

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5266900号
(P5266900)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl.		F I			
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G02B	5/22	(2006.01)	G02B	5/22	
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	505
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
C08L	101/00	(2006.01)	C08L	101/00	

請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-160102 (P2008-160102)
 (22) 出願日 平成20年6月19日 (2008. 6. 19)
 (65) 公開番号 特開2010-2550 (P2010-2550A)
 (43) 公開日 平成22年1月7日 (2010. 1. 7)
 審査請求日 平成23年3月30日 (2011. 3. 30)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 長瀬 亮
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 山下 哲夫
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 井上 欣彦
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用緑色着色剤組成物、およびカラーフィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも樹脂、溶剤、塩素化銅フタロシアニン顔料、および黄色顔料を含有するカラーフィルター用緑色着色剤組成物であって、該塩素化銅フタロシアニン顔料の塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数が15.7~16.0個であり、さらに銅フタロシアニン顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体を含有し、該顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数が1.9~2.4個であり、かつ黄色顔料としてPY138およびPY185を含有することを特徴とするカラーフィルター用緑色着色剤組成物。

【請求項2】

塩素化銅フタロシアニン顔料と黄色顔料の重量混合比が、90:10~50:50であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルター用緑色着色剤組成物。

【請求項3】

任意の色数で各色別に所望のパターン状に設けられた着色膜からなる画素を有するカラーフィルターにおいて、該着色膜が請求項1または2のいずれかに記載のカラーフィルター用緑色着色剤組成物により形成されることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイに使用する、カラーフィルター用緑色着色剤組成物、およ

びカラーフィルターに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイは軽量、薄型、低消費電力等の特性を活かし、ノートパソコン、携帯情報端末、デジタルカメラ、デスクトップモニタ等様々な用途で使用されており、既存の陰極線管(CRT)テレビ同等の色再現範囲を有する液晶ディスプレイが開発されてきている。色再現範囲とは、XYZ表色系色度図における赤(R)、緑(G)、青(B)の各色度座標を結んでなる三角形のNTSC(National Television System Committee)規格に対する面積比で表される。CRTの色再現範囲はNTSC規格比約72%であり、RGB各色のXYZ表色系色度図における色度座標(x、y)は、それぞれR(0.640, 0.330)、G(0.290, 0.600)、B(0.150, 0.080)である。

10

【0003】

特に最近では、液晶ディスプレイには、従来のCRTテレビには表現できなかった真紅のバラの鮮やかな色や、南国の海の美しい緑色などを忠実に再現するため、NTSC規格比を100%に近づけることが強く要求されてきている。NTSC規格比100%は、RGB各色のXYZ表色系色度図における色度座標(x、y)がそれぞれR(0.670, 0.330)、G(0.210, 0.710)、B(0.150, 0.060)である。

【0004】

現在広く普及している薄膜トランジスター(TFT)カラー液晶ディスプレイは、カラーフィルターが形成された透明ガラス基板とTFTが形成された透明ガラス基板の間に液晶を封入したパネルと、バックライトと称される光源から構成される。バックライトから発する光が液晶パネルを通る際、その透過率を液晶への印加電圧により制御することによって、画像が表示される。表示品位の高い、すなわち明るく、色再現範囲の広い画像を得るために、カラーフィルターの各画素で用いられる顔料はバックライトの光線透過特性に合うよう選択され、また2種類以上の顔料を一定の割合で調色されて用いられることが多い。通常カラーフィルターのG画素は、緑色、オレンジ色、黄色の顔料2種類以上を選び、調色して用いられており、緑色顔料としては、高臭素化銅フタロシアニン、高塩素化銅フタロシアニン、高臭素化亜鉛フタロシアニン等が使用されている。特にカラーフィルターG画素の場合、色度座標をG(0.210, 0.710)に近づけ、高色純度化するためには、色度座標(x、y)のyを増大させることが必要である。

20

30

【0005】

特許文献1では、高臭素化銅フタロシアニン顔料としてピグメントグリーン(PG)36、およびキノフタロン顔料としてPY138を含有する緑色着色剤組成物を用いることで、 $y = 0.59$ でコントラストが1000程度のカラーフィルターが得られている。しかし、特許文献1ではG顔料としてPG36を使用しているために、カラーフィルターを薄膜で高色純度化できないという問題がある。

