 안료를 재현시킬 수 있음이 제시되어 있다.

또한 참조 문헌은 추가의 배경 정보를 위한 안료에 관련되는 하기 특허[참조: 제5,344,489호, 제5,318,797호, 제5,318,628호, 제5,248,556호, 제5,015,452호, 제4,755,373호, 제4,675,251호 및 제4,241,042호]를 따르도록 되어 있다. 또한 이 분야에 관련된 배경 정보는 문헌[참조: 1992년 12월 12일에 공표된 WO 제92/21726호 및 1994년 9월 29일에 공표된 WO 제94/21733호]에서 발견될 수 있다.

또한 본 발명은 컬러 액정 디스플레이(LCD)용 컬러 필터 및 특히 나노사이즈의 착색 안료를 또한 사용하는 일차 부가제와 이차 추가 활성 컬러에 대한 네거티브 톤 컬러 필터 감광성내식막과 같은 컬러 필터 내식막의 영상화에 관한 것이다. 또한 본 발명에는 나노사이즈의 안료로 제조된 포지티브 또는 네거티브 톤 감광성내식막을 영상화하는 톱(top)의 용도가 기술되어 있는데, 이를 통한 컬러 패턴이 수성 알칼리성 현색(development) 또는 용매 제거로 묘사된다.

컬러 필터 적용에 대해서 안료 입자가 고대비의 투명 필터를 수득하는 것이 필수적이다. 이러한 특성을 수득하기 위해서, 안료 입자를 작고, 크기에 있어서 균일하며, 중합체에 완전히 분산시켜 투명도에 역효과를 미칠 수 있는 광산란 효과를 최소화하는 것이 필요하다. 또한, 상기와 동일한 이유로, 코어 물질의 굴절률이 상기 적용에 필수적이라고 밝혀졌다. 본원에서 생성된 작고 균일한 크기의 안료가 이러한 요구 사항에 직면한 것으로 알려져 있다. 염료로 착색된 크기 20nm 미만의 실리카 코어는 상기 중합체 내에 완전 투명 필터를 제공할 것이다. 저굴절률은 컬러 필터의 투명도에 기여하고 바람직하지 않은 고대비를 제공한다.

대조적으로, 문헌[참조: 미국 특허 제5,318,628호 및 제5,344,489호]에 기술된 안료는 상당히 큰 입자여

서, 컬러 필터 또는 착색 필터의 착색 잉크젯 날염에 적합하지 않다.

또한, 이러한 특허에서 보다 높은 굴절률의 입자는 또한 투명도를 감소시키는 두드러진 광산란효과로 인해 착색 필터에 적합하지 않을 수도 있다.

LCD 및 동일물의 생성 방법에 대한 컬러 필터의 배경 기술을 위해 문헌은 미국 특허 제5,278,009호에 따르도록 한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본원은 염색된 나노사이즈의 대체로 구형 채색, 흡수된 음이온 염료에 존재하는 알루미나를 코팅하는 흡착제를 갖는 실리카 안료에 관한 것이다. 안료는 컬러 필름, 내식막, 컬러 필터와 같은 다양한 응용물을 형성하는데 유용하고 액정 디스플레이 및 컬러 필터의 잉크젯 날염에 유용하다.

발명의 구성 및 작용

작고, 구형의 알루미나-실리카 입자의 음이온 염료 구조를 위한 흡착 부위로서의 용도는 이의 코팅된 필름에서 특정 장점을 제공한다. 먼저, 상기 입자로부터 제조된, 염색 착색제의 용도는 통상적인 안료 분산된 컬러 필터와 비교시 우월한 컬러 대비를 제공한다. 컬러 대비는 각각, 평행으로 정렬되고 교차 위치의 편광자간의 측정된 필름 발광성의 비율이다. 전형적으로, 통상적인 안료 분산은 컬러 대비 비율이 적색, 녹색 및 청색 필터에 대해, 150 내지 650이다. 그러나, 본 발명의 방법으로 제조된 적색, 녹색 및 청색 필터 필름에 대한, 컬러 대비는 2000 내지 3800이다. 이러한 고도의 컬러 대비 수치는 염색 알루미나-실리카 입자의 작은 크기로 인해, 감소된 광산란률이다. 본 발명의 두 번째 장점은 균일한 모양의 작은 콜로이드 실리카 구형에 관한 것이다. 광산란 모형 연구는 구형에 대한 상당한 용적 및 크기 분포의 타원형 입자가 광산란에 있어 두드러진 증가를 나타내는데, 이는 입사광선과 관련하여 이의 주축의 무작위적 배향에 의해서이다. 이러한 문제는 본 발명의 방법으로 제조된 염색 알루미나-실리카 입자의 실질적으로 구형인 특성으로 해결된다. 따라서, 본 발명의 일차 현색은, 염색된 알루미나-실리콘 입자의 작고, 균일한 입자형으로 인한 적색, 녹색 및 청색 필름의 컬러 대비에 있어서의 두드러진 현색이다.

본 발명의 기술된 안료 시스템의 다른 장점은 컬러 특성의 재현성에 있다. 컬러는 안료의 입자 외에 이의 굴절율에 주로 의하는 것으로 상세히 공지되어 있다. 따라서, 입자의 균일성은 안료의 광학적 특성에서의 존재성을 확실히 한다. 구형 입자의 추가 장점은 이의 광학적 특성이 정확하게 계산가능하다는 것이다.

또한 본원의 방법에 의해 제조되는 안료는(안정화제 외) 전하를 나타내는데, 이는 응집없이도 이의 분산을 가능하게 한다. 이렇게 할 경우, 광산란 효과는 최소화되고 고도의 투명성이 제공된다.

본 발명의 착색 안료는 바람직하게는 직경이 약 20㎚ 미만이고 표면적이 100 내지 600m^2/g, 가장 바람직하게는 200m^2/g 내지 600m^2/g이며 양전하의 표면을 제공하는 알루미나층으로 코팅된 실리카 입자 및 음전하의 착색된 염료층을 포함한다. 염료는 용액에서 알루미나 표면의 ≡$AlOH^+$와의 반응을 위한 용액에서 ($-SO_3$) 및/또는 (-COO)을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 방법에서, 염료는 알루미나의 표면에 공유결합한다.

알루미나 코팅으로 또는 코팅없이 사용되는 실리카 입자는 실질적으로 특성상 구형이다.

컬러 필터 내식막 형성 및 본원에 기술된 다른 생성물에 사용되는 중합체는 하기 특성을 포함해야 한다:

1. 수성 염기 용해성
2. 착색제 안료와의 상용성
3. 내식막 형성에 사용되는 광영상화 팩키지와의 상용성
4. 광-교차결합 시스템과의 불용성 교차결합된 체계 형성능.

비영상화 조성물에 대한 바람직한 결합제로 아크릴 중합체, 폴리에스테르, 노보락 및 폴리이미드와 같은 하이드록실 함유 물질을 들 수 있다. 조성물을 광영상화하기 위하여, 산성 그룹, 예를 들어 카복실산 그룹을 갖는 수지 결합제가 특히 바람직하다. 산성 및 하이드록실 그룹 치환체를 갖는 적합한 수지 결합제는 예를 들어 아크릴 중합체, 폴리에스테르 및 폴리이미드 외에 아크릴 중합체, 비닐 중합체를 포함한다. 아크릴 중합체가 통상적으로 바람직하다. 이러한 결합제는 유리 산 그룹, 특히 하나 이상의 유리 하이드록실 또는 카복실 산 그룹을 함유하는 불포화 단량체를 포함하는 하나 이상의 단량체 또는 소중합체의 중합으로 적합하게 제조된다. 바람직한 아크릴 중합체는 아크릴 산, 메타아크릴 산, 이의 에스테르 또는 아미드 및 유기 용매중의 이러한 단량체의 혼합물의 유리 라디칼 중합으로 제조될 수 있다.

상기 요구사항을 만족시키는 다수의 중합체를 수득하기 위해서 중합체 조성물을 조정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 중합체 중의 메타아크릴산[MAA] 및 하이드록시에틸메타아크릴레이트[HEMA]는 수성 용해능 및 필름 교차 결합 효능을 향상시킨다. 메틸 메타아크릴레이트[MAA]는 유리 전이 온도 및 중합체의 경도를 조정할 수 있다. 부틸 아크릴레이트[BA]는 발명자들의 응용물에 대한 내열성 및 응집성을 제공하는 것으로 공지되어 있다. 바람직한 아크릴 중합체는 상기 4가지 단량체: MMA , HEMA, BA 및 MMA를 포함하는 이러한 삼원공중합체이다. 삼원공중합체 중의 4가지 단량체에 대한 전형적인 중량% 범위는 MAA[10 내지 15%], HEMA[5 내지 15%], MMA[30 내지 50%] 및 BA[5 내지 20%]이다.

본 발명에 사용된 바람직한 음이온 염료는 염료를 코팅 실리카 입자 표면의 알루미늄 하이드록시드 부위

에 부착시킬 수 있는 반응성 설포네이트 및 또는 카복실 그룹을 갖는 것이다.

본 응용물에 나타난 염료가 바람직한 반면, 다른 것도 본 발명의 염색 혼입된 안료를 제공하기 위해 사용될 수 있는 것으로 사료되어야 한다.

본 발명에서, 안료용 분산제를 총조성물, 예를 들어 내식막 또는 컬러 필터 조성물 또는 본원의 다른 조성물을 0.1 내지 3중량%의 바람직한 양으로 가하는 것이 바람직하다. 표 4는 적합한 분산제를 나타낸다. 분산제의 과잉하중은 석판 인쇄 수행을 제한하고 과소하중은 안료의 결집을 촉진시킨다.

