

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5117618号  
(P5117618)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G02B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/20	1 O 1
<b>G02B</b>	<b>5/22</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/22	
<b>H01L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/14	A
<b>H05B</b>	<b>33/12</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/12	E
<b>G02F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2F	1/1335	5 O 5

請求項の数 12 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2011-534489 (P2011-534489)  
 (86) (22) 出願日 平成21年10月20日 (2009.10.20)  
 (65) 公表番号 特表2012-507743 (P2012-507743A)  
 (43) 公表日 平成24年3月29日 (2012.3.29)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/005706  
 (87) 國際公開番号 WO2010/053503  
 (87) 國際公開日 平成22年5月14日 (2010.5.14)  
 審査請求日 平成24年4月13日 (2012.4.13)  
 (31) 優先権主張番号 12/260,195  
 (32) 優先日 平成20年10月29日 (2008.10.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 510048417  
 グローバル・オーエルイーディー・テクノロジー・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー  
 GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC.  
 アメリカ合衆国、バージニア州、ハーンドン、パーク・センター・ロード 1387  
 3、スイート 330  
 13873 Park Center Road, Suite 330, Herndon, VA 20171, United States of America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された着色剤分散物をもつカラーフィルタエレメント

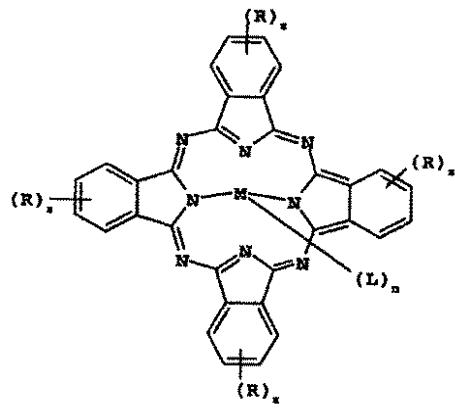
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

600 ~ 700 nm に最大吸光度を有するフッ素化フタロシアニン顔料と、400 ~ 500 nm に最大吸光度を有し、緑カラーフィルタを形成する、少なくとも 1 つの第 2 顔料とを含むフィルタ層を有し、前記緑フィルタ層が、520 nm の波長で 60 % 以上の透過率、590 nm の波長で 10 % 以下の透過率、及び 480 nm の波長で 10 % 以下の透過率を有する、電子表示装置用のカラーフィルタであって、

前記フッ素化フタロシアニン顔料は、式(I)：

## 【化1】



(式中、Mは、アルミニウムであり；Rは、フッ素、ペルフルオロアルキル又はペルフルオロアリール基の1つからなり；zは1～4であり；Lは、-O-、-O-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-R<sup>1</sup>-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-O-（式中、R<sup>1</sup>はアルキル又はフェニルである）から選択される架橋配位子であり；及びnは、分子単位の全電荷が中性であるように1である）によるものであり、且つ少なくとも85体積%の前記フッ素化フタロシアニン顔料が2750nm未満の粒径を有する、カラーフィルタ。

10

## 【請求項2】

zは1である、請求項1に記載のカラーフィルタ。

## 【請求項3】

Rはフルオロである、請求項1に記載のカラーフィルタ。

## 【請求項4】

第2顔料はモノアゾ顔料である、請求項1に記載の緑カラーフィルタ。

## 【請求項5】

前記第2顔料はピグメントイエロー-185である、請求項4に記載の緑カラーフィルタ。

20

## 【請求項6】

前記フィルタ層はフッ素化フタロシアニン顔料を含み、少なくとも80体積%の前記顔料粒子が100nm未満の粒径を有する、請求項1に記載のカラーフィルタ。

30

## 【請求項7】

前記フッ素化フタロシアニンの前記顔料粒子は、非水性有機溶媒を用いて製造される、請求項1に記載のカラーフィルタ。

## 【請求項8】

前記緑フィルタ層は、式0.19×0.21及び0.69y0.71を満たす、CIE標準光Cを用いて計算された、XYZ表示系(1931年CIE)における色度座標(x, y)を有する、請求項1に記載の緑フィルタ。

40

## 【請求項9】

同じ色度座標において、類似の非フッ素化フタロシアニン顔料を用いて同一の方法で調製された緑カラーフィルタよりも大きな輝度%を有する、請求項8に記載の緑カラーフィルタ。

## 【請求項10】

請求項1に記載のカラーフィルタを含む電子表示装置。

## 【請求項11】

前記表示装置はOLED装置である、請求項10に記載の表示装置。

## 【請求項12】

600～700nmに最大吸光度を有する架橋配位子をもつ、1つのみのフッ素化アルミニウムフタロシアニン顔料と、400～500nmに最大吸光度を有し、緑カラーフィ

50

ルタを形成する、少なくとも1つの第2顔料とを含むフィルタ層を有し、前記縁フィルタ層が、520nmの波長で60%以上の透過率、590nmの波長で10%以下の透過率及び480nmの波長で10%以下の透過率を有する、カラーフィルタであって、

前記フッ素化フタロシアニンは、フッ素又はペルフルオロ基のいずれかによって直接置換されたフタロシアニン基である、カラーフィルタ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

###### [発明の分野]

本発明は、電子表示用のカラーフィルタに関する。

10

##### 【背景技術】

##### 【0002】

###### [発明の背景]

近年、電子画像表示装置が高解像度及び高画質を有していることが必要になってきており、このような画像表示装置のために、低消費電力を有し、且つ薄く、軽量であり、そして広角度から見ることができることが望まれている。このような要求のため、薄膜能動素子（薄膜トランジスタ、TFTとも呼ばれる）がガラス基板上に形成され、次いで上部に表示素子（例えば、発光するための有機発光ダイオード、又はバックライトからの光を遮るための液晶層）が形成される表示装置（ディスプレイ）が開発されてきた。

##### 【0003】

20

白色発光装置をカラーフィルタと組み合わせたディスプレイの問題は、エミッタとカラーフィルタとの組み合わせが、広範な色の再生用の良好な色域を与えるなければならないことである。この方法に用いられるカラーフィルタは、所定の可視光領域では十分な透過率をもち、且つ他の領域の可視スペクトルでは不必要的透過率がない、良好なスペクトル特性を有していかなければならない。

##### 【0004】

液晶ディスプレイ（LCD）用の良好なカラーフィルタ及びカラーフィルタの組み合わせを特定するために多くの研究がなされてきた。例えば、「Liquid Crystal Displays」, Ernst Leudner ed., John Wiley & Sons (2001), pp.287~296; 「High Performance Pigments」, Hugh M. Smith, John Wiley & Sons, pp.264~265; Kudo et al., Jan. J. Appl. Phys., 37 (1998), pp.3594~3603; Kudo et al., J. Photopolymer Sci. Tech. 9 (1996), pp.109~120; Sugiura, J. of the SID, 1 (3) (1993), pp.341~346; FU et al., SPIE, Vol. 3560, pp.116~121; Ueda et al., 米国特許第6,770,405号; 並びにMachiguchi et al. 米国特許第6,713,227号及び第6,733,934号。

30

##### 【0005】

こうした改善にも関らず、ディスプレイカラー再生は、妥協に満ちたままである。例えば、カラーテレビ色域用の標準は、Finkが「Color Television Standards」, McGraw-Hill, New York (1955) やRecommendation ITU-R·BT.709-5, 「Parameter values for the HDTV standards for production and international programme exchange」に記載するように、めったに満足させられるものではなかった。前のNTSC基準は、1931CIE x, y 色度座標のx = 0.67 及び y = 0.33 を有する良好な赤原色、一方で良好な緑原色が座標x = 0.21 及び y = 0.71 を有することを記載している。後者のHDTV基準は、座標x = 0.15 及び y = 0.06 を有する当初のPAL / SECAM青としての良好な青原色を定義する。市販のテレビは、これらの標準に達せず、妥協した色域を有する。タキザワは、米国特許第2004/0105265号において、NTSC基準の赤原色のxには達しないが、0.65の高いx値、及び0.33の高いy値を達成することができる赤フィルタを教示する。ヤマシタは、米国特許第6,856,364号において、0.665の高いx値、及び0.31~0.35の範囲にあるyを達成することができる赤フィルタを教示する。これはタキザワを凌駕する改善策である一方、NTSC原色のx値を満足させるか、又は超える赤原色は、より純粹な赤色をもたらすであろう。さら

40

50

に、ヤマシタは、 $x$  値が 0.13 ~ 0.15 の範囲にあることができ、 $y$  値が 0.08 まで低くあることができる青フィルタ、及び $x$  値が 0.22 ~ 0.34 の範囲にあることができ、 $y$  値が 0.56 ~ 0.65 の範囲にあることができる緑フィルタを教示する。これらは両方とも、それぞれの所望の原色の $x$ 、 $y$  値に達していないが、もしこれが達成されれば、それぞれより純粋な青及び緑色をもたらすであろう。

#### 【0006】

加えて、一般的に利用可能な液晶ディスプレイは、冷陰極蛍光灯（CCL）などのバックライトをしばしば用いる。それが可視スペクトルの多様な波長からなる白色光を提供する一方で、光は多くの場合スペクトルの少しの狭周波数帯中で一層強くあることは、一般的に利用可能な CCL ソースの特性である。これらの帯は、スペクトルの赤、緑及び青領域に一般に集中する。こうした光ソースにより必要とされるカラーフィルタは、良好な色域を提供するために、とりわけ狭くあることを必要としない。例えば、赤フィルタは、尾部領域が主緑発光ピークを含まず、なお、こうした光ソースを有する良好な色を提供する限り、スペクトルの緑領域の部分中への透過「尾部」を許容する。

#### 【0007】

有機発光ダイオード（OLED）は、ディスプレイ用の別の光源を提供する。単一のフルディスプレイ光源を有するLCDとは異なり、OLEDディスプレイは、一時に輝いていることが必要とされるピクセルでのみ光を生じる。従って、OLED装置が通常の使用下で電力必要量を下げたディスプレイを提供することは可能である。カラーディスプレイ中の広帯域発光OLED装置への多大の関心が存在してきた。こうしたディスプレイの各ピクセルは、カラーフィルタ配列（CFA）の一部としてカラーフィルタエレメントと併用されて、画素化多色ディスプレイを達成する。広帯域発光構造は、全てのピクセルに共通であり、視聴者により感じられる最終カラーは、そのピクセルの対応カラーフィルタエレメントにより決定される。従って、多色又はRGB装置は、発光構造のいかなるパターン化を必要とせずに製造することができる。白色CFA上部発光装置の例は、米国特許第 6,392,340 号に示される。Science, 267, 1332 (1995) 及び Applied Physics Letters, 64, 815 (1994) でのキド (Kido) ら、米国特許第 5,405,709 号でのリットマン (Littman) ら、及び Applied Physics Letters, 75, 888 (1999) でのデシュパンデ (Deshpande) らは、白色光生成OLED装置を報告している。白色光生成OLED装置の他の例は、米国特許第 5,683,823 号及び特開平 07-142169 号公報に報告されている。