【0006】

また、特許文献2では、高臭素化銅フタロシアニン顔料としてPG36、高塩素化銅フタロシアニン顔料としてPG7、イソインドリン顔料としてPY185、およびキノフタロン顔料としてPY138を含有する緑色着色剤組成物を用いることで、カラーフィルターの色純度を向上させている(膜厚1.0で、 $y = 0.60$)。しかしながら、特許文献2では、PG7の塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子の平均導入数が少ないために(15.1個以下であると推定)、カラーフィルターを薄膜で高色純度化できないという課題がある。

40

【0007】

さらに、塩素化銅フタロシアニン顔料の塩素原子の導入数を変化させる技術がある(特許文献3~6)。特許文献3では、4塩化チタン、および塩化アルミニウムを用いることで、銅フタロシアニンの塩素化を行っており、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子の平均導入数が8.6~15.4個の塩素化銅フタロシアニンが得られている。し

50

かし、1分子あたりの平均塩素原子導入数がそれほど多くないために、この塩素化銅フタロシアニンを用いてカラーフィルターを形成させたとしても、薄膜で高色純度化できないという問題がある。特許文献6には、塩素化金属フタロシアニンを水性エマルジョンで洗浄することによって、ヘキサクロロベンゼンの含有量が少ない塩素化金属フタロシアニン顔料の製造方法が記載されている。この方法では、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子の導入数は16個となっているものの、黄色顔料を含有してないためにカラーフィルターを形成させたとしても、薄膜で高色純度化できないという問題がある。

【0008】

一方、特許文献6では、臭素化亜鉛フタロシアニン、PY83を含有する緑色着色剤組成物を用いることによって、カラーフィルターの高透過率と高色純度を両立している。この方法では、バックライトにC光源よりも高色純度化に有利なF10光源を使用しているため $y = 0.693$ まで高色純度化しているが、それでも膜厚は $2.5 \mu\text{m}$ と厚くなっており、この方法でも薄膜で高色純度化できていない。

【特許文献1】特開2003-3073

【特許文献2】特開2007-112919

【特許文献3】特開H1-279975

【特許文献4】特開H9-68607

【特許文献5】特開H2-305862

【特許文献6】特開2007-332302

【特許文献7】特開2004-70342

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、薄膜で超高色純度、高輝度となるカラーフィルターを提供することを目的とする。さらに、薄膜で超高色純度、高輝度、かつ高コントラスト比となるカラーフィルター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】

【0010】

1. 少なくとも樹脂、溶剤、塩素化銅フタロシアニン顔料、および黄色顔料を含有するカラーフィルター用緑色着色剤組成物であって、該塩素化銅フタロシアニン顔料の塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数が $15.1 \sim 16.0$ 個であり、かつ黄色顔料としてPY138およびPY185を含有することを特徴とするカラーフィルター用緑色着色剤組成物。

2. さらに銅フタロシアニン顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体を含むし、該顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数が $1.9 \sim 2.4$ 個であることを特徴とする1項記載のカラーフィルター用緑色着色剤組成物。

3. 塩素化銅フタロシアニン顔料と黄色顔料の重量混合比が、 $90:10 \sim 50:50$ であることを特徴とする1項または2項記載のカラーフィルター用緑色着色剤組成物。

4. 任意の色数で各色別に所望のパターン状に設けられた着色膜からなる画素を有するカラーフィルターにおいて、該着色膜が1～3項のいずれかに記載のカラーフィルター用緑色着色剤組成物により形成されることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の効果】

【0011】

本発明のカラーフィルター用緑色着色剤組成物は、銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子の平均導入数が $15.1 \sim 16.0$ 個である塩素化銅フタロシアニン顔料と黄色顔料を含有する。そのため、本発明のカラーフィルターは薄膜で超高色純度、かつ高輝度となる。さらに、本発明のカラーフィルター用緑色着色剤組成物は、好ましくは1分子あたりの平均スルホン導入数が $1.9 \sim 2.4$ である顔料誘導体を含む。そのため、本発明のカラーフィルターは、薄膜で超高色純度、高輝度、かつ高コントラスト比となる。よって、本発明のカラーフィルターを用いてなる液晶ディスプレイは色再現範囲が十分に広