액정 디스플레이는 통상적으로 인듐-주석 산화물 코팅된 유리 기판과 같은 2가지 투명 기판을 포함하는데, 이는 투명 전극으로 제공되고 부품들간에 제공되는 1㎛ 내지 10㎛의 배열 공간 및 공간에 밀봉된 액정 물질로 배치되는데, 여기서 액정은 전극간의 전압량 응용물에 의한 선열층을 통해 예비측정된 방향으로 배향되고, 투명하고 불투명한 부분을 형성하여, 상을 디스플레이한다. 컬러 액정 디스플레이에 있어서, 빛의 삼원색에 상응하는 3가지 색상, 즉 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B)에 대한 컬러 필터는 3가지 원색 추가 컬러 혼합물에 액정의 차단 작용에 의해 영향을 미쳐, 목적하는 컬러를 디스플레이하는 투명 전극 기판 중의 어떤 것을 제공한다.

이러한 컬러 액정 디스플레이용 컬러 필터는 투명한 기판, 채색층, 보호 필름 및 투명한 전기적 전도 필름을 포함하는데, 이는 상기 순서로 적층된다. 컬러 필터는 다른 투명 기판을 직면하도록 배치되는데, 이는 사이에 약간의 ㎛의 공간을 갖는, 삼원색, 즉 R, G 및 B의 채색된 픽셀(pixel)에 반하게 형성된 전극 또는 박막-트랜지스터를 갖고, 액정 기판은 공간에 밀봉되어, 액정 디스플레이를 형성한다.

도 12에는, 컬러 액정 중의 한 샘플의 단면도가 나타나있다. 컬러 액정 디스플레이 1은 컬러 필터 2 및 박막 트랜지스터(TFT) 또는 투명 전극으로 형성된 역 기판을 포함한다. 컬러 필터 2 및 기판 3은 예비측정된 공간을 가로질러 서로 직면하도록 배치되고 보강 섬유를 에폭시 수지물 등으로 혼합하여 형성된 밀봉 매개물 4를 사용하여 서로 결합된다. 액정 5는 컬러 필터 2 및 TFT 기판 3간에 규정된 공간에 밀봉된다.

컬러 필터 2는 하기에 더 상세하게 설명될 것이다. 기판 6, 예를 들어 유리 기판은 인접한 착색 픽셀(수지 결합제 중에 착색 안료를 형성하는 염료로 채색된 물질)을 분할하기 위해 형성된 흑색 매트릭스 7을 갖고, 따라서 삼원색, 즉 적색으로 채색된 픽셀 8, 녹색으로 채색된 픽셀 9 및 청색으로 채색된 픽셀 10의 채색된 픽셀을 포함하는 채색층을 형성하는데, 이는 흑색 매트릭스 7에 의해 서로 분할된다. 또한, 보호막 11은 이를 보호하는 채색층에 걸쳐 제공되고, 액정을 조절하기 위한 투명 전극 필름 12는 보호막 11에 걸쳐 제공된다. 또한, 액정 정렬용 정렬층 13이 투명 전극 필름 12에 걸쳐 형성된다. 픽셀은 본원의 실시예에서 기술된 바와 같은 본 발명의 안료 조성물로부터 형성된다. 보호 코팅(톱 코트; top coat)은 문헌[참조: 미국 특허 제5,563,011호]에 기술된 물질로부터 형성될 수 있고, 이의 전체 함량은 참조 문헌으로 본원에 도입되어 있다. LCD 및 컬러 필터 제조 방법은 문헌[참조: 미국 특허 제5,278,009호]에 기술되어 있는데, 이는 참조 문헌으로 본원에 도입되어 있다. 도 12에 기술된 컬러 필터는 참조된 특허에서 배운 바와 같이 분리된 컬러 픽셀을 제조하는 적합한 마스킹으로 연속 코팅, 노출 및 적색, 녹색 및 청색 필터 내식막 영상화의 현색으로부터 제조되는 것이 현실화되어야 한다.

본 발명의 방법으로 제조된 균산 착색제에 대한 다른 용도는 활성 매트릭스 또는 초-비틀림 네마틱(STN), 굴절 액정 디스플레이에 대한 컬러 필터를 제조하는데 있어서의 이의 용도이다. 고도의 컬러 필터 투명성 및 대비에 대한 필요성은 본 용도에 있어서 후면 광산란에 의한 컬러 필터 필름 팻트 길이의 이중화의 결과로서, 더 필수적이다. 통상적인 착색제 안료는 본 응용물에 대한 투명성 및 대비를 이의 저투명성 및 더 큰 산란 효과의 결과로서, 감소시킨다.

부분 A: 안료 및 필름 제조의 실시예

실시예 1

재료: 본원에 사용된 염료가 표 1에 기록되어 있다. 순도가 95% 초과인 DC 레드 제6호 염료[제조사: Sun Chemical Co.]를 그대로 사용한 것에 반해, 나프톨 옐로우 S[제조사: 알드릭; 액시드 옐로우 제1호, 75% 순도] 및 액시드 블루 제25호[제조사:알드릭; 45% 순도]를 수 중에서 2회 재결정화시켰다. 기니아 그린 B[제조사: 알드릭; 50% 순도]를 그대로 사용하였다. 포화 용액을 제조하기 위해, 염료 분말을 온수(약 80℃)에 용해시킨 후, 즉시 0.8㎛ 크기의 막공을 통해 여과시키고, 이어서 실온으로 냉각시킨다. 약 1일 후, 용액을 0.2㎛ 막공을 통해 여과시켜 비용해된 염료를 제거한다.

루독스® CL 입자[공급원: DuPont of Wilmington, Delaware]를, 나노사이즈의 실리카를 먼저 제조하고 이어서 이를 알루미나로 코팅시킴[참조 문헌: Ludox® colloidal Silica information, 제공원: DuPont Specialty Chemicals group]으로써 수득한다. 루독스® CL을 DuPont은 생산품 안내책자에서 … 각각의 입자가 알루미나층으로 코팅된 콜로이드 실리카가 존재하기 때문이다. 이는 입자의 전하를 음에서 양으로 전환시킨다. 안정화 반대-이온은 염화물이다라고 기술하였다. 본 연구에 사용된 상이한 샘플에 대한 명세사항은 표 2에 기록되어 있다. 고유 표면적은 문헌[참조: Ier, R. *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley Sons, Inc.(1979)]에 기술된 적정법으로 알루미나로 코팅시키기 전에 측정된다. CL에 따른 수는 고유 표면적으로부터 산출된 알루미나로 코팅시키기 전의 등가의 입자 직경으로, 구형 입자는 부드러운 표면을 갖는 것으로 추측된다. 괄호 안의 수는 Si/Al 몰 비를 나타낸다. 고체 함량은 샘플을 100℃의 진공에서 밤새 건조시킨 후의 잔사를 칭량함으로써 측정된다.

흡착 등온선: 정량(0.5㎤)의 루독스 CL 샘플을 농도가 상이한 염료 용액 9.5㎤에 가한다. 샘플을 몇 시간 동안 초음파욕에서 평형시킨 다음, 10,000rpm에서 15분동안 원심분리시킨다. 상징액의 염료 농도를 분광광도기로 측정한다. 일부 염료에 대한 가시 흡수 스펙트럼은 DC 레드 제6호에 대한 도 1에서 제시한 바와 같이, 용액의 pH에 의해 영향을 받는다. 염기성 용액의 폭넓은 pH 범위에 걸쳐 흡수상의 변화

가 거의 없으므로, 수용액의 염료 농도를 약 pH 7에서 측정하였다. 이어서 염료의 흡착량을 초기 농도 차로부터 산출하였고 실리카로 평형시킨 후 용액에서 밝혀냈다.

특성: 입자 크기를 전자 현미경의 주사 및/또는 유동 광산란에 의해 측정하였다. 실험 조건하에 수득된 결과로부터, 안료가 거의 동일한 나노미터 크기 범위내에 잔존한다는 것을 밝혀냈다. 루독스 CL 샘플의 액체역학 반경을 유동 광산란으로 측정하기 위해, 모든 샘플을 약 1.2중량% 농도로 물로 희석시켜 내부 입자 상호작용을 최소화하고, pH를 약 4.0으로 조정한다. 데이터는 크기 분포를 수득하기 위해 CONTIN 프로그램으로 분석되었다[참조 문헌: Provench, S.W. *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 215 (1982)].

도 3은 상대중량백분율과 관련하여 루독스 CL-5(3.5)에 대한 전형적인 크기 분포 곡선을 나타내는데, 입자는 경구처럼 움직이는 것으로 추측된다. 수득되는 액체역학 반경, R_h를 표 2에 기록하였다.

전기영동 이동도를 DELSA 440[제조사: Coulter Electronics]기기로 측정하였다. pH함수로서, 1.2중량% 고체를 함유하는 수용액의 루독스 CL-5(3.5)에 대한 데이터는 등전점(i.e.p) 약 9.2를 수득한다(도 3). 실리카 및 알루미나의 등전점은 pH 약 2.0 및 9.3으로 매우 상이하기 때문에, 개별적으로 이러한 입자의 표면은 순수 알루미나로 이루어지는 것으로 추측할 수 있다[참조 문헌: Parks 등. *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962); Brace 등, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3691 (1973)]. pH 약 4.0에서의 다른 루독스 CL 샘플의 이동도는 실험 오차(±10%) 이내에서 동일하고(표 2), 필수적으로 모든 샘플 입자 표면의 동일한 특성을 가리킨다.