#### 【0008】

フタロシアニン顔料、特に銅フタロシアニンは、比較的不溶性である固形物であり、電子装置用のカラーフィルタにおいて赤色吸光度又は青緑色透過率を付与するために使用される。架橋アルミニウムフタロシアニンは、緑カラーフィルタにおける改善されたシアノ又は青緑色顔料として提案されてきた（米国特許第 20080112068 号参照）。米国特許第 20020117080 号は、銅フタロシアニン及びアルミニウムフタロシアニンの混合物（ここで、フタロシアニン基は、不規則に塩素化又は臭素化されている）からなる顔料を開示する。

#### 【0009】

米国特許第 4,311,775 号は、電子写真法及び光電子写真法（photoelectrographic process）用の有用な顔料として 1 つ以上のシロキサン基と架橋されるビスマルミニウムフタロシアニンを開示する。米国特許第 5,817,805 号は、ビスマス（フタロシアニルアルミノ）テトラフェニルジシロキサン（例えば、フタロシアニン基がハロ基を含有し得るもの）の調製のための合成法を開示する。米国特許第 5,773,181 号は、フルオロ置換金属フタロシアニン及びアルキル置換金属フタロシアニンの混合物（ここで、金属はアルミニウム又は銅であり得る）の調製を開示する。

#### 【0010】

米国特許第 4,701,396 号は、非架橋チタニルフルオロフタロシアニンを開示する。フッ素化チタニルフタロシアニンを開示する他の文献は、米国特許第 6,949,150

10

20

30

40

50

39号、米国特許第5,614,342号及び米国特許第20060204885号である。米国特許第20040030125号は、架橋されたビス種を含むシリルフタロシアニン（ここで、フタロシアニン基は低分子量フッ素化ポリマー部分を含有する）を開示する。

#### 【0011】

また、フッ素化非金属フタロシアニン又は非架橋金属フタロシアニンも、ジョーンズ（Jones）らによるInorg.Chem., Chem., Vol 8, 2018(1969)；ケラー（Keller）らによるJ. Fluorine Chem., 13, 73(1975)；パイザート（Peisert）らによるJ. Appl. Physics, 93 (12), 9683(2003)；米国特許第6,051,702号；米国特許第4,892,941号；米国特許第2,227,628号及び国際公開第2005033110号に開示されている。フタロシアニン基に対する前駆体としてしばしば使用されるフッ素化フタロニトリルの製造方法としては、米国特許第4,209,458号及び国際公開第1987007267号が挙げられる。10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

しかしながら、所望の領域で高透過率をもつカラーフィルタの調製が可能な、小さな粒径及び狭い粒度分布をもつフタロシアニン顔料の高濃度有機溶媒分散物を形成することは困難であり得る。従って、広帯域の電子装置、特に広帯域OLED装置と併用されて、改善された演色性をもつディスプレイを与え得るカラーフィルタを製造することが解決すべき課題である。20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

##### 【発明の概要】

従って、本発明の目的は、特に広帯域発色電子ディスプレイ装置を伴って、改善された演色性を与えるためのカラーフィルタ、及び当該カラーフィルタを含有するディスプレイを提供することである。改善された演色性としては、増大した透過率、改善された輝度、並びに改善された1931CIE x, y色度座標及び改善されたスペクトル曲線形状などの関連特性が挙げられる。この目的は、600~700nmに最大吸光度を有するフッ素化フタロシアニン顔料と、620nm未満に最大吸光度をもつ少なくとも1つの第2顔料との混合物を含むカラーフィルタによって達成される。1つの望ましい実施形態は、第2顔料が、400~500nmの波長で最大吸収を有する緑カラーフィルタである。特に、この目的は、600~700nmの波長で最大吸収を有するフッ素化フタロシアニン顔料を含む緑カラーフィルタ（ここで、フィルタ層は、少なくとも85体積%の顔料粒子が2750nm未満の粒径を有し、好ましくは少なくとも80体積%が100nm未満の粒径を有する）によって達成される。望ましくは、緑フィルタ層は、520nmの波長で60%以上の透過率、590nmの波長で10%以下の透過率、及び480nmの波長で10%以下の透過率を有する。さらに、緑フィルタ層は、式 $0.19 \times 0.21 + 0.69 y - 0.71$ を満たす、CIE標準光Cを用いて計算された、XYZ表示系（1931年CIE）における色度座標（x, y）と共に、同じ色度座標において、類似の非フッ素化フタロシアニン顔料を用いて同一の方法で調製された緑カラーフィルタよりも大きな輝度%を有すべきである。30

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明の効果は、フッ素化フタロシアニンの高濃度分散物を利用することにより、既存のディスプレイに比べて色及び輝度の改善された組み合わせをもつカラーディスプレイを製造し得ることである。フッ素化フタロシアニンの高濃度分散物は、カラーフィルタの製造の過程で除去することが容易である有機溶媒中で調製することができ、散乱を最小限にする小さな粒径及び狭い粒度分布を有し、改善された透過率をもたらす。従って、この発明は、目的とするNTSC色度位置(chromaticity position)で、より大きな輝度を与40

えることができ、従って、製造可能性を改善すると共にコストを低減しつつ、より良い全体的な色の演色性を与えることができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0015】**

【図1a】この発明を用いる電子ディスプレイに使用され得るピクセル配列の例を示す。

【図1b】この発明を用いる電子ディスプレイに使用され得るピクセル配列の例を示す。

【図1c】この発明を用いる電子ディスプレイに使用され得るピクセル配列の例を示す。

【図1d】この発明を用いる電子ディスプレイに使用され得るピクセル配列の例を示す。

【図2a】この発明で用いられ得る電子ディスプレイの1つの実施形態の断面図を示す。

【図2b】この発明で用いられ得る電子ディスプレイの他の実施形態を示す。

10

【図3a】本発明のフッ素化フタロシアニンについての大きさに対する粒子の粒度分布（%を単位とする）を示す。

【図3b】類似の比較非フッ素化フタロシアニンについての大きさに対する粒子の粒度分布（%を単位とする）を示す。

【図4】本発明及び比較の緑フィルタについての波長に対する透過率%を示す。

**【発明を実施するための形態】**

**【0016】**

層厚などの装置の特徴的な寸法はサブミクロン範囲が多いため、図面は、寸法を正確にというよりもむしろ見易いように縮尺化してある。

**【0017】**

**[発明の詳細な説明]**

「電子ディスプレイ」という用語は、電子要素 (electronic entities) がディスプレイの様々な領域の強度を制御するディスプレイのことを言う。電子要素としては、例えば、単純マトリックスディスプレイにおけるオフパネルドライバ (off-panel driver) 並びに一組の水平電極及び垂直電極、又はアクティブマトリックスディスプレイにおける薄膜トランジスタ (TFT) のアレイを挙げることができる。このようなディスプレイとしては、液晶ディスプレイ (LCD) 及び有機発光ダイオード (OLED) ディスプレイを挙げができる。「OLEDディスプレイ」、「OLED装置」又は「有機発光ディスプレイ」という用語は、ピクセルとして有機発光ダイオードを含むディスプレイ装置の、従来技術で認識されている意味で用いられる。「マルチカラー」という用語は、様々な領域中で様々な色相の発光を行うことができる表示パネルを説明するために用いられる。特に、それは、様々な色の画像を表示することができる表示パネルを説明するために用いられる。これらの領域は、必ずしも連続的である必要はない。「フルカラー」という用語は、可視スペクトルの少なくとも赤色、緑色及び青色領域で発光し、色相の任意の組み合わせで画像を表示することができる表示パネルを説明するために一般に用いられる。所定のディスプレイによって生じ得る一式の色は、ディスプレイの色域と一般に呼ばれる。赤色、緑色及び青色は、適切な混合によって全ての他の色を生じ得る三原色を構成する。しかしながら、装置の色域内にある追加の色、又は装置の色域を広げるための追加の色の使用が可能である。「色相」という用語は、可視スペクトル領域内での発光の波長特性を言い、色相の違いは、視覚的に認識できる色の違いを示す。「ピクセル（画素）」という用語は、他の区域と無関係に発光するように促進され得る表示パネルの区域を指定するために当該技術分野において認識されている用法で使用される。フルカラーシステムにおいては、様々な色のいくつかのピクセルが一緒に用いられ、広範囲の色を生じさせ、観察者は、かかるグループを単独ピクセルと称し得ることが認識される。この議論の目的で、かかるグループはいくつかの異なる色のピクセルとみなされるであろう。

**【0018】**

本明細書で使用される場合、「最大吸収」及び「最大透過率」という用語はそれぞれ、スペクトルの可視部（すなわち、400 nm ~ 700 nm）の範囲内におけるカラーフィルタ及びカラーフィルタ層の最大光吸収及び最大光透過率のことを言う。赤カラーフィルタは、600 nm ~ 700 nmの範囲に実質的に最大透過率を有するカラーフィルタであ

20

30

40

50

る。緑カラーフィルタは、500 nm ~ 600 nmの範囲に実質的に最大透過率を有するカラーフィルタである。青カラーフィルタは、400 nm ~ 500 nmの範囲に実質的に最大透過率を有するカラーフィルタである。

#### 【0019】

図1は、この発明を用いる電子ディスプレイのために使用され得るピクセル配列の例を説明する。図1は、ピクセル群20aをもつ装置の縞模様配列を示す。ピクセル群20aは、赤色、緑色及び青色の色域定義ピクセル21a、21b及び21cを含む。図1aは、RGBディスプレイの一般的な例である。図1bは、赤色、緑色及び青色の色域定義ピクセル21a、21b及び21cと共に追加ピクセル21dを含むピクセル群20aをもつ装置の配列を示す。追加ピクセル21dは、色域内(within-gamut)ピクセル(例えば、白色)又は他の色域定義ピクセルであり得る。図1bを利用する1つの一般的な配列は、RGBWディスプレイであり、ディスプレイの一部(例えば、色域内ピクセル21d)は、カラーフィルタを有さないであろう。図1cは、ピクセル群20aをもつ装置の他の模様配列を示す。図1dは、ピクセル群20bをもつ装置の他の模様配列を示す。4を超えるピクセルをもつ模様を含む他の模様も、本発明に適用することができる。上記の例において、ピクセルは特定の順序で配列されているように示されているが、ピクセルは、様々な順序を有する他の実施形態で配列することができ、且つ他の実施形態は、異なる大きさ及び形状をもつピクセルを有することができる。

#### 【0020】

この発明が行われ得るカラーフィルタ及びディスプレイの多数の配列が存在する。次に図2aを見ると、この発明で使用され得る1つの実施形態の底面発光型電子ディスプレイ10の断面図が示されている。電子ディスプレイ10は、当該技術分野において周知のOLED装置である。正孔注入層35、正孔輸送層40、発光層40及び50、電子輸送層55、並びに電子注入層60を含む有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子70は、OLED基板80の上方に与えられる。電流は、カソード90並びにアノード30a、30b及び30cによって与えられる。ディスプレイは、少なくとも3つの分離フィルタ(例えば、赤カラーフィルタ25a、緑カラーフィルタb、及び青カラーフィルタ25cであり、それらの各々は、独自のアノード30a、30b及び30cをそれぞれもつ分離発光ユニットである)を含む。