10

20

30

40

50

く、視認性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、少なくとも樹脂、溶剤、塩素化銅フタロシアニン顔料を含有するカラーフィルター用緑色着色剤組成物であって、該塩素化銅フタロシアニン顔料の銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数が15.1~16.0個であり、かつ黄色顔料を含有することが必要である。また、銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数は好ましくは15.5~16.0個、さらに好ましくは15.7~16.0個であることが望まれる。

【0013】

通常、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子導入数は1~16個であり、塩素原子導入数が1個の銅フタロシアニン分子の集合体からなる顔料はPB15:1、塩素原子導入数が4~8個の銅フタロシアニン分子の集合体からなる顔料はPG37、塩素原子導入数が12~16個の銅フタロシアニン分子の集合体からなる顔料はPG7とされている。従来、銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子導入数が12~16個であるPG7は、平均塩素原子導入数が15.1個より小さくなるため、これを用いてなるカラーフィルターは、薄膜で高色純度化できないという問題があった。これに対し本発明は、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数を15.1~16.0個とし、かつ黄色顔料を含有させた場合にカラーフィルターを薄膜で高色純度化でき、さらに15.5~16.0個以上とした場合に薄膜での高色純度化の効果が顕著であることを見出したものである。

【0014】

本発明で用いる塩素化銅フタロシアニン顔料は、例えば銅フタロシアニン顔料を塩化ナトリウムおよび塩化アルミニウムとともに加熱し溶融させ、その溶融物に塩素ガスを投入することによって、合成することができる。また、その合成条件を以下のようにして適切に制御することによって、銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子の平均導入数を15.1~16.0個とすることができる。

【0015】

本発明で用いる塩素化銅フタロシアニン顔料の合成する際、原料である銅フタロシアニン顔料、塩化ナトリウム、および塩化アルミニウムの重量混合比は、好ましくは銅フタロシアニン:塩化ナトリウム:塩化アルミニウム=1:1:1~1:20:20である。混合比が1:1:1より小さいと銅フタロシアニン顔料を溶融させることができずに塩素原子の導入数が15.1より小さくなる場合があり、混合比が1:20:20より大きいと生産効率が低下する。

【0016】

また、塩素ガスを投入し、塩素化反応を行う温度は、好ましくは150~200°Cであることが望まれる。塩素化反応温度が高すぎても低すぎても、1分子あたりの塩素原子の導入数を15.1~16.0個とすることが困難となる。

【0017】

さらに、塩素ガスを投入し、塩素化反応を行う時間は、好ましくは1~50時間、より好ましくは5~25時間である。塩素化反応時間が1時間より短いと1分子あたりの塩素原子の導入数を15.1~16.0個とすることが困難となる。

【0018】

なお、本発明で用いる塩素化銅フタロシアニン顔料において、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの塩素原子以外の置換基の平均導入数は、0.9~0個となる。その置換基としては、例えば臭素原子、水素原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基、環状アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルチオ基、環状アルキルチオ基、アルケニル基、環状アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキ

10

20

30

40

50

シ基、フルオロアルキルチオ基、カルボキシル基、ホルミル基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノスルホニル基、アルキルアミノスルホン酸塩基、クロロスルホン基、カルバミド基、スルホンアミド基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、脂肪族複素環基又は芳香族複素環基などがあげられる。

【0019】

上記のようにして得られた1分子あたりの塩素原子の導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料をカラーフィルターに用いるためには、塩素化銅フタロシアニン顔料を微細化することが望まれる。すなわち、例えばソルトミリングによって塩素化銅フタロシアニン顔料を一次粒径が50nm以下、好ましくは30nm以下になるまで微細化することによって、これを用いてなるカラーフィルターのコントラスト比を高くすることができる。ソルトミリングは、塩素化銅フタロシアニン顔料、水溶性無機塩、および無機塩を溶解しない有機溶媒をニーダーやミックスマフラーなどの装置に投入し混練した後、この混合物を水中に投入し、このスラリーを濾過、水洗して無機塩を除去することにより行われる。

10

【0020】

本発明の緑色着色剤組成物は、上記のようにして得られた塩素原子の平均導入数が15.1~16.0である塩素銅フタロシアニン顔料を溶媒と共に分散機により分散し緑色顔料分散液を製造した後、その緑色顔料分散液に樹脂や種々の添加剤を加えることによって製造される。すなわち、塩素化銅フタロシアニン顔料は、粉体の状態で一次粒子が凝集した二次粒子の状態（二粒子径は、通常1~50 μ m）であるため、溶媒および必要により樹脂等を添加した後、分散機を用いて塩素化銅フタロシアニン顔料の二次粒子に剪断応力を印加し、一次粒子または小数の一次粒子の集合体の粒子に微細化することが必要である。