열중량 분석법(TGA)을 30 내지 1000℃의 온도 범위에 걸쳐 대기중에서 25℃/min의 주사율로 수행하였다. 루독스 샘플 및 안료에 대해 수득된 곡선을 기준으로, 350℃ 이하에서의 중량 손실은 안료의 제조에 사용된 용매의 증발을 야기시킨다.

안료 및 박막 제조: 충분히 정의된 나노사이즈의 안료를 개질 실리카를 실온에서의 교반하에 염료 농축액(약 0.02mol dm^{-3})에 적가하여 제조한다. 침전물(안료)을 원심분리시키고 희석수로 2회 세척하여 물리적으로 흡착 및/또는 포획된 염료를 제거한다. 분산 매질(중합체)과 통상적인 용매(프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, PMA)를 가지기 위해서, 안료 슬러리를 각각 에탄올로, 이어서 PMA로 수회 세척한다. 이렇게 수득된 안료 슬러리를 교반 및/또는 초음파화하에 아크릴 공중합체 용액(수지 결합제 조성물)에 분산시킨다. 박막을 조절된 속도하에 유리 기판에 안료-중합체를 스핀-코팅시켜 제조한다. 박막을 80℃에서 5분간 베이킹시켜 용매를 제거한다. 사용된 아크릴 공중합체는 문헌[참조: 미국 특허 제5,563,011호]에 제시된 것일 수 있다. 바람직하게는 사용된 공중합체는 하기 조성물: 5mol% 메틸아크릴산(MAA), 10mol% 글리시딜 메타아크릴레이트(GMA), 20mol% 부틸 아크릴레이트(BA) 및 65mol% 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 중에 있다.

결과

흡착제의 효과: 흡착제의 염료 흡수에 대한 효과를 상이한 크기 및 조성물의 루독스 CL 샘플 및 DC 레드 제6호를 사용하여 나타내었다. 도 4는 이러한 흡착제의 전기역학 행위가 동일한 표면 조성물을 가리키므로, 모든 흡착 등온선이 랑뮈르(Langmuir) 유형임을 나타낸다. 단위 중량당 포화 흡착(표 2)은 보다 작은 고유 표면적으로 인해 상이한 흡착제의 입자 크기 증가와 함께 감소한다. 염료의 평형 농도(C_{eq})는

이의 낮은 초기 농도에서 거의 0이고 이어서 임계값 C_o^* 이상에서 선형으로 증가하는데(도 5), 이는 화학

흡착되는 용질의 특성이다. 사실상, 상징액은 기본적으로 C_o^*하에서 무색인데, 이는 염료의 총함량이 기본적으로 루독스 CL 입자에 의해 흡착되는 것을 가리킨다. 임계값은 동량의 흡착제를 사용할 경우, 입자 크기의 증가와 함께 감소된다.

흡착질의 효과: 상이한 염료의 루독스 CL-5(3.5)로의 흡착 등온선은 동일한 경향을 나타내나, 단 평판값은 다양하다(도 6). 이러한 등온선으로부터 수득된 최대 흡착량이 표 3에 기록되어있다. 다시금, 모든 경우에 있어서 C_{eq} 대 C_o의 플롯은 화학 흡착의 특성이다(도 7).

열중량 분석법(TGA)을 염료의 흡착량을 측정하기 위해 사용하였고, 결과를 도 8에 적색 안료를 사용하여 예시하였다. 유기 안정화제가 루독스 CL에 존재하므로, 이의 중량 함량은 염료의 실제량을 산출하기 위해 측정되어야 한다. 이러한 목적으로, TGA실험에 대한 루독스 CL 샘플을 제조하기 위해 2가지 접근법을 사용하였다. 첫 번째로, 루독스 CL 샘플을 진공하에 건조시켜 안정화제를 고체로 보정시키는데, 350℃ 내지 900℃로 가열시 10%의 총중량 손실이 야기된다. 두 번째 접근법으로, 입자를 응집시켜 K_2SO_4를 가하면서 침강시킨 다음, 희석수로 3회 세척한다. 후자의 경우, 일부 안정화제의 세척시 침출로 인해, 약 3%의 중량 손실이 초래된다. 따라서, 실리카 입자로 제조된 안료의 안정화제 양은 이러한 2가지 극값내에 존재해야 한다. TGA에 의해 산출된, 적색 및 황색 안료 가열시의 중량 손실은 염료 흡착량에 대해 산출된 것보다 약 6% 더 큰 것으로 밝혀졌는데, 이러한 차이는 루독스의 안정화제에 의해 야기된다. 청색 및 녹색 안료에 대한 이러한 실험은 사용된 염료의 순도와 관련한 불특정성으로 인해 믿을만하지 못한 것으로 밝혀졌다. 상이한 안료의 결과를 비교가능하게 하기 위해서, 데이터를 흡착제의 단위 중량당 염료의 mol로 기록한다(표 3). 화학 흡착은 염료의 설포네이트($-SO_3$) 및/또는 카복실(-COO) 그룹에 의한

개질된 실리카 입자 표면의 $\equiv AlOH^+$부위와의 상호작용에 의해야 한다. 또한 화학 흡착 메카니즘은 장기간의 실험동안 물, 에탄올 및 유기 용매(PMA)에서 관찰가능한 침출이 없다는 사실로서 입증된다. 본원에 사용된 알루미나 코팅 실리카의 흡착 반응은 산 전처리된 알루미나의 경우와 상이한데[참조 문헌: Jain 등, *Colloid Surf.*, **29**, 373 (1988)], 이는 1 내지 9 이상의 pH 및 흡착제를 전처리하기 위해 사용된 산에 강하게 의존할 경우의, 염료의 역흡수를 나타낸다.

황색 및 녹색 염료의 공흡착: 안료의 컬러 특성을 개질시키기 위해서, 액시드 옐로우 제1호 및 기니아 그린 B의 공흡착을 몰 비가 상이한 염료 용액으로부터 루독스 CL상에서 완수하였다. 이러한 실시예에

사용된 총염료 농도(약 0.02mol dm^{-3})는 포화 수치를 초과하는데, 이는 2가지 염료의 염료 흡착 대 몰 비를 나타낸다[참조: 도 9].

나노사이즈 안료의 광학적 특성: 음이온성 염료를 본원에 기술된 바와 같이 알루미나 개질 실리카 입자에 흡착시킴으로써, 상세히 정의된 안료를 제조할 수 있는데, 이는 유도 실리카 표면에 염료를 접목시키는 것보다 더 효과적인 접근법이다[참조 문헌: Winnik 등, *Dyes and Pigments*, **14**, 101 (1990); Hsu 등, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2929 (1996)]. 또한, 기술된 방법은 분쇄에 의한 입자 크기의 감소를 기준으로한 전통적인 방법과 대조적으로 균일하고 재현성의 안료를 제조한다. 안료가 기본적으로 담체 입자와 동일한 크기 및 모양을 보정하므로(도 2), 안료의 특성은 코어 물질을 선택함으로써 조절된다.

도 10은 DC 레드 제6호 및 액시드 블루 제25호를 루독스 CL-5에 흡착시킴으로써 제조되는, 고체 안료 60중량%를 함유하는 적색, 청색 및 녹색 박막의 투과율을 각각 제시한다. 녹색 안료는 액시드 옐로우 제1호 및 기니아 그린 B 염료를 조절된 중량비 2:1에서 동일한 실리카를 사용하여 혼합시킴으로써 수득된다. 투과율은 매우 높고, 특히 필름 두께가 8㎛인 적색 박막에 대해서 약 100%에 이른다. 본원에서의 결과는 예상했던 것보다 훨씬 바람직하지 못하다.

컬러 박막의 색도는 CIE(International Commission on Illumination)시스템을 기준으로한 통상적인 소프트웨어 방법으로 측정되었고 그 결과는 도 11에 제시되어 있다. 본원에 기술된 안료를 사용하여 제조된, 컬러 박막(두께 약간 ㎛)의 색도는 참조값(적색: x=0.64, y=0.33; 녹색: x=0.29, y=0.60; 청색: x=0.15, y=0.06)에 매우 근접하다. 차이는 막두께가 증가함에 따라, 또는 동일두께의 막에서 고체 함량이 증가함에 따라 감소한다. 그러나, 이러한 필름의 기계적 특성은 고체 하중이 바람직한 상한선을 나타내는 약 70중량%의 상한선을 초과한 후에 저하된다. 따라서, 바람직하게는 60중량% 안료가 실질적인 상한선을 나타낸다.

비영상화 컬러 필터 내식막의 실시예

실시예 2

본 발명의 방법으로 제조된 균산 착색제 안료를 함유하는 폴리이미드계 컬러 필터는 비영상화 비감광 컬러 필터 내식막의 실시예로서 정의되어 있다. 유기계 컬러 필터를 형성하는 필름은 중량 평균 분자량이 5,000 내지 100,000이고 수평균 분자량이 2,000 내지 20,000인 폴리[디메틸글루타르이미드] 15 내지 30중량%로 제조되고 모든 조성물, 또는 개별적으로 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 사이클로펜타논, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸 락테이트, 사이클로헥사논, 3-에톡시에틸프로피오네이트 및/또는 3-메톡시메틸 프로피오네이트의 혼합물을 사용하는 용매 시스템에 용해된다. 이어서 본 발명의 방법을 통해 제조된 균산 착색제 안료[레드, 그린, 블루, 시안, 마젠타, 옐로우]는 요구되는 컬러 각각에 대한 중합체성 용액(중합체 수지 결합제)에, 미세톤의 컬러 특정화에 필요하도록, 개별적 또는 혼합해서, 안료 및 컬러 필터 산업에 공지된 분산제를 사용하여, 교반, 예를 들어 폴리스텝 F(Polystep F)-3(알킬페놀 에톡시페이트 비이온형; 제조사: Stephan Co.)으로 24시간동안 분산시킨다. 본 발명에 사용된 균산 착색제의 총고체는 30 내지 85중량%이고, 이와 함께 바람직한 양태는 40 내지 65중량%이다. 성공적으로 분산시킨 후, 생성되는 착색 분산액을 일련의 조립 및 미립 필터를 통해, 절대적이든 또는 심층적이든, 깨끗한 갈색병 또는 사용자가 응용하기에 적합한 용기로 여과시킨다.