#### 【0021】

カラーフィルタは、基板上に与えられることが多い。図2aにおいて、基板もまた、装置基板80である。図2bを見ると、カラーフィルタをもつ電子ディスプレイの他の実施形態が示されている。電子ディスプレイ15は、上面発光型装置である。カラーフィルタ25a、25b及び25cは、電子層及び発光層(emissive layer)が与えられた後に電子ディスプレイの上方に配置される分離カラーフィルタ基板85上に与えられている。当該技術分野において一般に知られているカラーフィルタの他の配置を、この発明で用い得ることが理解されるであろう。さらに、電子ディスプレイの他の実施形態(例えば、タンデム型OLED装置又は液晶ディスプレイ)を用いることができる。

#### 【0022】

##### (カラーフィルタ顔料の調製)

カラーフィルタ顔料のために先行技術で使用されているミル処理(milling)は、500 nm以下の広範囲の粒径をもつ材料を一般に製造する。フッ素化フタロシアニン顔料粒子は、狭い粒径範囲(ここで、粒径は主に100 nm未満である)に迅速にミル処理され、改善されたカラーフィルタ特性をもたらすことが見出された。この種類の粒子の製造方法の1つは、米国特許第5,738,716号においてサンティーリ(Santilli)らにより、及び米国特許第5,500,331号においてCzekaiらにより教示されており、その内容は参照により本明細書中に援用される。この方法は、本明細書においてミクロ媒体ミル処理と称されるであろう(例えば、PY185の分散物の実験調製を参照)。

#### 【0023】

顔料からカラーフィルタを調製する方法は、3つの工程:(a)顔料を一次粒子の分散

10

20

30

40

50

物に粉碎するための分散工程又はミル処理工程、(b) 分散された顔料濃縮物をキャリア及び他の追加物(他の顔料分散物を含み得る)を用いて希釈して塗膜強度(coating-strength)の顔料分散物にする希釈又は混合工程、(c) 塗膜強度の顔料分散物からカラーフィルタ層を基板上にコーティングすることを一般に含む。工程(a)は、(a1)顔料及び顔料用キャリア、並びに任意の分散剤を含有する顔料混合物を準備すること、(a2)ミル媒体を用いて顔料混合物を混合すること、(a3)高速ミルに混合物を導入すること、(a4)混合物をミル処理して顔料分散物(ここで、顔料粒子は所望のサイズを有する)を得ること、及び(a5)ミル媒体から分散物を分離することとして、さらに詳述することができる。

## 【0024】

10

ミル処理工程において、顔料は、通常、硬く不活性のミル媒体と共にキャリア(典型的に、塗膜強度のスラリー中のキャリアと同じキャリア)中で懸濁される。機械的エネルギーが、この顔料分散物に供給され、そしてミル媒体と顔料との間の衝突が、顔料をその一次粒子に分離させ(deaggregate)、より小さな粒子へと一次粒子を碎く。分散剤若しくは安定剤、又は両方は、原顔料のより小さな粒子を分散させることを容易にすると共に、コロイド粒子安定性を保持する(すなわち、粒子の再凝集及び沈降を遅延させる)ために顔料分散物に一般に加えられる。

## 【0025】

ガラス、セラミックス、金属及びプラスチックなどのミル媒体として使用され得る多くの異なる種類の材料がある。有用な実施形態において、粉碎媒体は、好ましくは実質的に球形状(例えば、ビーズ)であり、ポリマー樹脂から本質的になる粒子を含むことができる。望ましくは、ビーズは、Czekaiらによって記載されているように、10~100ミクロンの範囲のサイズを有する。

20

## 【0026】

一般に、ミル媒体としての使用に適切なポリマー樹脂は、化学的及び物理的に不活性であり、金属、溶媒及びモノマーを実質的に含まず、そしてミル処理の間に欠けたり、粉碎したりするのを避けることができる十分な硬度及び脆碎性(friability)を有するものである。適切なポリマー樹脂としては、ジビニルベンゼンと架橋したポリスチレンなどの架橋ポリスチレン、スチレンコポリマー、ポリ(メチルメタクリレート)などのポリアクリレート、ポリカーボネート、デルリン(Derlin:登録商標)などのポリアセタール、塩化ビニルポリマー及びコポリマー、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ(テトラフルオロエチレン)(例えば、テフロン(登録商標))及び他のフルオロポリマー、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸セルロースなどのセルロースエーテル及びエステル、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリシロキサンなどのシリコーン含有ポリマーなどが挙げられる。ポリマーは、生分解性であり得る。典型的な生分解性ポリマーとしては、ポリアクチド、ポリグリコライド、ラクチドとグリコライドとのコポリマー、ポリ無水物、ポリ(イミノカーボネート)、ポリ(N-アシルヒドロキシプロリン)エステル、ポリ(N-パルミトイリヒドロキシプロリノ)エステル、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリ(オルトエステル)、ポリ(カブロラクトン)及びポリ(ホスファゼン)が挙げられる。これらのポリマー樹脂は、0.9~3.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有することができる。密度が高い樹脂ほど、より効果的に粒径の低下を与える、より多くのエネルギーに移るので、特に有用である。特に有用なのは、スチレンベースの架橋又は非架橋のポリマー媒体である。

30

## 【0027】

40

ミル処理は、任意の適切な粉碎ミル中で行うことができる。適切なミルとしては、エアジェットミル、ローラーミル、ボールミル、アトリッターミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、及びビーズミルが挙げられる。高速ミルが特に有用である。高速ミルとは、ミル処理媒体を1秒当たり約5メートルより速い速度に加速できるミル処理装置を意味する。このミルは、1個以上の羽根車を備えた回転シャフトを含有することができる。このようなミルでは、媒体に与える速度が、羽根車の周速に概ね等しく、1分間当たりの羽根車

50

の回転：と、羽根車の直径の積である。十分なミル処理媒体速度は、例えば、直径 40 mm のカウレス型 (Cowles-type) 鋸歯状羽根車が 9,000 回転 / 分で作動した際に得られる。ミル処理媒体、顔料、液状分散媒体及び分散剤の有用な割合は、広範な制限に変動可能であるが、例えば、選択された特定材料、並びにミル処理媒体のサイズ及び密度に依存する。本方法は、連続法又はバッチ法で行うことができる。

#### 【0028】

バッチミル処理の一種において、 $< 100 \mu\text{m}$  のポリマー樹脂ミル処理媒体、液体、顔料及び分散剤のスラリーを単に混合することにより調製する。このスラリーを慣用の高エネルギーバッチミル法（例えば、高速アトリッターミル、振動ミル、ボールミル）で粉碎することができる。このスラリーを一定時間ミル処理して、活性材料を最小粒径まで粉碎する。ミル処理が完了した後、ミル処理された顔料ではなくミル処理媒体に対するバリア（例えば、 $5 \mu\text{m}$  の孔径をもつフィルター）を備えた単純な篩かけ又は濾過により、活性材料の分散物をミル処理媒体から分離する。

#### 【0029】

連続媒体再循環ミル処理の一種において、 $< 100 \mu\text{m}$  のポリマー樹脂ミル処理媒体、液体、顔料及び分散剤のスラリーを、保持容器から、 $> 100 \mu\text{m}$  に調整された媒体分離スクリーンを有する慣用の媒体ミルを介して連続的に再循環させて、回路中に媒体が自由に通過できるようにする。ミル処理が完了した後、単純な篩かけ又は濾過により活性材料の分散体をミル処理媒体から分離する。

#### 【0030】

上記方法のいずれも、ミル粉碎物の成分の有用な量及び比率は、特定材料により広範囲に変動するであろう。ミル処理混合物の内容物は、ミル粉碎物及びミル処理媒体を含む。ミル粉碎物は、顔料、分散剤及び液状キャリア（例えば、水又は有機溶媒）を含む。フィルタスラリーに関し、ミル処理媒体を除き、顔料はミル粉碎物中に通常 1 ~ 50 重量 % 存在する。顔料と分散剤との重量比は、20 : 1 ~ 1 : 2 である。高速ミルは、高攪拌装置（例えば、モアハウス - カウルス (Morehouse-Cowles) 製、ホックマイヤー (Hockmeyer) 製のものなど）である。

#### 【0031】

分散剤は、ミル粉碎物中の別の重要な成分である。有用な分散剤としては、ソルスパース (Solspperse) のブランド名で販売されているソルスパース 41000 (ルーブリゾール社 (The Lubrizol Corporation)) 又は他の組成物、硫酸塩（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）、スルホン酸塩（例えば、N-メチル-N-オレオイルタウレート）、米国特許第 5,085,698 号及び米国特許第 5,172,133 号に開示されているもののようなアクリル系及びスチレン-アクリルコポリマー（例えば、ジョンクリル (Joncryl) 678）、並びに米国特許第 4,597,794 号に開示されているもののようなスルホン化ポリエステル及びスチレン系 (styrenics) が挙げられる。また、有用なのは、リン酸化ポリエステル (phosphorated polyesters)（例えば、アミン官能基を含有するディスパー・ビック (Disperbyk)-111（独国、BYK-ケミー社 (BYK-Chemie GmbH)）及びディスパー・ビック-161（独国、BYK-ケミー社））、又はポリエーテル官能基を含有する分散剤である。また、顔料の使用可能性と関連して上記に言及している他の特許は、広範囲の有用な分散剤を開示している。

#### 【0032】

ミル処理時間は、広く変動させることができ、初期粒径及び所望の最終粒径に加えて顔料、機械的手段、滞留の条件に依存する。有用な顔料、分散剤及び上記のミル処理媒体を用いる水性ミル粉碎のためには、ミル処理時間は典型的に 1 ~ 100 時間の範囲である。ミル処理された顔料濃縮物は、便宜上、濾過によってミル処理媒体から分離する。

#### 【0033】

顔料用のキャリアは水性キャリア媒体又は非水性溶媒であることができる。有用な溶媒は、Czekai らにより、また米国特許第 5,145,684 号、米国特許第 5,679,138 号及び欧州特許第 498,492 号において開示されており、その開示は参照するこ

10

20

30

40

50

とによって本明細書中に援用される。水性キャリア媒体は、水、塩水溶液、又は水と少なくとも1種の水混和性有機共溶媒とを含む水性溶媒混合物である。適切な混合物の選択は、特定用途の条件（例えば、所望の表面張力及び粘性、選択された顔料、カラーフィルタ層の乾燥時間、並びに顔料分散物が塗布される材料の種類）に依存する。選択され得る水混和性共溶媒の代表例としては、（1）メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、フルフリルアルコール及びテトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコール；（2）アセトン、メチルエチルケトン及びジアセトンアルコールなどのケトン又はケトアルコール；（3）テトラヒドロフラン及びジオキサンなどのエーテル；（4）エチルアセテート、エチルラクテート、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートなどのエステル；（5）エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール及びチオグリコールなどの多価アルコール；（6）エチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、プロピレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル及びジエチレングリコールジ-メチル（又は-エチル）エーテルなどの、アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノ-又はジ-エーテル；（7）ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの窒素含有環状化合物；並びに（8）ジメチルスルホキシド及びテトラメチレンスルホンなどのイオウ含有化合物が挙げられる。