20

【0021】

溶媒中で顔料の粗大粒子に剪断応力を印加するための分散機としては、サンドミル、ボールミル、ビーズミル、3本ロールミル、アトライターなどが用いられ、特に分散効率に優れるためビーズミルを用いることが好ましい。分散ビーズの例としては、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、ガラスビーズなどが挙げられ、効率よく微細化するためには、特にジルコニアビーズを使用することが好ましい。分散条件としては、ジルコニアビーズのビーズ径、分散機の周速などを適切に制御することで剪断応力を適当な大きさに調整でき、かつ、顔料の粗大粒子を効率よく微細化することができる。分散で用いるジルコニアビーズのビーズ径は、好ましくは0.01~0.3mmの範囲にある。ビーズ径が0.3mmより大きいと、顔料に印加される剪断応力が大きすぎるために、顔料分散液の分散安定性が低下する場合があります。一方、ジルコニアビーズの直径が0.01mmより小さいと、顔料分散液中からジルコニアビーズを除去することが困難となる場合がある。

30

【0022】

本発明では、塩素原子の導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料とともに、銅フタロシアニン顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体を添加することによって、スルホン酸基が導入された顔料誘導体は顔料に分子間力により強く結合し、顔料微粒子表面を負帯電させ、静電反発により分散させた粒子の状態を安定に保つことができる。これによって、本発明のカラーフィルター用緑色着色剤組成物中の顔料粒子は、分散させた状態で粒子が再凝集することなく安定であるため、コントラスト比が高いカラーフィルターを得ることができる。さらに、本発明で用いる顔料誘導体の1分子あたりの平均スルホン酸基導入数は、1.9~2.4個が好ましく、より好ましくは2.0~2.3である。顔料誘導体の平均スルホン酸基導入数が1.9個より小さいと、顔料粒子表面の負帯電が小さくなり静電反発力が小さくなり、顔料粒子の分散状態が不安定となり、カラーフィルターのコントラスト比が低下する可能性が高い。一方、顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数が2.4個より多いと、顔料誘導体の溶剤への溶解性が高すぎて、顔料誘導体が顔料に吸着せずに顔料粒子の分散状態が不安定となり、カラーフィルターのコントラスト比が低下する可能性が高い。顔料誘導体を添加する場合の塩素化銅

40

50

フタロシアニン顔料、および顔料誘導体の重量混合比は好ましくは、塩素化銅フタロシアニン：顔料誘導体 = 99.5 : 0.5 ~ 80 : 20、より好ましくは、塩素化銅フタロシアニン：顔料誘導体 = 99 : 1 ~ 90 : 10である。顔料誘導体の量が少なすぎると、顔料の分散状態を安定化することが困難となり、多すぎると色相が好ましくないほど変化する可能性がある。

【0023】

本発明で用いる緑色顔料分散液には、高分子分散剤を添加することもできる。高分子分散剤の添加により、分散安定性の更なる向上が期待できる。高分子分散剤の添加は、本発明の顔料分散液、着色剤組成物がアクリル樹脂系であるときに特に有効である。使用できる高分子分散剤としては、塩基性基をその構造中に有するものが好ましく、市販品としては、例えば、“ソルスパース”（アビシア社製）、“EFKA”（エフカ社製）、“アジスパー”（味の素ファインテクノ社製）、“BYK”（ビッケミー社製）等を好ましく用いることができる。“ソルスパース”24000、“EFKA”4300、4330、4340、“アジスパー”PB821、PB822、“BYK”161~163、2000、2001を用いた場合に分散安定化効果が高くなるため好ましい。本発明で用いられる高分子分散剤の添加量としては、特に限定されるわけではないが、好ましくは顔料100重量部に対して2~100重量部であり、より好ましくは10~50重量部である。高分子分散剤の添加量が2重量部より少ないと良好な顔料分散安定性が得られず、100重量部より多いと現像性が不良となる場合がある。

【0024】

本発明は、塩素原子の平均導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料を、黄色顔料で調色することによって、カラーフィルターを超高色純度化できることを見出したものである。