실시예 3

실시예 2에서와 같이 제조된 비영상화 컬러 필터 내식막을, 중량 평균 분자량이 5,000 내지 100,000이고 수평균 분자량이 2,000 내지 20,000인, 폴리[디메틸글루타르이미드]대신에 폴리[암산-이미드]중합체를 사용하여 제조한다. 이 실시예에 대한 바람직한 중합체는 분자량이 10,000 내지 30,000이고 DuPont Kapton™ 중합체와 같이, 이무수피로멜리트산[PDMA] 및 옥시디아닐린[ODA]의 축합 중합체이다.

실시예 4

실시예 2에서와 같이 제조된 비영상화 컬러 필터 내식막을 중량 평균 분자량이 3,000 내지 20,000이고 수평균 분자량이 600 내지 2,000인 에폭시-노보락 중합체를 사용하여, 열 경화시 중합체를 교차결합시키는 열성 산 발생기(TAG) 니트로벤질 토실레이트(TAG)와 함께 제조한다. 이 실시예에 대한 바람직한 중합체는 Dow Chemical DEN-431과 같이, 페놀 포름알데히드 노보락 중의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르이다.

실시예 5

실시예 2에서와 같이 제조된 비영상화 컬러 필터 내식막을, 사원공중합체를 생성하기 위해, 본 발명의 바람직한 양태인 아크릴 삼원공중합체 및 혼입된 단량체로서 에폭시-아크릴레이트를 사용하는 특정 변형을 사용하여 제조한다. p-니트로벤질 토실레이트(TAG)와 같은 열성 산 발생기는 컬러 필터 배합물에 사용되어 열성 곡선상에서 중합체를 교차결합시키고, 이어서 영상화 감광성내식막 상층부와의 내부혼합을 방지하기 위해 필름을 고화시킨다. 이 실시예의 바람직한 중합체는 5mol% 메타아크릴산[MAA], 10mol% 글리시딜 메타아크릴레이트[GMA], 20mol% 부틸 아크릴레이트[BA] 및 65mol% 메틸 메타아크릴레이트[MMA]의 아크릴 사원공중합체이다.

실시예 6

실시예 5에 기술된 바와 같이 제조된 비영상화 컬러 필터 내식막을 본원에 제시된 바람직한 아크릴 중합체를 사용하여 제조한다. 비-교차결합 컬러 필터 물질은 주로 레이저 융삭 전이 기술 응용물[LASER Ablation Transfer Technology: LATT]에 대해 사용된다. 이 실시예의 바람직한 아크릴 중합체는 5mol% 메타아크릴산[MAA], 15mol% 하이드록시에틸메타아크릴레이트[HEMA], 10mol% 부틸 아크릴레이트[BA] 및 70mol% 메틸 메타아크릴레이트[MMA]로 이루어진 아크릴 사원공중합체이다.

비영상화 컬러 필터 물질을 사용하는 컬러 필터 영상화 방법의 실시예

실시예 7

실시예 2에서의 비영상화 컬러 필터 물질을 영상화 g-라인 또는 i-라인 감응성 포지티브 또는 네거티브 톤 감광성내식막과 결합시켜, 하기 방법으로 사용한다: 실시예 2에서의 컬러 필터 내식막을 유리, 규소, 유리 상의 ITO 또는 다른 기판에, 스핀 코팅 또는 감소된 용적 분산 방법, 예를 들어 슬롯 코팅을 사용하여, 응용물에 대한 컬러 색도 요구 사항을 만족시키는 필름 두께로 코팅시킨다. 이어서 내식막 필름을 과다한 용매로 열경화시키고, 고체 중합체를 형성시키기 위해 추가로 경화-고화시켜 영상화 감광성내식막으로 오버코팅시킨다.

이어서 감광성내식막 상층부는 당해 기술분야에 상세히 공지된 방법을 사용하여 형상화된다. 이어서, 컬러 필터 하층부는, 수성 TMAH계 또는 금속 수산화물계 현색제를 사용하여, 1 내지 5분동안에 충분한 두께의 컬러 필터 내식막을 제거하기에 충분한 강도의 예비패턴 톱-영상화 내식막을 통해 부식된다. 컬러 필터 부식 방법에 이어, 상층 내식막을 하층 컬러 필터 내식막을 침투하지 않는 유기 용매, 예를 들어 아세톤으로 제거한다.

이 방법을 모든 컬러 필터 물질이 응용물에 대해 필요한 형태를 갖출 때까지 연속적으로 반복시킨다. 예를 들어, 활성 매트릭스 액정 디스플레이[AMLCD]용 컬러 필터 모자이크 직물화의 경우, 이 방법은 3원색 필터 물질; 적색, 녹색 및 청색을 사용하여 수행된다. 전하-결합장치[Charge-Coupled Device: CCD] 및 CMOS 형상화 칩과 같은 다른 응용물에 대해, 3가지 일차 적색, 녹색 및 청색 컬러 필터 물질의 용도 또는 3가지 이차 컬러 필터, 마젠타, 옐로우 및 시안을 다른 방법에서와 같이 사용한다.

실시예 8

실시예 3에 기술된 컬러 필터 물질을 실시예 7에서 제시된 바와 동일한 방법으로 가공하나, 필름 경화 온도는 폴리암산-이미드를 이의 거의 이미드화된 형태로 전환시키도록 조정된다. 이 경화는 톱-영상화 내식막과의 내부혼합을 방지하기에 충분한 내화학성을 컬러 필터 필름에 제공한다.

실시예 9

실시예 4에서의 컬러 필터 물질을 실시예 7 및 8에서 제시된 것과 유사한 방법으로 수행시키나, 단 에폭시-노보락은 열성 산 발생기 p-니트로벤질 토실레이트를 활성화시키기에 충분한 온도에서 경화되어, 교차결합 공정을 초기화한다. 내식막 상층을 영상화한 후, 교차결합된 컬러 필터 하층을 형태화된 내식막 상층을 통해 수성 강염기로 습식-부식시키거나 산소 플라스마로 건식-부식시킨다. 하층 영상화 후, 손실된 영상화된 내식막 상층을, 실시예 7에서 기술된 바와 같이 제거한다.

플랫 패널 디스플레이 및 다른 용도로의 컬러 필터 적용 실시예

실시예 10: 활성 매트릭스 액정 디스플레이[AMLCD]:

본 발명의 응용물에서 기술된 균산 착색제 시스템을 사용하는 영상화 및 비영상화 내식막을 AMLCD용으로 사용할 수 있다. AMLCD 컬러 필터 모자이크를 실시예 7에 기술된 방법을 사용하여 제조하여, 20 내지 $100\mu m^2$ 평방 픽셀을 형태화시킨다. AMLCD용의 본 발명의 일차 장점은 표준 안료-분산체를 사용하는 컬러 필터 내식막과 비교시, (1) 수득되는 컬러 필터의 개선된 컬러 대비 및 (2) 현색의 개선된 청명성이다.

실시예 11: 전하 결합 장치[CCD] 또는 CMOS 형상화 장치

본 발명의 균산 착색제 시스템을 사용하는 영상화 감광성내식막을 CCD 및 CMOS 영상화 장치에 대해 사용할 수 있다. 규소 상에서 석판인쇄법의 일부로서 제조되는 바와 같이, 이러한 장치는 실시예 7에서 기술된 바와 동일한 절차를 포함하나, 단 1 내지 20㎛ 석판인쇄 목적에 대해서이다. 이러한 장치에 있어서 일차 장점은 오픈-필드 및 선-측면에서의 투명 내식막 현색인데, 이는 표준 안료-분산계 컬러 필터 내식막의 사용을 통해 허용되는 것보다 더 효과적인 해결책을 제공한다.

실시예 12: 레이저 융삭 전이 기술: [LATT]

실시예 6에서 기술된 바와 같이, 균산 착색제 물질을 혼입시키는 비영상화 컬러 필터 내식막이 LATT에 유용하다. 비영상화 컬러 필터 내식막을 사용하는 LATT 방법은 물리적으로 공여체-플레이트 코팅물을 공여체 플레이트의 직결된 레이저 에너지로의 후측 노출을 통해 수용체 플레이트로 전이시킨다. 이 방법을 3회 반복시키거나, 컬러의 수에 따라 필요한 만큼 여러 차례 형태화시킨다.

실시예 12: 컬러 필터 용도의 잉크젯 프린트 잉크

착색 필터 작제물용 잉크젯 날염용 잉크를 본원의 실시예 1 또는 13에서 제조된 안료를 실시예 1의 문헌[참조: 미국 특허 제5,607,999호]에 제시된 잉크 조성물과 혼합시켜 제조하는데, 여기서 본원의 착색 안료는 카본 블랙 CB(MA-100) 대신 사용된다. 문헌[참조: 미국 특허 제5,607,999호]의 전내용이 참조로서 본원에 도입되었다. 또한 상기 특허 제5,607,999호의 다른 실시예를 사용할 수 있다.

균산 입자의 작고 균일한 특성은 최소 막힘 기회와 함께 잉크젯 포트를 통한 액체의 깨끗한 전이를 가능케한다.