#### 【0034】

有用な非水性溶媒としては、ケトン、炭化水素、アルコール、ポリオール、エーテル及びエステルが挙げられる。これらの中でも、ケトン及びエステルが好ましい。この方法に有用であると知られている溶媒としては、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、エタノール、ブタノール、グリコール、及びPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）が挙げられる。単一の溶媒又は溶媒の混合物を使用することができる。特に適切な溶媒混合物は、シクロヘキサン及びPGMEAである。

#### 【0035】

本発明のフッ素化フタロシアニン顔料は、非水性有機溶媒で格別に有用である。有機溶媒において、フッ素化フタロシアニン顔料は、狭い粒度分布をもつ小さな粒径に容易にミル処理される。

#### 【0036】

この処理は、少なくとも85体積%の粒子が2750nm未満の粒径を有する顔料粒子をもたらす。少なくとも80体積%の粒子が、100nm未満、特に68nm未満、又はさらに36nm未満の粒径を有することが非常に適切である。しかしながら、これは、全ての場合において可能ではなく、最小限として、少なくとも95体積%の顔料粒子が5000nm未満の粒径を有することが有用である。

#### 【0037】

##### （塗膜強度の分散物の調製）

一般に、その後に適切な濃縮物に希釈され、必要であればコーティングにおける使用のためにさらに処理される濃縮ミル粉碎物の形で顔料分散物を作製することが望ましい。この技術は、機器から多量の顔料スラリーの調製を可能にする。もしミル粉碎物が溶媒中で作製されるなら、それは水又は任意の他の溶媒で適切な濃縮物に希釈することができる。もしそれが水中で作製されるなら、それは追加の水又は水混和性溶媒のいずれかで所望の濃縮物に希釈することができる。もしカラーフィルタが顔料の混合物を要求するなら、現段階で、個別にミル処理された顔料分散物を混合することが有用である。希釈又は混合により、顔料分散物は、所望の粘度、色、色相、飽和密度及び特定の用途のための領域被覆率（area coverage）に調整される。

10

20

30

30

40

50

## 【0038】

有機顔料については、コーティング分散物は、カラーフィルタコーティング用途のための全分散物組成物の約30重量%以下の顔料を含有することができるが、一般に約0.1~20重量%、通常5~15重量%の範囲にあるであろう。もし無機顔料が選択されるなら、無機顔料は有機顔料よりも高い比重を一般に有するので、分散物は有機顔料を用いる比較可能な分散物よりも高い重量パーセントの顔料を含有する傾向にあり、いくつかの場合において約75%と高くなり得る。

## 【0039】

キャリア媒体の量は、分散物の全重量を基準として、約70~98重量%、便宜上約80~95重量%の範囲にある。水と多価アルコール（例えば、ジエチレングリコール）との混合物は、水性キャリア媒体として有用である。水とジエチレングリコールとの混合物の場合、キャリア媒体は、約30%水/70%ジエチレングリコール~約95%水/5%ジエチレングリコールを通常含有する。有用な割合は、約60%水/40%ジエチレングリコール~約95%水/5%ジエチレングリコールである。パーセントは、キャリア媒体の全重量を基準とする。

10

## 【0040】

追加の分散剤を混合物に加えることが望ましい。有用な分散剤は上記されている。

## 【0041】

所定の表面をコーティングする能力は、塗膜強度の分散物の表面張力によって影響され得る。表面張力の制御は、少量の界面活性剤の添加によって達成することができる。使用されるべき界面活性剤のレベルは、単純な試行錯誤の実験を通して決定することができる。アニオン性、ノニオン性及びカチオン性界面活性剤は、米国特許第5,324,349号及び同第4,56,616号及び同第5,279,654号に開示されているものや、多くの他の界面活性剤から選択することができる。市販の界面活性剤としては、エアープロダクツ（Air Products）のサーフィノール（Surfynol、登録商標）、デュポンのゾニール（Zonyl、登録商標）、及び3Mのフルオラード（Fluorad、登録商標）が挙げられる。これらの分散物用の有用な界面活性剤は、ディクシケミカル（Dixie Chemical）のサーフアクタント10G（Surfactant 10G）である。

20

## 【0042】

## （顔料のコーティング）

30

カラーフィルタを形成するために、顔料は基板上にコーティングされることが多い。例えば、顔料を含むカラーフィルタ層は、任意の様々な剛性及び非剛性の透明又は半透明の材料（例えば、ガラス又はプラスチックなど）上にコーティングすることができる。基板は、表示装置に取り付けられ得るカラーフィルタを単に形成するために用いられる基板であることができる。他の実施形態において、基板は更なる他の用途を有することができる。例えば、カラーフィルタ層又はカラーフィルタ層のアレイは、底面発光型表示装置基板の底面上にコーティングすることができる。更なる他の有用な実施形態において、顔料は、表示装置の一部を形成する発光層の上面にコーティングすることができる。表示装置は、電子ディスプレイ（例えば、LCDディスプレイ又はOLEDディスプレイ）であることができる。

40

## 【0043】

あらゆる多様な周知のコーティング及び印刷技術が、塗膜強度の顔料分散物からカラーフィルタを調製するために使用することができる。これらの技術としては、押出型ホッパー（X-ホッパー）コーティング、スピンドルコーティング、吹き付け塗装、超音波吹き付け塗装、ナイフコーティング、及びグラビアコーティングが挙げられるが、これらに限定されない。分散物は、水性又は非水性であることができるが、好ましくは非水性である。次に、コーティングされた分散物は、典型的に乾燥されて固形又は半固形コーティング（塗膜）を形成する。或いは、スラリーは、例えば、ゲル化材料又は架橋モノマーを含み、固形又は半固形塗膜を生成することができる。塗膜強度の顔料分散物は、例えば、電子ディスプレイ用のカラー化ピクセルの配列中に、カラーフィルタをパターン化するために有用

50

なものとして当該技術分野において周知の1つ以上のフォトレジスト化合物を含むことができる。このようなケースにおいて、コーティングされた分散物の処理は、パターン化カラーフィルタを形成するためにパターン化露光および露光後処理を含むことができる。

**【0044】**

最終カラーフィルタ層は、望ましくは、少なくとも10重量%の色顔料、便宜上少なくとも25重量%の色顔料、有用には少なくとも50重量%の色顔料を含む。

**【0045】**

(カラーフィルタ用のフッ素化フタロシアニン顔料)

2つの顔料の組み合わせは、光源と接続された時に $x = 0.21$ 及び $y = 0.71$ のNTSC緑色度座標をもたらし得る狭いフィルタ分光透過特性を達成することを要求することが多い。緑色領域で良好な透過率、及び600~700nmの範囲内の波長で最大吸収を有する顔料の公知の種類の1つは、金属フタロシアニンである。ピグメントブルー15(銅フタロシアニン)などの商業的に利用可能な金属フタロシアニン顔料は、その優れた耐光性のために周知であるが、それらは色相で緑よりも青の傾向にあり、したがって、緑カラーフィルタにおける使用については最善ではない。ヒドロキシアルミニウムフタロシアニンは、銅フタロシアニンよりも緑色の色相を示すが、比較的乏しい耐光性に悩まされる。第1の顔料要求のための優れた色相及び耐光性の両方を表示する顔料の種類の1つは、米国特許第4,311,775号においてレーガンにより記載されたような、いわゆる架橋アルミニウムフタロシアニンであり、その内容は参照によって本明細書中に援用される。非フッ素化シロキサン架橋アルミニウムフタロシアニンの特定例は、ビス(フタロシアニルアルミノ)テトラフェニルジシロキサンである。10

**【0046】**

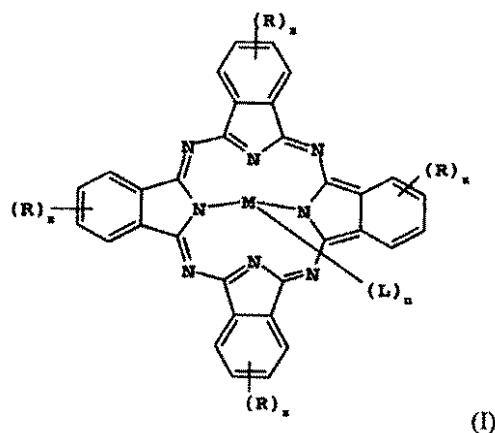
本発明のフッ素化フタロシアニンは、フッ素又はペルフルオロ基(perfluorinated group)のいずれかによって直接置換されるフタロシアニン基を含有するものとして定義される。それは、分子の他の部分にフッ素又はフッ素含有基をもつフタロシアニン分子に向かっていない。例えば、金属化フタロシアニンの金属元素に配位したフッ素イオン又はペルフルオロクタノキシド基(perfluoroctanoxide group)は、本発明のフッ素化フタロシアニンではないであろう。本発明のフッ素化フタロシアニン顔料は、シアン又は青緑色を呈する。すなわち、それらは、600~700nmの領域に最大吸光度を有する。20

**【0047】**

本発明によるフッ素化フタロシアニンは、式(I)によるものである。30

**【0048】**

**【化1】**



**【0049】**

式中、

Mは、周期表の2a、3a、1b~5b族から選択される金属カチオンであり；

Rは、フッ素、ペルフルオロアルキル又はペルフルオロアリール基であり；

zは1~4であり；

10

20

30

40

50

L はアニオン性配位子であり；及び

n は、分子単位の全電荷が中性であるように 0 又は 1 である。

### 【0050】

M は、元素周期表の 2 a、3 a、1 b ~ 5 b 族から選択される金属カチオンであるので、その金属カチオンは少なくとも 2 値である。最も適切な金属カチオンは、Cu<sup>+2</sup> 及び Al<sup>+3</sup> である。これらの中でも、Al<sup>+3</sup> が好ましい。

### 【0051】

R は、フタロシアニン環系の 4 つのフェニル基の各々上のフルオロ、ペルフルオロアルキル又はペルフルオロアリール置換基を表す。ペルフルオロアルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、及び-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> が挙げられる。ペルフルオロアリール基の具体例は、ペンタフルオロフェニルである。これらの中でも、フルオロ及びトリフルオロメチルが好ましく、フルオロが最も好ましい。

10

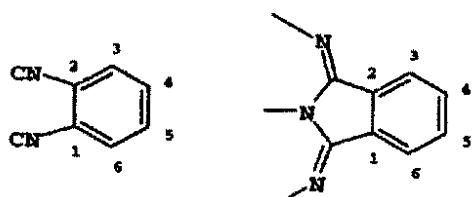
### 【0052】

z は、フタロシアニン基上のフッ素含有置換基の数を表し、フェニル基 1 つあたり 1 ~ 4 の範囲であることができる。z が 1、2 又は 3 である場合、フタロシアニン基に存在する合計 4 つの各フェニル環の置換基が、フェニル環ごとに同じ相対位置になくてもよい異性体の可能性があることを認識すべきである。置換フタロシアニン基の調製方法の 1 つは、置換フタロニトリルからの方法である。フタロニトリル及びそれから誘導されるフタロシアニン基のそれに続く位置は、下記の番号系 (numbering system) を有する。