【0025】

黄色顔料の例としては、PY12、13、17、20、24、83、86、93、95、109、110、117、125、129、137、138、139、147、148、150、154、166、168、185などが挙げられる。なかでも、薄膜で高色純度、高輝度、高コントラストとなるカラーフィルターを得るためには、塩素原子の平均導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料を、PY138およびPY185で調色することが好ましい。PY138およびPY185を添加することにより、カラーフィルターの透過スペクトルの400~470nmの透過率を選択的に低下させることができるため、透過スペクトルがシャープになり色純度は極めて高くなる。一方、PY138およびPY185を添加しても、470~550nmの透過率は低下しないため、輝度も高くなる。よって、薄膜で超高色純度化と高輝度化を両立することができる。塩素化銅フタロシアニン顔料、黄色顔料の重量混合比は、塩素化銅フタロシアニン：黄色顔料 = 90 : 10 ~ 50 : 50が好ましく、より好ましくは塩素化銅フタロシアニン：黄色顔料 = 80 : 20 ~ 55 : 45である。塩素化銅フタロシアニンの含有量が90重量%より多いと、カラーフィルターの色度が青みになりすぎる場合があり、塩素化銅フタロシアニンの含有量が50重量%より少ないと、カラーフィルターの色度が黄みになりすぎる場合がある。本発明では、塩素化銅フタロシアニン：黄色顔料 = 80 : 20 ~ 55 : 45とした場合に、カラーフィルターを薄膜で超高色純度と高輝度を両立できるため好ましい。なお、PY138の含有量が30重量%より多いとカラーフィルターの色純度が低下する可能性が高くなり、PY185の含有量が15重量%より多いとカラーフィルターのコントラスト比が低下する可能性が高くなる。

【0026】

本発明の緑色着色剤組成物に用いられる樹脂としては、特に限定はなく、通常、カラーフィルターに使用している樹脂、すなわちアクリル系、エポキシ系、あるいはポリアミック酸等の樹脂を好ましく用いることができる。使用する樹脂によって、非感光性、あるいは感光性とすることができ、カラーフィルター製造プロセスに応じて適宜選択することができる。

10

20

30

40

50

【0027】

以下、非感光性緑色着色剤組成物に用いる樹脂の代表的な例としてポリアミック酸を、また感光性緑色着色剤組成物に用いる樹脂の代表的な例としてアクリル系樹脂を用いた場合について説明する。

【0028】

ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得ることができる。本発明におけるポリアミック酸の合成には、テトラカルボン酸二無水物として、たとえば、脂肪族系または脂環式系のものを用いることができ、その具体的な例として、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - ビシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - C] フラン - 1, 3 - ジオンなどが挙げられる。また、芳香族系のものを用いると、耐熱性の良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4'' - パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4'' - メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。また、フッ素系のテトラカルボン酸二無水物を用いると、短波長領域での透明性が良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物などが挙げられる。なお、本発明においては、これらに限定されずにテトラカルボン酸二無水物を1種または2種以上用いることができる。

【0029】

また、本発明におけるポリアミック酸の合成には、ジアミンとして、たとえば、脂肪族系または脂環式系のジアミンを用いることができ、その具体的な例として、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルなどが挙げられる。また、芳香族系のジアミンを用いると、耐熱性の良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルサルファイド、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 5 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、ベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、o - トリジン、4, 4'' - ジアミノターフェニル、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどが挙げられる。また、フッ素系のジアミンを用いると、短波長領域での透明性が良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0030】

また、ジアミンの一部として、シロキサンジアミンを用いると、無機基板との接着性を良好にすることができる。シロキサンジアミンは、通常、全ジアミン中の1 ~ 20モル%

10

20

30

40

50

用いる。シロキサジアミンの量が少なすぎれば接着性向上効果が発揮されず、多すぎれば耐熱性が低下する傾向にある。シロキサジアミンの具体例としては、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサンなどが挙げられる。本発明は、これに限定されずにジアミンが1種または2種以上用いられる。

【0031】

ポリアミック酸の合成は、極性有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを混合して反応させることにより行うのが一般的である。この時、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比により、得られるポリアミック酸の重合度を調整することができる。