안료 합성 방법의 추가 실시예

실시예 13

착색 안료의 합성은 바람직하게는 200.0㎠ 루독스 CL™ 알루미나 코팅된 콜로이드 실리카[제조사: DuPont]를 0.02mol(M) 염료 용액 4000.0㎖에 적가함을 포함한다. 염료 용액은 루독스 CL™ 알루미나 코

팅 입자를 가하는 동안 지속적으로 혼합된다. 이어서 슬러리를 4시간동안 혼합시키고, 이 후 슬러리를 밤새 방치시킨다. 다음날 상징액을 제거하고 잔존하는 슬러리를 지구 중력의 3300배의 상대 원심력(RCF ×g)에서 1시간동안 모델명 224로터(IEC)와 함께 센트라 원심분리기(ICE, 모델명 4MP)를 사용하여 원심분리시킨다. 이어서 상징액을 제거한다. 펠렛을 개질된 에틸 알콜[제조사: Mallinckrodt] 약 500㎤로 세척하고 밤새 연마 분쇄기에서 회전시킨다. 이어서 수득되는 슬러리를 상기와 같이 원심분리시킨다. 이어서 상징액을 제거한다. 에탄올 세척 및 연속 원심분리 회로를 연속하여 반복시키나, 혼합물은 4시간 동안만 회전시킨다. 상기와 같이 2회 이상 세척하나, 이번에는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA)로 5 내지 10% 분산제로 또는 분산제없이 수행한다. 2회의 PMA 세척 중의 두 번째에서는 3300 RCF×g에서 모델명 224 로터 대신에 14,400 RFC×g에서의 고속 원심분리 로터(IEC, 모델명 854)를 사용한다. 마지막 세척 후, 상징액은 무색이어야 한다. 이어서 잔존하는 펠렛을 100℃에서 약 1시간동안 타르된 알루미늄 팬의 공지된 양의 페이스트로부터 과다한 용매를 증발시킴으로서 고체 함량에 대해 분석한다. 초기 페이스트 중량에 대한 잔존하는 고체 중량비는 페이스트의 주어진 뱃치보다는 안료의 양을 산출하기 위해 사용된다.

착색제 입자를 제조하기 위해 사용된 성분

코어:

5㎚, 7㎚ 및 12㎚의 루독스 CL™ 알루미나 코팅 실리카-코어 물질을 사용하였다. 7㎚와 12㎚ 물질 둘 다 약 25% w/w 고체의 콜로이드 현탁액인데 반해, 5㎚ 콜로이드 현탁액은 12.5% w/w 고체이다.

분산제:

폴리스텝 F-3[제조사: Stepan]

폴리스텝 F-4[제조사: Stepan]

염료:

액시드 블루 25 45% 순도[제조사: Aldrich]

기니아 그린 B 50% 순도[제조사: Aldrich]

직접적 그린 26[제조사: Crompton 및 Knowles]

DC 레드 제6호 95% 순도[제조사: Sun Chemicals]

인트라젯 옐로우 I-TJ[제조사: Crompton 및 Knowles]

나프톨 옐로우 S 70% 순도[제조사; Aldrich]

이러한 염료의 일부는 화학적으로 불순하였다. 이러한 염료의 순도는 안료 합성에서 사용전에 물로부터 재결정화하여 개선되었다.

기록된 각각의 염료는 각각의 착색 안료, 예를 들어 액시드 블루를 형성하기 위해 상기 방법으로 각각 사용되어 청색 착색 안료를 제조한다.

본 실시예의 착색 안료를 사용하는 적색, 녹색 및 청색 컬러 필터 내식막 조성물:

조성물은 15mol% 메타아크릴산[MAA], 8mol% 하이드록시에틸 메타아크릴레이트[HEMA], 16mol% 부틸 아크릴레이트[BA] 및 61mol% 메틸 메타아크릴레이트[MMA]로 이루어진 사원공중합체[참조 문헌: 미국 특허 제5,563,011호]와 같은 충분한 공중합체의 첨가로 이루어져 적합한 크기의 용기속에 고체 중량으로 70% 안료 하중을 제공한다. 충분한 양의 PMA(프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트)를 가하여 완전 조성물중의 22% 내지 32% w/w 고체 농도를 수득한다. 소량의 반경 1.0㎝의 실린더 지르코니아 분쇄기 비드를 혼합물에 가한다. 혼합물을 1시간동안 연마 분쇄기상에서 회전시킨다.

이 2.2% 트리아진-TFE[제조사: Shipley]에다, 0.4% 페노티아진[제조사: Aldrich] 및 5.3% 헥사메톡시메틸 멜라민을 가한다. 이러한 백분율은 완전 조성물의 w/w이다. 이 조성물을 밤새 연무 분쇄기에서 회전시킨다. 최종적으로, 조성물을 10,000 RCF×g에서 3분동안 원심분리시켜 거대한 응집 입자를 제거한다. 이어서 상징액을 투명한 저장 용기에다 제거한다.

적색, 녹색 및 청색 컬러 필터 내식막의 제조

실시예 14- 적색 착색 안료의 컬러 필터 내식막

이 방법은 3.0 내지 3.5㎛ 필름 코팅을 308mJ/㎠의 광속으로 생성시킨다. 경화 공정 후, 필름의 최종 컬러는 두께 약 3.2㎛ 및 650㎚에서의 투과율 95%와 함께 x=0.63, y=0.33, Y=14.5(D_{65}, 2° 관측자, 1931 CIE)이다. 가공 방법은 하기와 같다:

코팅 방법 1(에지 비드(Edge Bead) 제거제 없음):

적색 착색 안료(적색 염색된 DC 레드 6)와의 결합제 약 2g을 깨끗하고 비처리된 유리 웨이퍼상에 방치시킨다. 이어서 웨이퍼를 500rpm에서 45초동안 스핀시킨다. 웨이퍼를 2000rpm에서 1초동안 연속하여 스핀시켜 에지 비드를 제거한다.

코팅 방법 2(에지 비드 제거제 있음):

적색 착색 안료와의 결합제 약 2g을 깨끗하고 비처리된 유리 웨이퍼상에 방치시킨다. 이어서 웨이퍼를 500rpm에서 30초동안 스핀시킨다. 이어서 에지 비드 제거제로 300rpm의 스핀속도에서 15초동안 세정시키고 500rpm 건식 회로를 15초동안 수행한다.

건조(소프트-베이킹)

웨이퍼를 90℃ 고온 플레이트상에 60초동안 방치시킨다. 소프트-베이킹을 즉시 수행하고, 웨이퍼를 알루이늄 열 침수대에 방치시켜 3초 이상 냉각시킨다.

노출:

이어서 웨이퍼를 I-라인 통과 필터를 통해 여과된 고압 수은등으로부터 자외선 1J/㎠에 노출시킨다. 다중 투과막을 사용할 경우, 7㎛ 응축 정방형을 제조하기 위해 약 300mJ/㎠가 요구된다.

포스트-베이킹:

이어서 웨이퍼를 100℃ 고온 플레이트상에 90초동안 방치시킨다. 포스트-베이킹을 즉시 수행하고 웨이퍼를 알루미늄 열 침수대에 방치시켜 5초 이상 냉각시킨다.

현색:

이어서 웨이퍼를 25℃에서 15±2초동안 35% (v/v) 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록시드 수용액에 침지시킨다. 웨이퍼를 즉시 탈이온화된 물로 제거시키고 이어서 20 내지 30초동안 탈이온화된 물의 스트림하에 천천히 세정시킨다. 이어서 웨이퍼를 질소로 천천히 건조시킨다.

경화:

코팅된 웨이퍼를 200℃ 오븐에서 30분동안 방치시킨다.

실시예 15 및 16

실시예 14의 동일 방법을 사용하나, 단 사용된 염료는 기니아 그린 B 및 액시드 블루 250이다.

픽셀 코팅 조성물

실시예 17- 녹색 안료 코팅 조성물

재료: (1) 기니아 그린 B로 염색 안료 205.80g

(2) 중합체 56.85g

(3) 2(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 10.70g

(4) 페노티아진 2.35g

(5) 헥사메톡시메틸멜라민 26.8g

(6) 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 190.79g

상기 중합체는 15mol% 메틸아크릴산(MMA), 8mol% 하이드록시메틸아크릴레이트 (HEMA), 16mol% 부틸 아크릴레이트(BA) 및 61mol% 메틸아크릴레이트를 포함한다. 안료는 본원에 기술된 바대로 제조된 염색 알루미나 코팅된 실리카 입자이고 평균 직경은 약 7㎚이다.

본 실시예(모둔 부분)에서 모든 양은 g이다.

절차:

1. 안료, 중합체 및 서프를 적합한 크기의 용기에다 칭량함.

2. 혼합물을 1시간 이상 연무 분쇄기로 회전시킴.

3. 잔존하는 성분을 가함.

4. 밤새 회전시켜 최종 코팅 조성물을 형성시킴.

실시예 18- 옐로우 픽셀 코팅 조성물

재료: (1) 인트라젯 옐로우 I-TJ로 염색 안료 190g

(2) 중합체 57.87g

(3) 2(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 9.67g

(4) 페노티아진 2.05g

(5) 헥사메톡시메틸멜라민 24.0g

(6) 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 153.93g

중합체는 실시예 17에서와 동일하다. 안료는 본원에 기술된 바대로 제조된 염색 알루미나 코팅된 실리카 입자이고 평균 직경은 약 7㎚이다. 조성물을 상기 실시예 17에서와 동일한 방법으로 제조한다.