### 【0053】

#### 【化 2】

20



### 【0054】

例えば、3, 6 - ジフルオロフタロシアニン又は 4, 5 - ジフルオロシアニン (z = 2) から誘導される顔料は、フタロシアニン基に関しては対称であり、1 つのみの異性体を有するであろう。しかしながら、3, 5 - ジフルオロフタロニトリルから誘導される顔料は対称でないことがあり、フタロシアニン基の 4 つの個々のフェニル基のそれぞれが、3, 5 位又は 4, 6 位で置換され得るので異性体が生ずることがある。z が 1 ~ 3 であるときはいつも、全ての可能性のある個々の異性体、及び異性体の任意の組み合わせの混合物は、本発明の一部である。

30

### 【0055】

式 (I) による好ましい顔料の 1 つは、各フタロシアニン基が全部で 8 つの置換基を有するように z が 2 の場合である。しかしながら、式 (I) による最も好ましい顔料は、各フタロシアニン基が全部で 4 つの置換基を有するように z が 1 の場合である。z が 1 の場合に好ましい置換基のパターンは、それぞれ 3 - (置換) フタロニトリル又は 4 - (置換) フタロニトリルから誘導されるような 3 位又は 4 位である。上記のように、全ての可能性のある個々の異性体、及び異性体 (フッ素位置に関して) の任意の組み合わせの混合物は、本発明の一部である。

40

### 【0056】

L は、全体の金属化フタロシアニン分子単位が中性であるように選択されるアニオン性配位子である。フタロシアニンアニオンは、金属が 2 値である場合に、錯体が中性であり、L が存在しない (n = 0) ように -2 の正味電荷を有する。これは、M が Cu<sup>+2</sup> のときの場合である。金属が 3 値である場合、1 つの L が存在し、n が 1 である。これは、M が Al<sup>+3</sup> のときの場合である。適切なモノアニオン性 L 基としては、フッ化物、塩化物、臭

50

化物などのハロゲン化物、水酸化物、フェノキシド、及びチオフェノキシドが挙げられる。また、Lは、2つの独立したフタロシアニン単位を接続する架橋配位子を表すことができる。適切な2価アニオン性L基としては、-O-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-、-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-、-O-Si(R)<sub>2</sub>-R-Si(R)<sub>2</sub>-O-、及び-O-P(R)<sub>2</sub>-O-P(R)<sub>2</sub>-O-が挙げられる。式中、Rは、アルキル又はアリールであり、特にフェニルである。Lの全ての種類について、ハロゲン化物、-O-、-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-、及びO-Si(R)<sub>2</sub>-R-Si(R)<sub>2</sub>-O-が好ましく、-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-及びO-Si(R)<sub>2</sub>-R-Si(R)<sub>2</sub>-O-が最も好ましい。Lが架橋配位子である場合、フタロシアニン単位は、同一でも異なっていてもよい。フタロシアニン単位が異なる場合、両方のフタロシアニン単位がフッ素化されている必要はない。

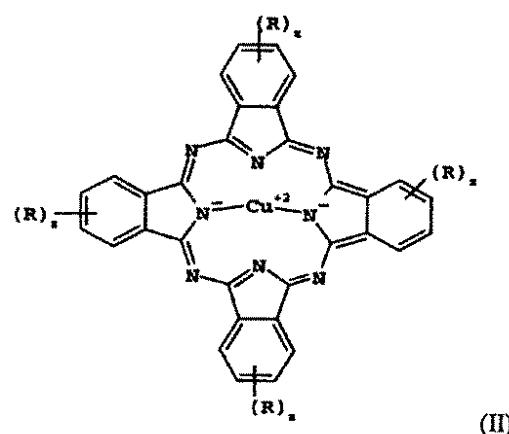
10

## 【0057】

好ましい顔料の種類は、式(II)によるものである。

## 【0058】

## 【化3】



20

## 【0059】

式中、Rはフルオロ又はトリフルオロメチルであり、zは1~4である。この種類の中でも、最も好ましい構造は、zが1であり、Rがフルオロの場合である。

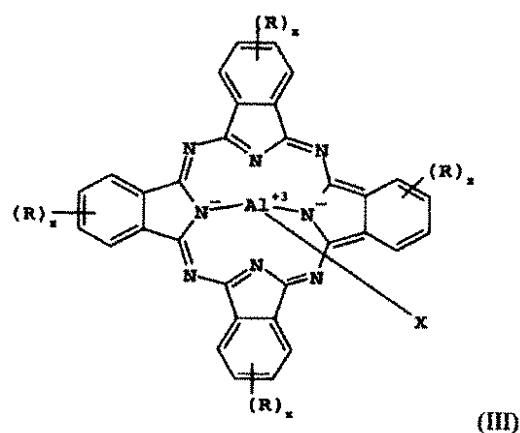
30

## 【0060】

他の好ましい顔料の種類は、式(III)によるものである。

## 【0061】

## 【化4】



40

## 【0062】

式中、Rはフルオロ又はトリフルオロメチルであり、zは1~4であり、Xは、ハロゲン化物、水酸化物、-O-又は-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-Si(R)<sub>2</sub>-O-であり、ここで、Si原子上の置換基は、アルキル又はアリール、特にフェニルである。これらX基の

50

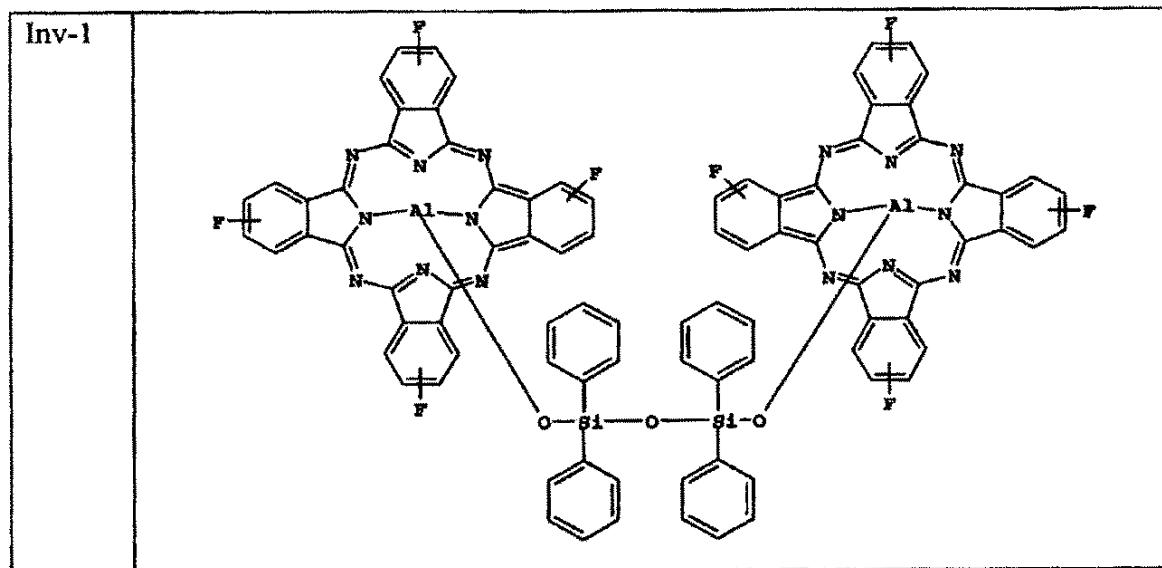
中でも、架橋配位子 - O - Si (R)<sub>2</sub> - O - Si (R)<sub>2</sub> - O - が極めて好ましい。