【0032】

次に、感光性着色剤組成物に用いる樹脂の例として、アクリル系樹脂について述べる。アクリル系樹脂としては、感光性を持たせるため、少なくともアクリル系ポリマー、多官能モノマーあるいはオリゴマー、光重合開始剤を含有させることが一般的である。使用できるアクリル系ポリマーとしては、特に限定はないが、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物の共重合体を好ましく用いることができる。不飽和カルボン酸の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、あるいは酸無水物などがあげられる。

【0033】

これらは単独で用いても良いが、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物と組み合わせ用いても良い。共重合可能なエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、メタクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸イソ-ブチル、メタクリル酸イソ-ブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、メタクリル酸 *n*-ペンチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、*α*-クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、1,3-ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエン、それぞれ末端にアクリロイル基、あるいはメタクリロイル基を有するポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリシリコンなどのマクロモノマーなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

また、側鎖にエチレン性不飽和基を付加したアクリル系ポリマーを用いると、加工の際の感度がよくなるので好ましい。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。このような側鎖をアクリル共重合体に付加させる方法としては、アクリル共重合体のカルボキシル基や水酸基などを有する場合には、これらにグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸またはメタクリル酸クロライドを付加反応させる方法が一般的である。その他、イソシアネートを利用してエチレン性不飽和基を有する化合物を付加させることもできる。ここでいうグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸またはメタクリル酸クロライドとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、*α*-エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテル、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどがあげられる。

【0035】

使用できる多官能モノマーとしては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレートカルバメート、変性ビスフェノールAエポキシ(メタ)アクリレート、アジピン酸1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリル酸エステル、無水フタル酸プロピレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル、トリメリット酸ジエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、ロジン変性エポキシジ(メタ)アクリレート、アルキッド変性(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、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらは単独または混合して用いることができる。また、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、n-ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの単官能モノマーも併用することができ、これらの2種以上の混合物、あるいはその他の化合物との混合物などが用いられる。これらの多官能及び単官能モノマーやこれらモノマーからなるオリゴマーを選択、組み合わせることにより、ペーストの感度や加工性の特性をコントロールすることが可能である。特に、硬度を高くするにはアクリレート化合物よりメタクリレート化合物を用いることが好ましく、また、感度を上げるためには、官能基が3以上ある化合物を用いることが好ましい。また、メラミン類、グアナミン類なども好ましく用いることができる。

10

20

【0036】

本発明の感光性緑色着色剤組成物におけるアクリル系ポリマーと多官能モノマーの混合比は重量比で、好ましくは70:30~30:70の範囲にある。アクリル系ポリマーの含有量が30質量%より少ないと、現像液に対する溶解製が低下し、パターンニング性能に問題が生じる場合があり、一方、アクリルポリマーの含有量が70重量%より多いと、感度が低くなるために必要露光量が大きくなりすぎてタクトオーバーになる場合がある。

【0037】

光重合開始剤としては、特に限定はなく、公知のものが使用でき、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、-ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体などがあげられる。また、その他のアセトフェノン系化合物、イミダゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、リン系化合物、トリアジン系化合物、あるいはチタネート等の無機系光重合開始剤なども好ましく用いることができる。また、p-ジメチルアミノ安息香酸エステルなどの増感助剤を添加すると、さらに感度を向上させることができ好ましい。また、これらの光重合開始剤は2種類以上を併用して用いることもできる。

30

40

【0038】

本発明では、樹脂として非感光性のポリアミック酸を用いる場合は、ポリアミック酸を樹脂量とし、感光性のアクリル系樹脂を用いる場合は、アクリルポリマー、アクリルモノマー、および高分子分散剤の合計量を樹脂量とする。

【0039】

50

本発明の緑色着色剤組成物において、塗工性、乾燥性などの観点から、顔料と樹脂をあわせした固形分濃度は、好ましくは5～20質量%の範囲で使用する。

【0040】

本発明の緑色着色剤組成物に用いられる溶剤としては、使用する樹脂を溶解するものを好ましく使用することができる。ポリアミック酸を溶解する溶剤としては、例えばNメチル2ピロリドン、N,Nジメチルアセトアミド、N,Nジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、カプロラクトンなどのラクトン類などが挙げられる。また、アクリル系樹脂の場合には、これらに加え、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールあるいはプロピレングリコール誘導体、あるいは、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセト酢酸エチル、メチル3メトキシプロピオネート、3メチル3メトキシブチルアセテートなどの脂肪族エステル類、あるいは、エタノール、3メチル3メトキシブタノールなどの脂肪族アルコール類、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類等が挙げられる。