실시예 19- 레드 픽셀 코팅 조성물

재료: (1) DC 레드 제6호로 염색 안료 241.948g

(2) 중합체 56.25g

(3) 2(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진10.948g

(4) 페노티아진 2.198g

(5) 헥사메톡시메틸멜라민 26.25g

(6) 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 90.42g

중합체는 실시예 17에서와 동일하다. 안료는 본원에 기술된 바대로 제조된 염색 알루미나 코팅된 실리카 입자이고 평균 직경은 약 7㎚이다. 조성물을 상기 실시예 17에서와 동일한 방법으로 제조한다.

실시예 20- 픽셀 코팅 조성물

재료: (1) 액시드 블루 25로 염색 안료 313.95g

(2) 중합체 56.25g

(3) 2(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 10.94g

(4) 페노티아진 2.198g

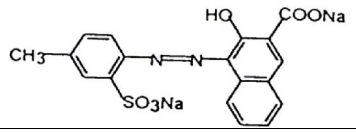
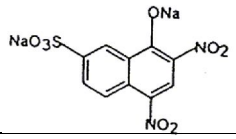
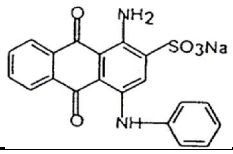
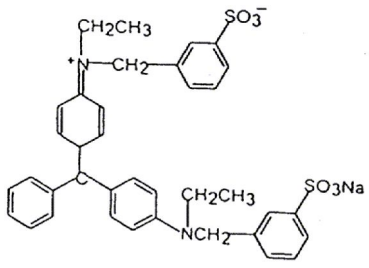
(5) 헥사메톡시메틸멜라민 26.25g

(6) 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 90.42g

안료는 본원에 기술된 바대로 제조된 염색 알루미나 코팅된 실리카 입자이고 평균 직경은 약 7㎚이다. 조성물을 상기 실시예 17에서와 동일한 방법으로 제조한다.

[표 1]

본 연구에 사용된 유기 염료

명칭	화학식
DC 레드 6	
액시드 옐로우 1	
액시드 블루 25	
기니아 그린 B	

[표 2]

루독스 샘플의 명세사항

	루독스	고유 표면적* ㎡/g	pH	Si/Al 몰 비	고체 함량 중량%	R_h*** nm	pH 4.0에서의 이동도 ㎛-cm/s-V	DC 레드 제6호의 최대 흡착 g(염료)/g(루독스)
A	CL-5 (3.3)	530	3.0	3.3	약 12.5	6.5	2.7	0.30
B	CL-5 (3.5)	530	3.0	3.5	약 12.5	7.4	2.6	0.29
C	CL-5 (4.4)	530	3.0	4.4	약 12.5	8.7	2.4	0.18
D	CL-7	380	4.0	-	약 27	8.4	2.9	0.19
E	CL-12	230	4.0	5.1**	약 33	10.0	2.8	0.12

*: 알루미나로 코팅하기 전에 적정으로 측정됨.

**: 샘플이 제공된 조성물로부터 산출됨.

***: 광산란 효과에 의해 측정된, 액체역학 반경.

[표 3]

실온에서 루독스 CL-5로의 염료 흡착에 대한 데이터

염료	DC 레드 제6호	액시드 옐로우 제1호	액시드 블루 25	기니아 그린 B
분자량, M	430	358	416	691
염료/루독스, Γ_{max}, g/g(흡착)	0.30	0.19	0.70	0.60
염료/루독스, Γ_{max}, g/g(TGA)	0.36	0.24	0.63	0.61
Γ_{max}, 10^{-4} mol/g*	7.0	5.3	13.7	8.0
면적/nm^2/분자**	1.1	1.5	0.6	1.0

* 본원에 사용된 Γ_{max}는 루독스 CL 샘플의 공급을 수정한 후의 TGA 결과로부터 산출된다(= Γ_{max}(TGA)-0.06).

** 사용된 고유 표면적은 알루미나 코팅을 수정한 후의 적정으로부터 유도된다.

[표 4]

분산제

생산품명	화학적 동일물	유형	제조사

폴리스텝 F-3	알킬페놀 에톡시레이트	비이온성	Stephan Co.
폴리스텝 F-4	알킬페놀 에톡시레이트	비이온성	Stephan Co.
엑코 분산제 PDQ	에톡시화된 페녹시 축합물	비이온성	Eastman Chem. Co.
덱스트롤 OC-70	포스페이트 에스테르	비이온성	Dexter Chem. Corp.
알카테르지	옥사졸린 유도체	비이온성	Angus Chem. Co.
로마르 PWA	설폰화된 나프탈렌 축합물, 암모늄염	음이온성	Henkel Corp.
로마르 PW	설폰화된 나프탈렌 축합물, 나트륨염	음이온성	Henkel Corp.
로마르 P-62	설폰화된 나프탈렌 축합물	음이온성	Henkel Corp.
디와텍스 XP 9	설폰화된 리긴	음이온성	Lignotech USA Inc.
모나웨트 M070	디옥틸 나트륨 설포석시네이트	음이온성	Mona Industies Inc.
알카테르지 T	옥사졸린 유도체	양 성	Angus Chem. Co.
모나졸린 O	올레일 이미다졸린	양 성	Mona Industies Inc.
모나졸린 T	톨 오일 이미다졸린	양 성	Mona Industies Inc.
에어로졸 C-61	에톡시화된 옥타데실 아민-옥타데실구아니딘	양이온성	Cytec Industries Inc.

발명의 효과

본 발명에 따른 안료는 작고, 균일한 입자로 인해 적색, 녹색 및 청색 필름의 컬러 대비에 있어서 두드러진 향상을 보이며, 광산란 효과를 최소화하여 고도의 투명성을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

평균 직경이 약 20nm 미만이고 표면적이 100 내지 600m^2/g이며 양전하를 띤 표면을 제공하는 알루미나층으로 코팅된 실리카 입자 및 상기 알루미나에 흡착된 음이온성 착색 염료층을 포함하는 평균 직경 약 20nm 미만의 착색 안료.

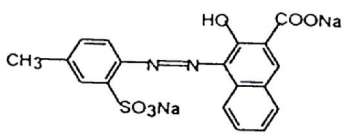
청구항 2

제1항에 있어서, 염료가 용액에서 알루미나의 ≡AlOH$^+$와의 반응을 위한 용액에 ($-SO_3$) 및/또는 (-COO) 라디칼을 포함하는 안료.

청구항 3

제1항에 있어서, 염료가 하기 화학식 1의 구조를 갖는 안료.

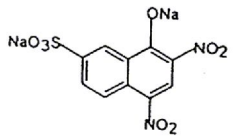
화학식 1



청구항 4

제1항에 있어서, 염료가 하기 화학식 2의 구조를 갖는 안료.

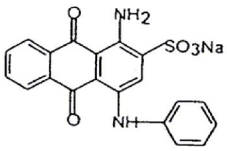
화학식 2



청구항 5

제1항에 있어서, 염료가 하기 화학식 3의 구조를 갖는 안료.

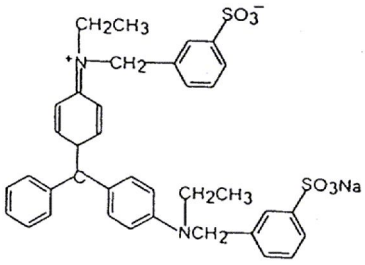
화학식 3



청구항 6

제1항에 있어서, 염료가 하기 화학식 4의 구조를 갖는 안료.

화학식 4



청구항 7

70중량% 이하의 하중으로 고체 중합체에 분산된 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 안료를 포함하는 컬러 필름.

청구항 8

제1항에 따르는 나노사이즈의 안료를 중합체내에 포함하는 네거티브-톤의 영상화 컬러 필터 감광성내식막.

청구항 9

제1항에 따르는 나노사이즈의 안료를 결합제내에 포함하는 비영상화 컬러 필터 감광성내식막.

청구항 10

투명 기판, 기판 위에 착색 안료 함유 착색 픽셀 및 고체로서의 수지 결합제를 포함하며, 픽셀이, 흡착제를 형성하기에 충분한 알루미나 코팅물을 갖는 실리카 및 상기 알루미나에 흡착된 착색 음이온성 염료를 포함하는 평균 직경 약 20㎚ 미만의 안료를 포함하는, 컬러 필터.

청구항 11

제10항에 있어서, 염료가 알루미나 표면에 결합된 설포네이트 및/또는 카복실 그룹을 갖는 컬러 필터.

청구항 12

제10항 또는 제11항의 컬러 필터를 포함하는 LCD.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 표면적이 200m^2/g 내지 600m^2/g인 안료.

청구항 14

양전하를 띤 표면을 제공하는 알루미나층으로 코팅된 직경이 약 20nm 미만인 실리카 입자 및 상기 알루미나에 흡착된 음이온성 착색 염료층을 포함하는 평균 직경 약 20nm 미만의 착색 안료.

청구항 15

제14항에 있어서, 염료가 용액에서 알루미나의 $\equiv AlOH^{+}$와의 반응을 위한 용액에 ($-SO_3$) 및/또는 ($-COO$) 라디칼을 포함하는 안료.

청구항 16

70중량% 이하의 하중으로 플라스틱 결합제에 분산된 제14항 또는 제15항의 안료를 포함하는 컬러 필름.

청구항 17

제14항에 따르는 나노사이즈의 안료를 수지 결합제의 형태로 포함하는 네거티브-톤의 영상화 컬러 필터 감광성내식막.