**【0063】**

本発明の顔料の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

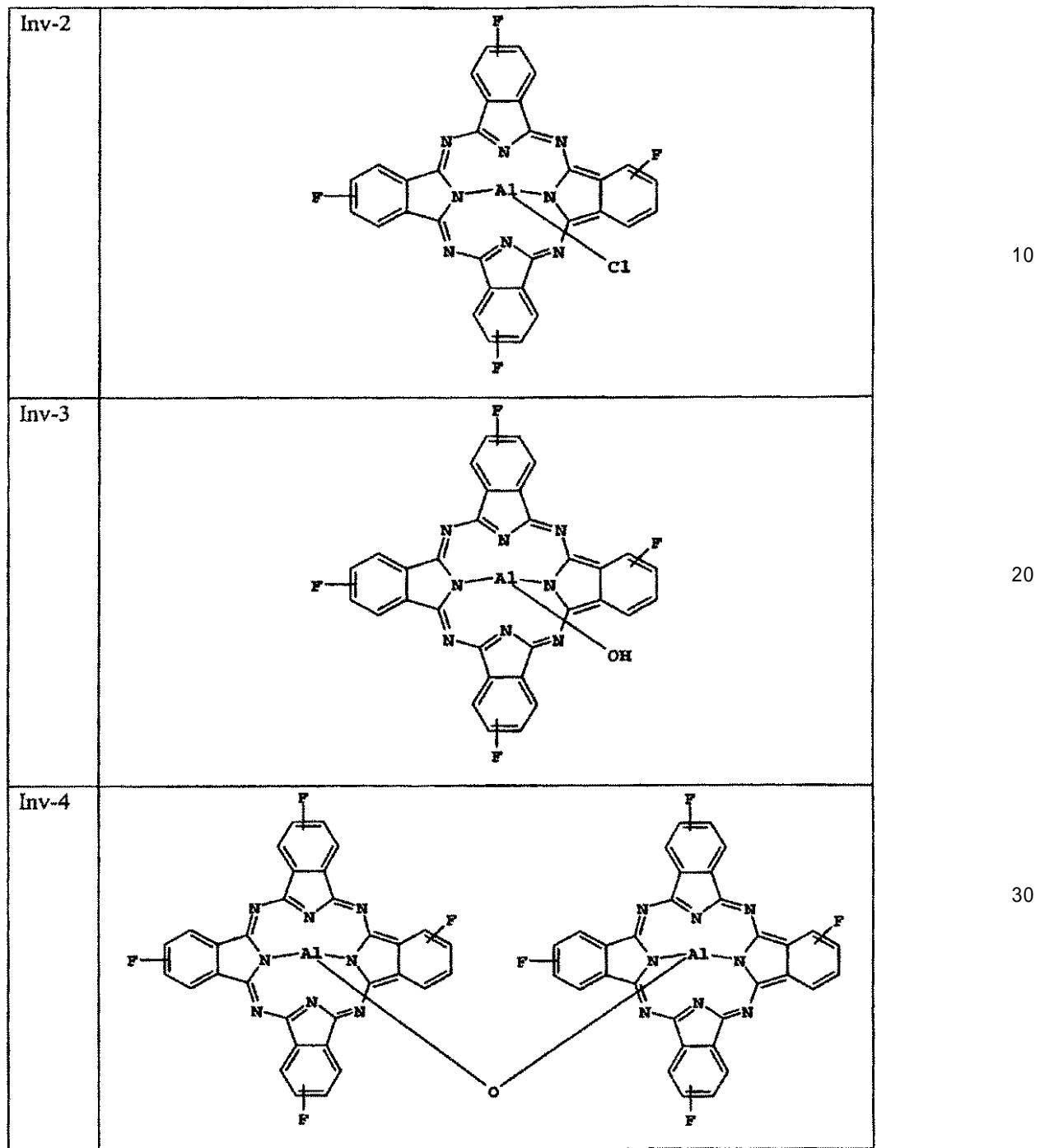
**【0064】**

**【化5】**



**【0065】**

【化6】



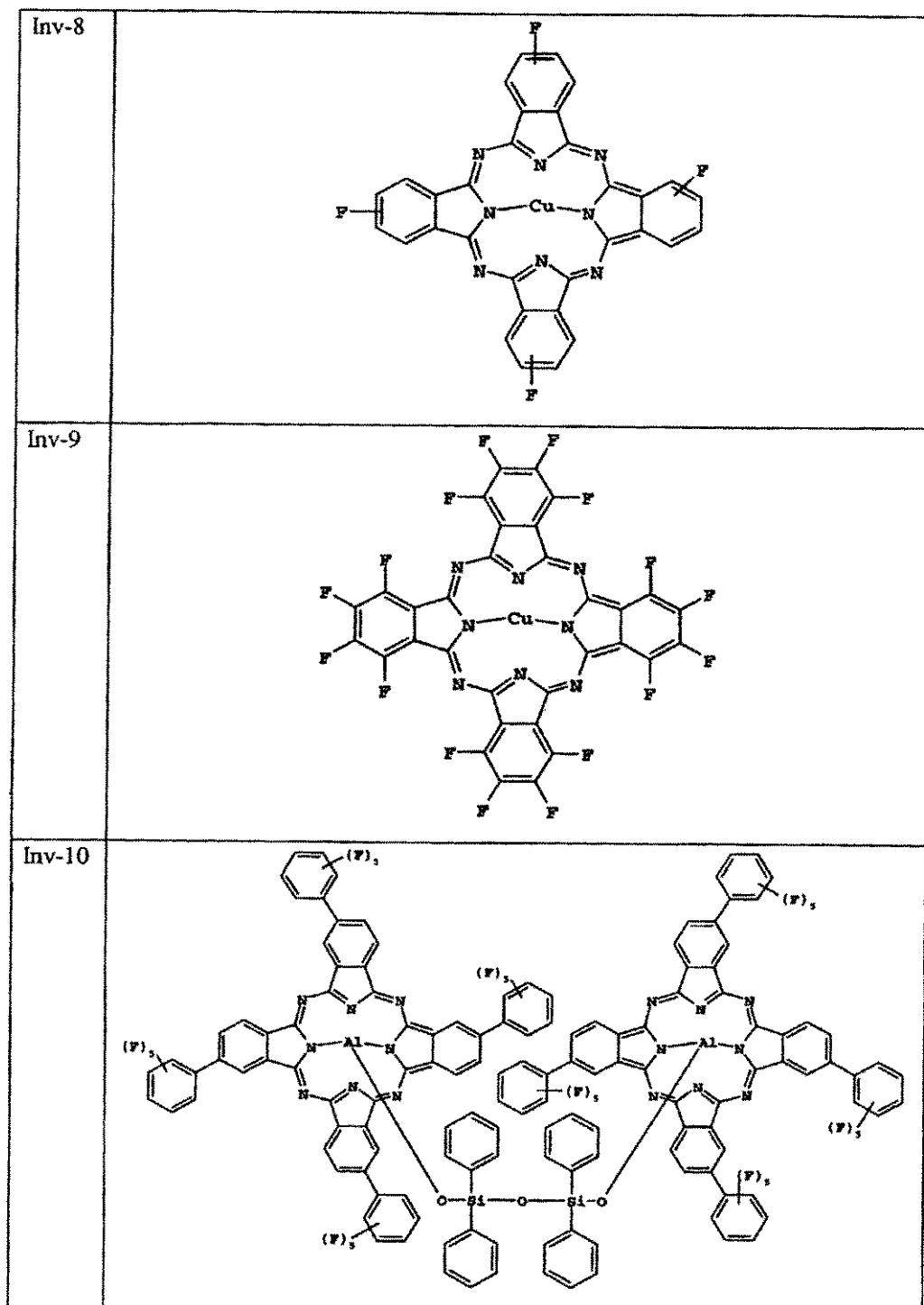
【0066】

【化7】

Inv-5		10
Inv-6		20
Inv-7		30 40

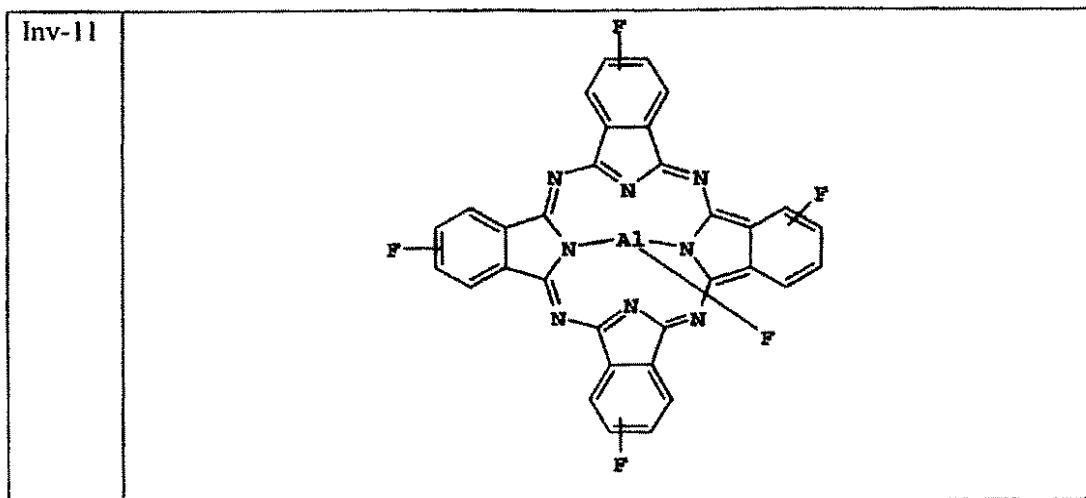
【0067】

【化 8】



【 0 0 6 8 】

## 【化9】



## 【0069】

フッ素化金属フタロシアニンの混合物もまた、フッ素化金属フタロシアニンが少なくとも50重量%の混合物を含むという条件で、ミル処理工程の間に他の固体顔料と組み合わせて使用することができる。実例としては、他のシアン又は青緑顔料（例えば、銅フタロシアニンなどの非フッ素化フタロシアニン、又はピグメント・イエロー-185などの620nm未満の最大吸光度をもつ顔料）が挙げられる。好ましくは、フッ素化フタロシアニンは、少なくとも80重量%、さらに95重量%の混合物を含む。

## 【実施例】

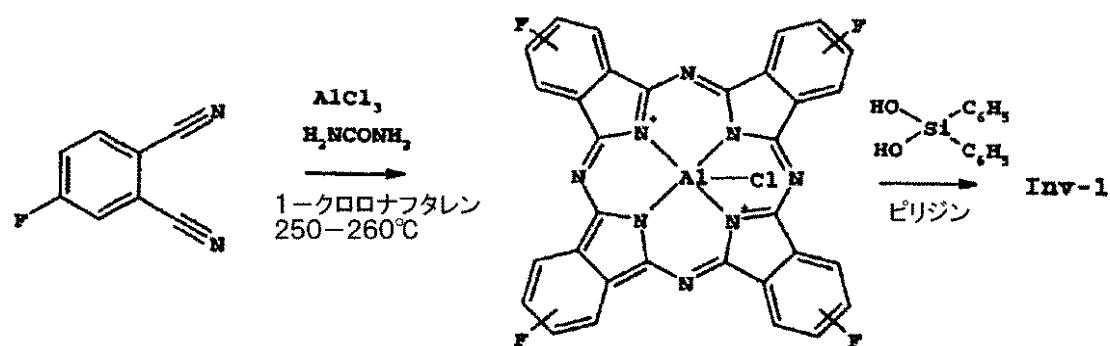
## 【0070】

（フッ素化フタロシアニンの合成）

下記のスキームによってInv-1を合成することができる。

## 【0071】

## 【化10】



## 【0072】

クロロアルミニウムテトラフルオロフタロシアニンの調製：

100mLの3口丸底フラスコを配置し、その中に磁気攪拌棒、20グラムの1-クロロナフタレン、0.12グラム（2ミリモル）の尿素、9.13グラム（62.5ミリモル）の4-フルオロフタロニトリル、次に2.0グラム（15ミリモル）の三塩化アルミニウムを入れ、そして最終的に20グラムの1-クロロナフタレンを用いて漏斗を洗った。温度計、及び窒素注入口をもつ濃縮器をフラスコに取り付けた。反応は、マントルヒーターを用いて加熱し、連続的な磁気攪拌によって行った。約210で多少青緑色が確認されるまで反応混合物は徐々に黒ずんだ。210の温度で反応は発熱になり、急速に加熱して約255で還流し、藍色形成が同時に起こった。反応を255で3時間保持した。この時間の後、非常に濃い藍色（deep blue-black）の固体が形成され、自由に流動した（freely stirring）反応液は茶色がかっていた。反応物（reaction）を100に冷却

40

50

した後、60 mL のキシレンを加えて反応物を20分間攪拌した。混合物を温かいうちにワットマン(Whatman) #54 濾紙を通してブフナー漏斗上に濾過し、濃い藍色の沈殿物を集めた。沈殿物を50 mL のキシレンで洗い、次いで100 mL のアセトンで洗った。濾液は、当初茶色がかっていたが、明るい青色に次第に変化した。集められた固体を250 mL のエルレンマイヤーフラスコに配置し、50 mL の5% NaOH水溶液を加え、混合物を20分間急速に磁気的に攪拌した。不溶性物質をブフナー漏斗上に集めた。集められた生成物を50 mL のアセトンで洗い、次いで50 mL のリグロインで洗い、次いでブフナー漏斗上で乾燥させた。生成物を250 mL のエルレンマイヤーフラスコに戻し、50 mL の5% NH<sub>4</sub>OH水溶液を加えた。この固体は、完全に非濡れ性(non-wetting)である。すなわち、固体は、無色液体の表面で完全に乾燥粉末のままであり、攪拌は固体を濡らさない。乾燥粉末をブフナー漏斗上に集めた。濾液は全体的に無色であった。集められた固体を50 mL の蒸留水、100 mL のアセトンで洗い、次いで20分間ブフナー漏斗上で乾燥させた。250 mL のエルレンマイヤーフラスコに移した後、100 mL のアセトンを加えた。混合物をホットプレート上で攪拌しながら沸騰させ、15分間沸騰を保持し、次いで温かい間にワットマン#54 濾紙を通して濾過した。濾液は、非常に明るい青色である。生成物をブフナー漏斗上で15分間乾燥させ、次いで真空オープン中60で一晩乾燥させた。深い濃い青色(deep dark blue)粉末として集められた中間物のクロロアルミニウムテトラフルオロタロシアニンの重量は9.3グラム(14.3ミリモル、95.9%の収率)であった。融点は、>310であった。