10

【0041】

また、本発明の緑色着色剤組成物に用いる溶剤としては、単独でもよく、あるいは2種類以上の溶剤を適宜組み合わせさせた混合溶剤を使用してもよい。混合溶剤の場合、副溶剤として、使用する樹脂に対する貧溶媒を用いることも可能である。

20

【0042】

本発明の緑色着色剤組成物には、塗布性、着色被膜の乾燥性を良好にする目的で、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加量は通常、顔料の0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%の範囲にある。添加量が少なすぎると塗布性、着色被膜の乾燥性の改良の効果が小さく、多すぎると逆に塗膜の信頼性が不良となる場合がある。界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤、ポリジメチルシロキサンなどを主骨格とするシリコン系界面活性剤などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、界面活性剤を1種または2種以上用いることができる。界面活性剤以外にも、密着性改良剤、硬化促進剤などを添加することもできる。

30

【0043】

本発明の緑色着色剤組成物の流動特性と顔料の分散安定性は、緑色着色剤組成物の粘度およびCasson降伏値を用いて評価することができる。緑色着色剤組成物の粘度は、好ましくは1～300 mPa·s、より好ましくは5～100 mPa·sである。緑色着色剤組成物の粘度が高すぎても低すぎても、緑色着色剤組成物を均一に塗布することが困難となる。一方、緑色着色剤組成物のCasson降伏値は、好ましくは 1×10^{-3} Pa以下、より好ましくは 1×10^{-4} Pa以下である。Casson降伏値が小さいほど、緑色着色剤組成物中の顔料は分散状態が安定となり、緑色着色剤組成物から得られるカラーフィルターのコントラスト比が高くなるため好ましい。

40

【0044】

以下、本発明の緑色着色剤組成物を用いたカラーフィルターの製造方法を説明する。カラーフィルターは通常、ブラックマトリクスを形成させた透明基板上に、赤色、緑色、青色の3色の画素を形成させた構造を持つ。

【0045】

本発明のカラーフィルターでは、1分子あたりの塩素原子の平均導入数が15.1～16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料および黄色顔料を含有する緑色着色剤組成物

50

を用いて緑画素を形成させることが必要である。なお、赤画素、青画素を形成させるための赤色着色剤組成物、青色着色剤組成物としては特に限定はなく、例えば、上記で述べた本発明の緑色着色剤組成物と同様に、樹脂、溶剤中に主顔料と副顔料とからなる顔料系で調色して作製される。

【0046】

ブラックマトリクスは、樹脂中にカーボンブラック、あるいはチタンブラック等の遮光材を分散させた樹脂ブラックマトリクスを好ましく用いることが出来る。

【0047】

着色剤組成物を基板上に塗布する方法としては、スピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、ロールコーター、ダイコーター、インクジェット印刷法、スクリーン印刷法などで基板に塗布する方法、基板を溶液中に浸漬する方法、溶液を基板に噴霧するなどの種々の方法を用いることができる。基板としては通常、ソーダガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどの透明基板や、シリコン、ガリウム-ヒ素などの半導体基板などが用いられるが、特にこれらに限定されない。なお、基板上に顔料の緑色着色剤組成物を塗布する場合、シランカップリング剤、アルミニウムキレート剤、チタニウムキレート剤などの接着助剤で基板表面を処理しておくこと、着色被膜と基板の接着力を向上させることができ、必要に応じて行われる。

【0048】

緑色着色剤組成物を前記のような方法で透明基板上に塗布した後、風乾、加熱乾燥、真空乾燥などにより、緑色着色剤組成物の塗膜を形成する。加熱乾燥の場合、オープン、ホットプレートなどを使用し、50～180 の範囲で1分～3時間行うのが好ましい。次に緑色着色剤組成物が非感光性の場合、塗膜上にフォトレジストを塗布し、フォトレジスト被膜を形成する。感光性の場合フォトレジストは必要ないが、必要に応じて酸素遮断膜を形成しても良い。続いて該被膜上にマスクを置き、露光装置を用いて紫外線を照射する。ついでアルカリ現像液でカラーペースト塗膜のエッチングを行う。フォトレジスト被膜または酸素遮断膜がある場合には、これらの現像またはエッチングも同時に行い、続いてこれらを剥離液により除去する。