청구항 18

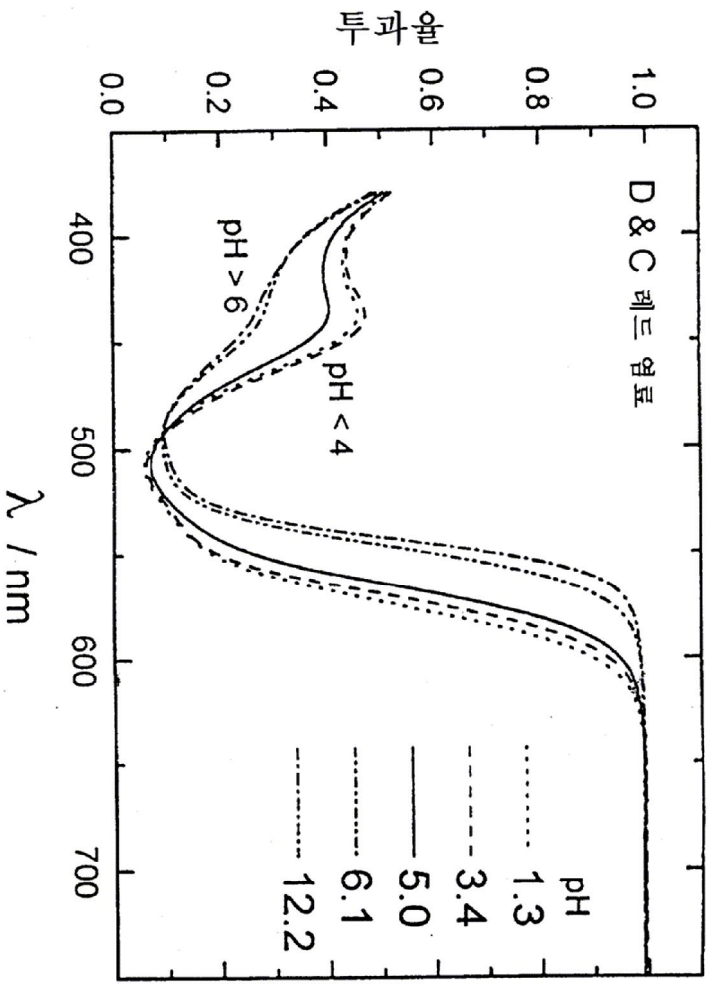
제1항의 안료가 70%의 최대 하중으로 중합체 결합제 및 분산제에 분산되며, 안료에 대한 분산제가 필름 또는 내식막의 총중량에 대해 0.1 내지 3중량%인 컬러 필름 또는 내식막.

청구항 19

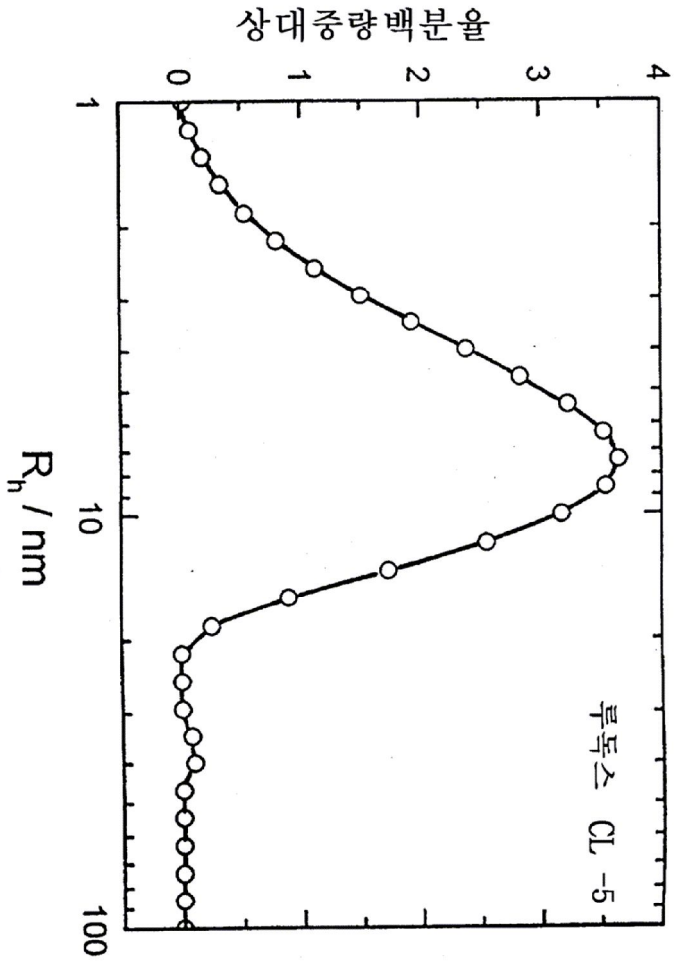
제1항에 있어서, 직경이 약 4㎚ 내지 약 20nm 미만인 착색 안료.