## 【0073】

10

ジフェニルシランジオールを用いたIn v - 1、ビス[テトラフルオロタロシアニルアルミノ]-1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ジシロキサンの調製：

100 mL の1口丸底フラスコを配置し、その中に5.4グラム(8.3ミリモル)のクロロアルミニウムテトラフルオロタロシアニン、35 mL のピリジン及び1.9グラム(8.5ミリモル)のジフェニルシランジオールをその順序で入れた。濃縮器及び窒素注入口を備えたフラスコに磁気攪拌棒を加えた。130に予熱した油浴中にフラスコを配置した。反応は、一晩攪拌して還流状態に加熱した。クロロアルミニウムテトラフルオロタロシアニンは、温いピリジンに部分的に溶解しているように見えた。一晩攪拌した後、反応物(reaction)は、藍色のままで自由に流動していた。フラスコを油浴から除去し、約100に冷却し、不溶性生成物をワットマン#54 濾紙を用いたブフナー漏斗上に集めた(温かいまま濾過した)。集められた青色生成物を、洗浄液が非常に明るい青色になるまで50 mL のピリジンで4回洗い、次いで100 mL のアセトン及び25 mL のリグロインP950で洗った。生成物をブフナー漏斗上で1時間乾燥させ、次いで真空オープン中60で1時間乾燥させた。藍色生成物の重量は6.4グラム(3.9ミリモル、94.3%の理論)であった。IR及びMSによる分析は、この単離生成物中にまだある少量の出発原料を示した。次に、粗生成物を250 mL のエルレンマイヤーフラスコに配置し、125 mL のジメチルホルムアミドでスラリーにし、40分間還流状態にした。ワットマン#54 濾紙を用いたブフナー漏斗上に不溶性物質を集め、温かいDMFスラリー精製をもう一度繰り返した。最終生成物をブフナー漏斗上に集め、50 mL のアセトン及び25 mL のリグロインP950で洗い、次いで真空オープン中110で一晩乾燥させた。藍色粉末としてのIn v - 1の集められた重量は4.9グラム(2.99ミリモル、72.2%の理論)であった。最終生成物をGC質量分析により分析し、2.2%のDMF(0.5モルのDMF/錯体のモル)を検出した。これらの結果は、再現可能であった。

20

## 【0074】

30

合成された本発明のフッ素化タロシアニン顔料が、物理的に閉じ込められるか、又は溶質分子として配位したいくつかの状況にある溶媒(一般に、10重量%未満)を含有してもよいことに注目すべきである。これらの少量の溶媒は、分散物の調製又は性能に影響を及ぼさない。

## 【0075】

40

50

## (カラーフィルタ用第2顔料)

本発明のカラーフィルタは、620 nm未満に最大吸光度をもち、且つフッ素化フタロシアニンとは異なる色である、少なくとも1つの第2顔料を含有する。青カラーフィルタは、実質的に400 nm～500 nmの範囲に最大透過率を有すべきであり、フッ素化フタロシアニンは、500～600 nmの領域に低吸光度を有し、青カラーフィルタ用の適切な第2顔料は、500～620 nm、好ましくは520～580 nmの領域に最大吸光度を有すべきである。青カラーフィルタにおける使用に有用な第2顔料の例は、ピグメントバイオレット23である。

## 【0076】

この発明による有用な緑カラーフィルタは、スペクトルの緑領域(500～600 nm)に良好な光透過率、及びスペクトルの赤及び青領域に良好な光吸収を有する。この緑カラーフィルタの1つの有用な実施形態は、緑領域に良好な透過率及び600～700 nmの範囲の波長で最大吸収を有するフッ素化フタロシアニン顔料と、緑領域に良好な透過率及び400～500 nmの範囲の波長で最大吸収を有する第2顔料とを有する。

## 【0077】

フッ素化フタロシアニン顔料は、青領域に著しい透過率をさらに有する。緑フィルタに効果的であるために、それらは、400～500 nmの範囲の波長で最大吸収を有する第2顔料と望ましくは組み合わせられる。使用され得る顔料の1つの種類は、モノアゾ黄色顔料類又はより単純なモノアゾ顔料として商業的に周知のものである。有用な黄色顔料としては、ピグメントイエロー-138、ピグメントイエロー-139、ピグメントイエロー-180、ピグメントイエロー-74、ピグメントイエロー-185、ピグメントイエロー-154、及びそれらの混合物が挙げられ、それらは好ましい。特に好ましいのは、ピグメントイエロー-185及びピグメントイエロー-74である。ピグメントナンバーは、色指数に指定されている通りである。

## 【0078】

顔料粒子が、本明細書に記載されるように調製されるとき、第1顔料と第2顔料との有用な割合は、重量で40：60～75：25の範囲にあることがわかった。かかる分散物から調製されるカラーフィルタ層は、可視スペクトルの緑領域に良好な透過率を有しつつ、可視スペクトルの他の領域に良好な吸収を有することができる。そのようにして調製される緑フィルタ層は、520 nmの波長で60%以上であるが、590 nmの波長で10%以下、及び480 nmの波長で10%以下の最大透過率を有することができる。このようなフィルタ層の半値幅は80 nm以下であることができる。半値幅は、最大透過率の半分での透過率ピークの幅として定義される。このようなフィルタ層は、CIE標準光D65又は標準光Cを用いて計算した場合に、式 $0.00 \times 0.21 + 0.69 y - 0.71$ を満たす、XYZ表示系(1931年CIE)における色度座標(x, y)を有する。

## 【0079】

## (分散物の調製)

## フッ素化フタロシアニンナノ分散物の調製

実施例1：特別に設計されたバッフルをもつ1 Lのステンレス鋼製冷水被覆容器(stainless steel cold water jacketed vessel)に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とシクロヘキサンとからなる1:1(w/w)溶媒混合物244 gを分散剤ポリマー(ソルスパース41000)11.25 gと共に導入した。次に、縦型カfram(cafra)モ(cafra)機械的攪拌器に接続された直径50 mmの工具鋼Dブレードを溶媒に浸した。攪拌器を500 rpmで稼動させながら、45 gのInvent-1を添加し、続いて600 gの0.2 mmジルスター(Zirstar)(ケイ酸ジルコニアミル処理媒体)を添加した。得られた分散物を、混合速度を徐々に増大させること(18時間1600 rpmで始まり、次いで6時間にわたって2800 rpmに増大させ、18時間2800 rpmで保持し、5時間3000 rpmで終了する混合速度)によってミル処理した。20ミクロンのフィルタを通した加圧濾過によってミル処理媒体から分離した後、分散

10

20

30

40

50

物を単離した。分散された顔料の粒子分布は、動的光散乱サイズ決定手法 (sizing technique) を用いることによって確認した (図 3 a)。

【 0 0 8 0 】

非フッ素化フタロシアニンナノ分散物の調製

実施例 2 : Inv - 1 を類似の非フッ素化基準物質であるビス (フタロシアニルアルミニノ) テトラフェニルジシロキサンで置換したこと、及び 2800 rpm での 18 時間の混合及び 3000 rpm での 5 時間の最終的な混合前の 6 時間のランプ (増大) 工程を省略しつつ、始まりの 1600 rpm の混合速度を 22 時間に延長したこと以外は、実施例 1 で説明したような実験を行った。粒子分布を図 3 b に示す。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 及び 2 についての特定サイズ未満の累積体積 % に関する粒度分布の比較を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表1】

表1

nm	サイズ未満の累積%	
	実施例1	実施例2
6540	100.0	100.0
5500	99.3	99.9
6420	95.4	97.3
3890	91.1	91.4
3270	88.6	83.8
2750	87.4	76.5
2310	86.6	69.8
1940	85.8	63.4
1640	85.2	56.8
1380	84.6	50.0
1160	0.0	43.4
970	0.0	37.8
820	0.0	33.7
690	0.0	31.0
580	0.0	29.4
490	0.0	28.4
410	0.0	27.7
340	0.0	27.1
290	0.0	0.0
240	0.0	0.0
200	0.0	0.0
170	0.0	0.0
140	0.0	0.0
120	0.0	0.0
100	0.0	0.0
86	0.0	26.8
72	0.0	26.0
68	84.0	24.9
51	83.4	23.4
43	82.6	21.5
36	81.4	19.3
30	79.6	16.9
26	76.8	14.3
22	72.4	11.5
18	65.3	8.6
15	53.5	5.7
13	33.8	2.7
11	2.8	0.0
9	0.0	0.0

10

20

30

40

【0083】

## ピグメントイエロー185分散物の調製

実施例3（緑フィルタを作製するために使用される黄色分散物）：バッフルを有さない2.0Lのステンレス鋼製冷水被覆容器内で、溶媒PGMEA(545g)を分散剤ポリマー（ディスパービック161）（4.5%の活性ポリマーをもつ31.5g溶液）と組み合わせた。ロス（Ross）機械的攪拌器（HSM-100H2型）に接続された直径70mmの高剪断カウレス分散機ブレードを浸漬させ、攪拌器を500rpmに設定した。稼動させながら、50.4gのピグメントイエロー185を導入し、続いて700gの、架

50

橋ポリスチレンジビニルベンゼンからなる 50 ミクロンミル処理媒体を導入した。5 ミクロンのフィルタを通した加圧濾過によってミル処理媒体から分散物を単離した。

好ましい方法では、バッフル容器が使用され、ピグメントとポリマーとの比が 1 : 0.5 であり、ミル処理時間が 2 時間に減少される。

#### 【0084】

##### (緑フィルタの調製)

本発明の緑フィルタ：実施例 1 からのフッ素化フタロシアニンナノ分散物のサンプルをガラス瓶に移した。次に、実施例 3 からのピグメントイエロー 185 分散物を加え、それぞれ 0.95 : 1 の顔料比を得た。瓶を蓋で密閉し、分散物が完全に混合されるまで内容物を手で振動させた。

10

#### 【0085】

標準的なガラス洗浄技術を用いて予め清浄されたガラス板の表面上に緑分散物の薄膜をスピニコーティングした。スピニコーティングのパラメータは、1.5 ~ 2.0 ミクロンの膜厚を達成するように設定した。スペクトル測定及び厚さ測定は、ガラス板の中央に向けて行われた。

#### 【0086】

比較の緑フィルタ 1 及び 2：実施例 2 で調製されたシアノ分散物を、実施例 3 からのピグメントイエロー 185 と瓶中で混合し、それぞれ 1.24 : 1.0 の顔料比を達成した。瓶を蓋で密閉し、分散物が完全に混合されるまで内容物を手で振動させた。標準的なガラス洗浄技術を用いて予め清浄されたガラス板の表面上に緑分散物の薄膜をスピニコーティングした。スピニコーティングのパラメータは、1.5 ~ 2.0 ミクロンの膜厚を達成するように設定した。スペクトル測定及び厚さ測定は、ガラス板の中央に向けて行われた（比較の緑フィルタ 1）。比較の緑フィルタ 2 について、比較フィルタ 1 からの同じコーティングが使用されたが、全体のスペクトル測定及び厚さ測定は、ガラス板の端に向けて行われた。図 4 は、これらの本発明及び比較の緑フィルタについての波長に対する透過率 % を示し、表 2 及び 3 で一覧にした。

20

#### 【0087】

##### 【表 2】

表2:緑フィルタ性能

30

緑フィルタ	ピーク透過率	比較1からのピーク透過率変化%	1/2ピーク透過率でのバンド幅	公称フィルタ厚さ(ミクロン)
本発明	60.9% (517nm)	+14.7%	59nm	1.8
比較1	53.1% (520nm)	対照	59nm	1.8
比較2	59.0% (521nm)	+11.1%	63nm	1.5

40

#### 【0088】

##### 【表 3】

表3:%全スペクトル透過率

波長	本発明	比較1	比較2
480nm	0.03	0.04	0.08
520nm	60.7	53.1	58.9
590nm	1.5	1.1	2.2

#### 【0089】

50

本発明及び比較の緑フィルタについての性能の概要が表2及び3で説明される。データは、本発明のフィルタ及び比較フィルタ1が、1/2ピーク透過率で類似のバンド幅、及び480及び590nmの波長領域で低透過率を有することを示す。しかしながら、本発明のフィルタは、14.7%の、より高いピーク透過率を与える。改善された%Tは、InV-1により与えられた優れたナノスケールの粒子分布に起因することができる。比較フィルタ2のために集められたデータは、より薄いフィルタが、本発明のフィルタに近い位置まで%透過率を改善し、比較フィルタ1よりもピーク透過率が11.1%高いが、半分のピーク透過率におけるそのバンド幅は、深色側に約4nmまで広がった。この幅の増大は、下記の表4に記載されるように、有利な色度位置を少なくさせるため、望ましくない。

10

## 【0090】

その援助は、緑フィルタがCIE標準光C及び1931CIE等色関数でカスケードされる場合に、NTSC緑原色のx,y色度座標を達成することである。表4は、CIE標準光C及び1931CIE等色関数で本発明のフィルタ及び両方の比較フィルタをカスケードした後の結果として得られた色度座標を示す。本発明のフィルタについての結果として得られたCIE色度座標は、目的とするNTSC緑原色のものと本質的に等しく、比較フィルタ1のものと非常に類似している。x,yデルタ値は、より薄い比較フィルタ2の色度座標が、目的とするNTSC緑原色及び比較フィルタ1のものからより遠いことを示す。従って、本発明の%透過率に近い%透過率を得るために比較フィルタ1を薄くすることは、目的とするNTSC緑原色位置から離れた色度座標位置に低下させる。

20

## 【0091】

## 【表4】

表4:緑カラーフィルタ性能

フィルタ又は原色:	本発明のフィルタ	比較フィルタ1	比較フィルタ2	NTSC緑原色
1931 CIE x, y (標準光C)	0. 2032, 0. 7063	0. 2029, 0. 7086	0. 2148, 0. 6971	0. 21, 0. 71
NTSC原色(C)からのデルタCIE x, y	0. 0077	0. 0072	0. 0138	0. 21, 0. 71
比較フィルタ1に対する%輝度	+15. 4%	0%	+20. 1%	不適用

30

## 【0092】

比較フィルタ1に対する本発明のフィルタの%透過率の利点は、本質的に同じ色度位置で約15%の輝度の利点に直接変換される。15%の輝度の利点は、CIE標準光C以外の白色光源にも当てはまる。CIE標準光D65、広帯域発光OLED表示装置、又はLCD用のCCFLは、本発明のフィルタでカスケードされた場合に、概ね等しい色度で比較フィルタ1に対して15%の輝度の利点を与える全ての光源である。比較フィルタ1の処方の、より薄いフィルムコーティングから生じる比較フィルタ2は、CIE標準光Cでカスケードされた場合に、比較フィルタ1に対して20%の輝度の利点を生じることができる。しかしながら、比較フィルタ1及び本発明のフィルタ(5%まで)に対して増大した輝度は、より薄い比較フィルタ2についての高いx,yデルタからわかるように、NTSC緑原色目的物に等しくない色度座標の犠牲を払うようになる。従って、フィルムの厚さを薄くすることは、色度位置を低下させつつ、輝度を上昇させるという結果になる。

40

## 【符号の説明】

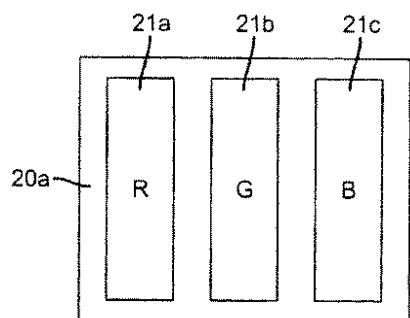
## 【0093】

10 電子ディスプレイ、15 電子ディスプレイ、20a ピクセル群、20b ピクセル群、21a ピクセル、21b ピクセル、21c ピクセル、21d ピクセル、25a 赤カラーフィルタ、25b 緑カラーフィルタ、25c 青カラーフィルタ、

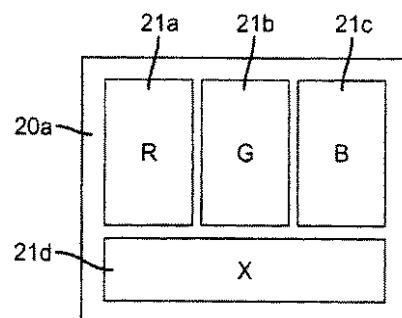
50

30a アノード、30b アノード、30c アノード、35 正孔注入層、40 正孔輸送層、45 発光層、50 発光層、55 電子輸送層、60 電子注入層、70 有機EL素子、80 OLED基板、85 フィルタ基板、90 カソード。

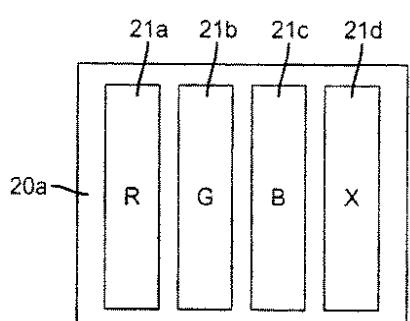
【図1a】



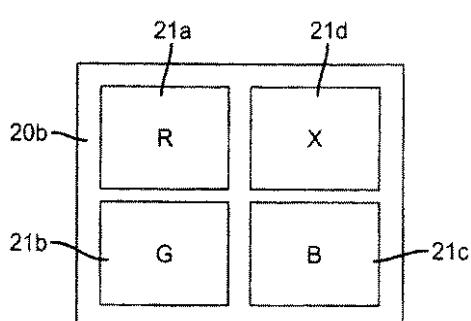
【図1c】



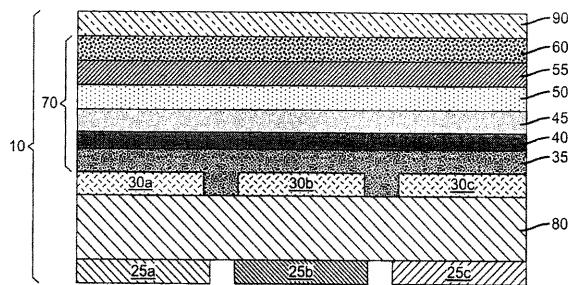
【図1b】



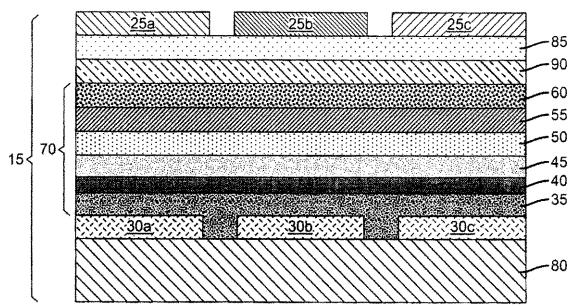
【図1d】



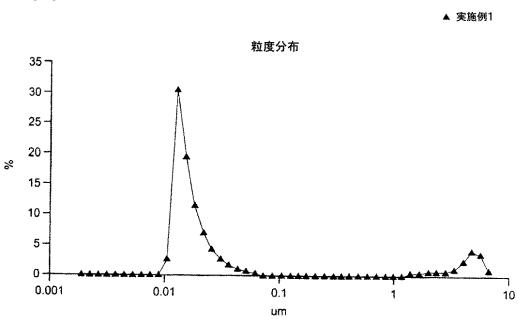
【図2 a】



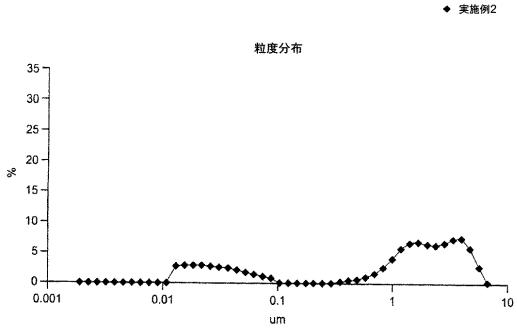
【図2 b】



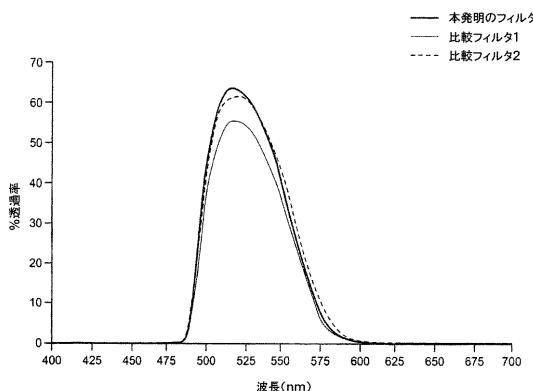
【図3 a】



【図3 b】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100110423  
弁理士 曾我 道治  
(74)代理人 100084010  
弁理士 古川 秀利  
(74)代理人 100094695  
弁理士 鈴木 憲七  
(74)代理人 100111648  
弁理士 梶並 順  
(74)代理人 100122437  
弁理士 大宅 一宏  
(74)代理人 100161115  
弁理士 飯野 智史  
(72)発明者 ロイスター、トミー・リー・ジュニア  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343  
(72)発明者 アレッシ、ポーラ・ジーン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343  
(72)発明者 ディール、ドナルド・リチャード  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ロチェスター、ステイト・ストリート 343

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特表2012 - 507595 ( J P , A )  
特表2012 - 507592 ( J P , A )  
特表2010 - 509635 ( J P , A )  
特開2003 - 161827 ( J P , A )  
特開平11 - 174702 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20  
G02B 5/22  
G02F 1/1335  
H01L 51/50  
H05B 33/12