도면

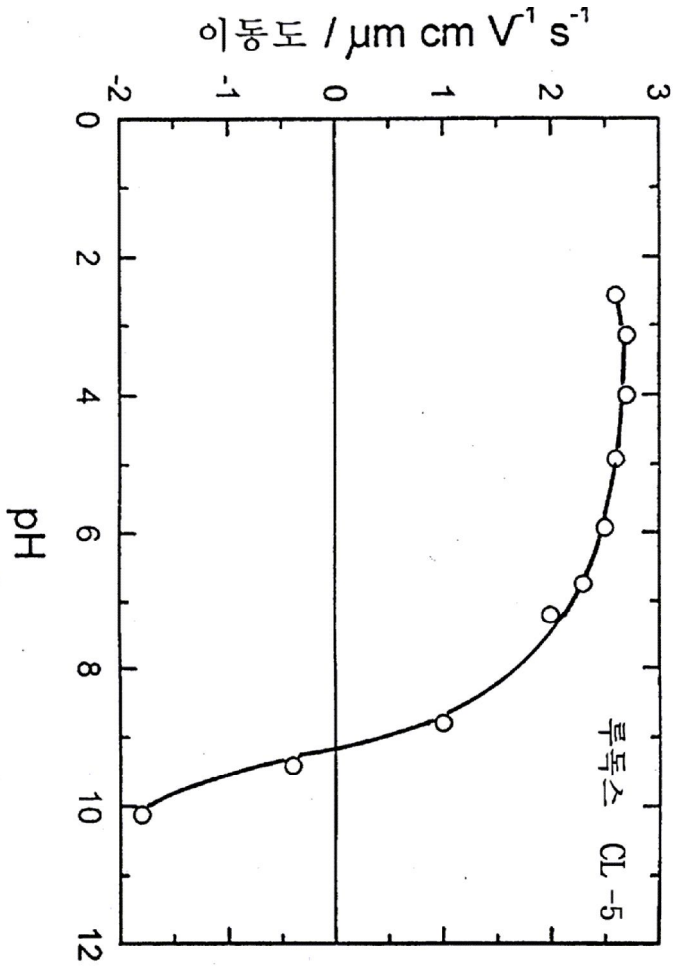
도면1



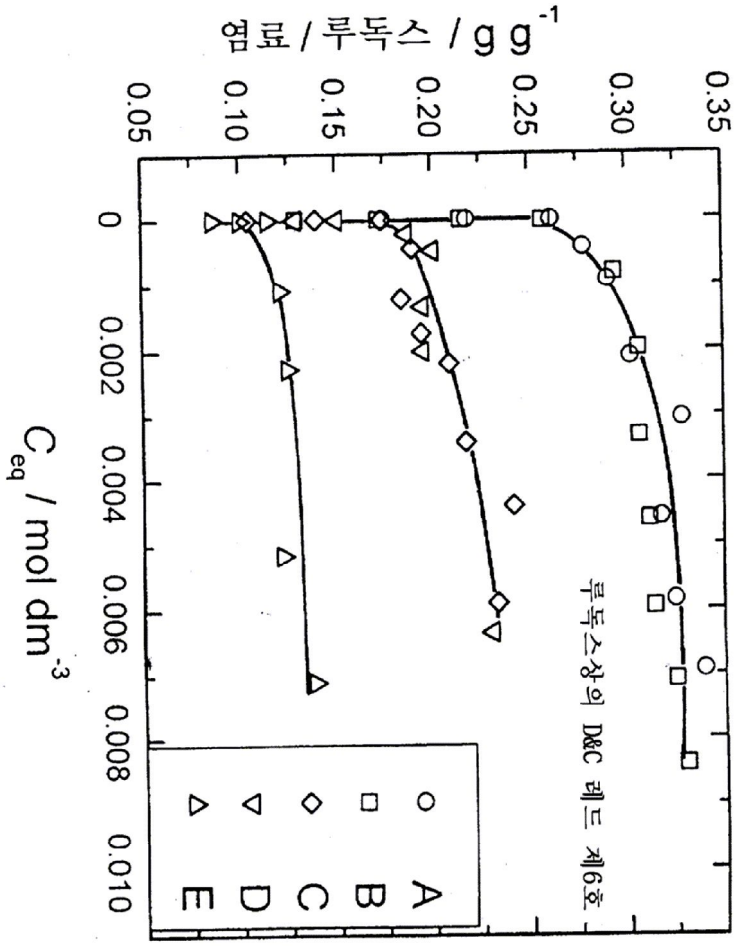
도면2



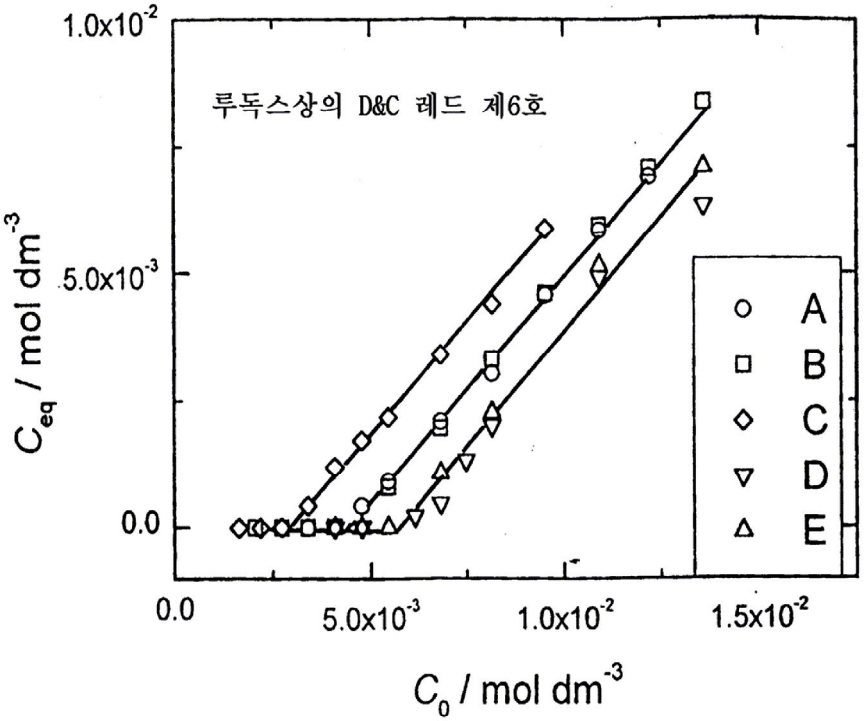
도면3



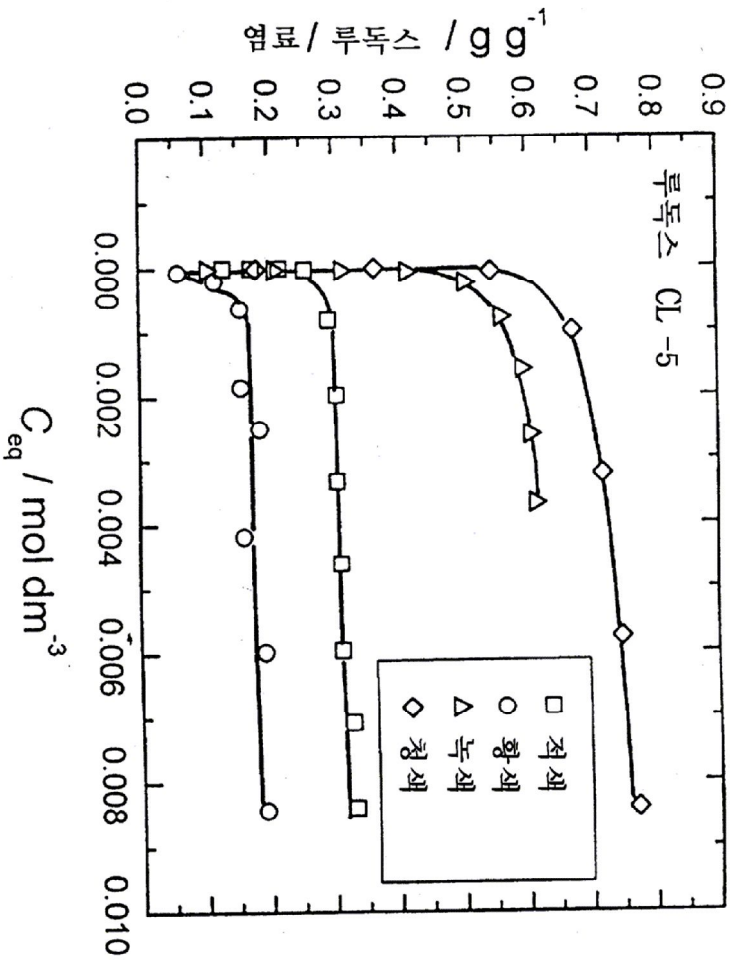
도면4


염료 / 루독스 / g g-1
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0
0.002
0.004
0.006
0.008
0.010
Ceq / mol dm-3
루독스상의 D&C 레드 제6호
A
B
C
D
E

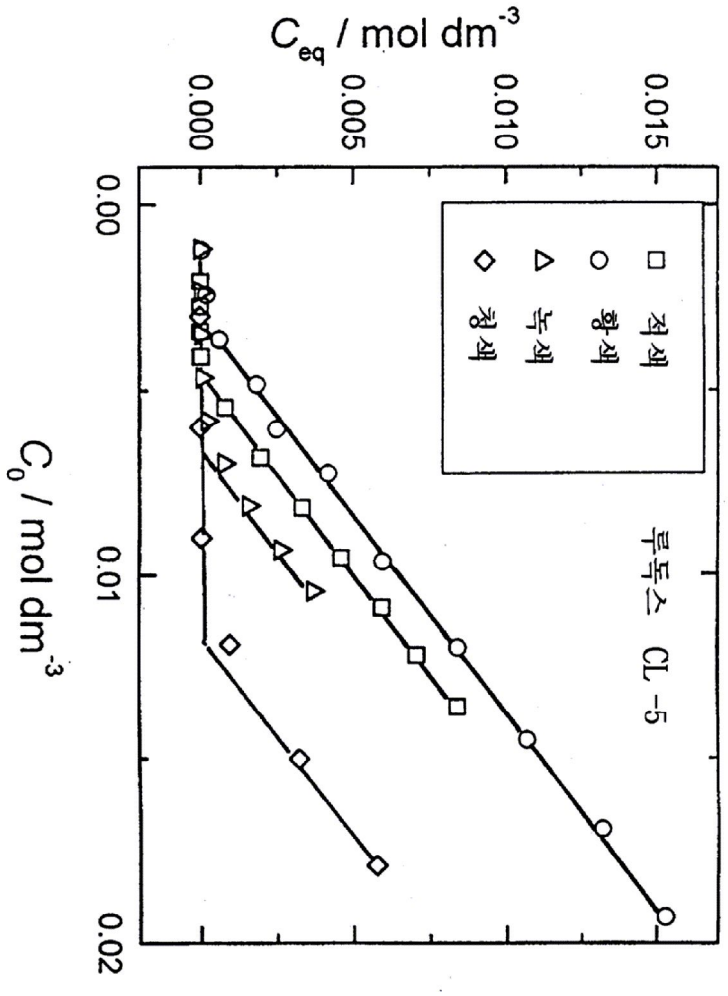
도면5


1.0x10-2
5.0x10-3
0.0
Ceq / mol dm-3
루독스상의 D&C 레드 제6호
0.0
5.0x10-3
1.0x10-2
1.5x10-2
C0 / mol dm-3
A
B
C
D
E

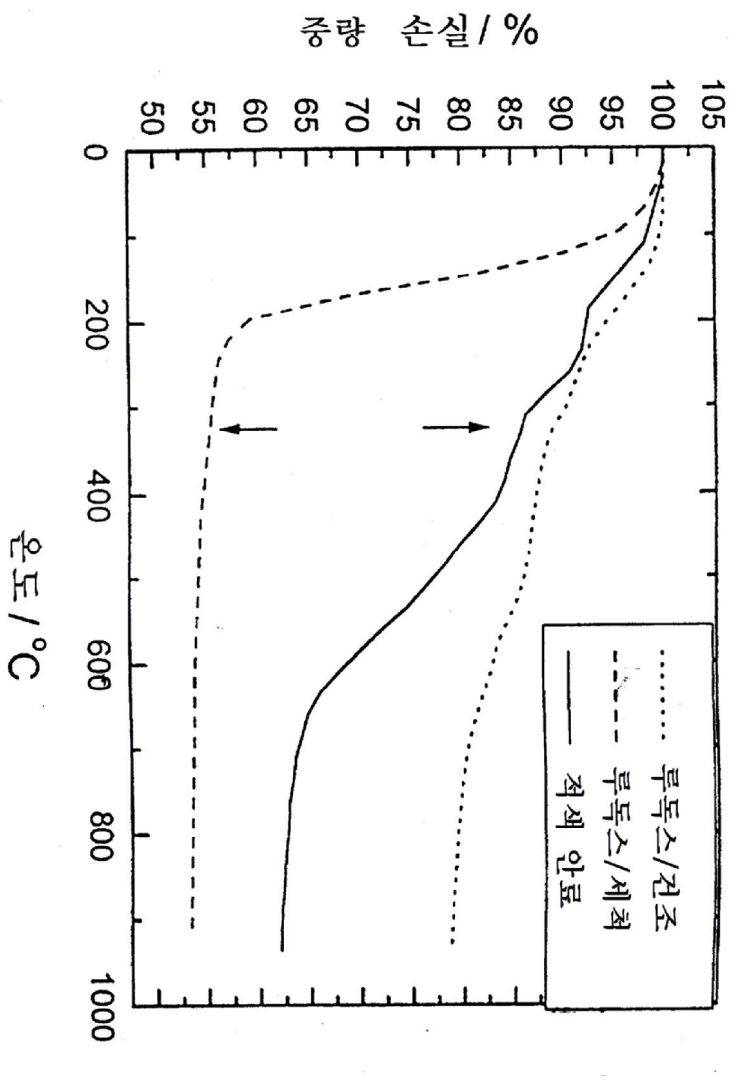
도면6


염료/ 루독스 / g g-1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
루독스 CL -5
0.000
0.002
0.004
0.006
0.008
0.010
Ceq / mol dm-3
적색
황색
녹색
청색

도면7


C_{eq} / mol dm^{-3}
0.000
0.005
0.010
0.015
C_0 / mol dm^{-3}
0.00
0.01
0.02
□ 적색
○ 황색
△ 녹색
◇ 청색
루독스 CL -5

도면8


중량 손실 / %
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
0
200
400
600
800
1000
온도 / °C
루독스/건조
루독스/세척
적색 안료