【0049】

アルカリ現像液に用いられるアルカリ性物質としては特に限定はないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の3級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン等の4級アンモニウム塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等のアルコールアミン類、ピロール、ペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン、モルホリン等の環状アミン類などの有機アルカリ類が挙げられる。現像条件、塗膜条件にもよるが、無機アルカリ類としては、水酸化カリウム、あるいは炭酸ナトリウムが好ましく、有機アルカリ類としては、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、アルコールアミン類といった水酸基含有有機アミン類が好ましく、より具体的にはジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、TMAHが特にエッチング膜への浸透性に優れるため、好ましい。また上記のアルカリ現像液にエタノール、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の水溶性有機溶媒を適宜加えても良い。

【0050】

得られた塗膜パターンはその後、加熱処理することによって緑画素がパターンニングされたカラーフィルターとなる。加熱処理は通常、空气中、窒素雰囲気中、あるいは、真空中などで、150～350、好ましくは180～300の温度のもとで、0.5～5時間、連続的または段階的に行われる。この加熱工程により、ポリイミド前駆体はポリイ

10

20

30

40

50

ミドに変換され、感光アクリル樹脂は硬化が進む。

【0051】

上記のようなパターンニング工程を赤、緑、青などの各色について順次行くと、液晶表示装置用カラーフィルターが作製できる。ここで各色のパターンニング順序は限定されない。本発明においては、カラーフィルターの緑画素を、1分子あたりの塩素原子の平均導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料、黄色顔料、樹脂および溶剤を含有する緑色着色剤組成物を用いて形成することにより、薄膜で高色純度、高コントラスト比、高輝度のカラーフィルターを得ることができる。

【0052】

本発明のカラーフィルターの緑画素の膜厚は、通常0.5~2.5 μm 、好ましくは0.8~2.3 μm であることが望まれる。膜厚が0.8 μm より薄いと、光の吸収が小さくなりカラーフィルターの色純度が低くなる可能性が高い。一方、膜厚が2.3 μm より厚いと、カラーフィルターの平坦性低下、パターン加工性低下、信頼性低下等の様々な問題が生じ易くなる。

【0053】

本発明のカラーフィルターの緑画素の色純度は、C光源XYZ表示系における色度座標(x、y)のyと膜厚の関係から評価することができる。カラーフィルターの緑画素は通常、画素膜厚が厚くなるほど、yが増大し高色純度となるが、上記したように実用上の膜厚の上限は2.5 μm であるため、より薄膜で高色純度化することが要求される。緑画素の場合は、yが一定での膜厚、あるいは膜厚一定でのyから色純度を評価することができ、yが一定での膜厚が薄いほど、また、膜厚一定でのyが大きいほど、薄膜で高色純度といえる。

【0054】

本発明のカラーフィルターにおいて、色度座標(x、y)のy=0.650における膜厚は、好ましくは1.9 μm 以下、より好ましくは1.7 μm 以下であることが望まれる。y=0.650における膜厚を1.7以下とすることによって、薄膜で超高色純度となるカラーフィルターを得ることができる。塩素化銅フタロシアニンの1分子あたりの塩素原子の平均導入数を15.1~16.0個とし、好ましくは、塩素化銅フタロシアニン：黄色顔料=90:10~50:50(重量比)とすることによって、緑画素のy=0.650における膜厚を1.9 μm 以下とすることができ、カラーフィルターの緑画素を薄膜で超高色純度化することができる。

【0055】

本発明のカラーフィルターは、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素原子導入数が15.1~16.0個である塩素化銅フタロシアニン顔料を黄色顔料等で調色することによって得られるため、膜厚2.5 μm 以下で、色度座標(x、y)のy=0.50~0.710、x=0.160~0.260の広範囲の色を再現でき、これを用いてなる液晶ディスプレイは色再現範囲を極めて広くすることができる。

【0056】

本発明のカラーフィルターの輝度は、例えばC光源XYZ表示系における輝度(Y)を用いて評価することができる。本発明のカラーフィルターにおいて、色度座標(x、y)のy=0.650におけるYは、好ましくは40、より好ましくは41以上であることが望まれる。y=0.650におけるYを40以上とすることによって、薄膜で、超高色純度、かつ高輝度となるカラーフィルターを得ることができる。

【0057】

本発明のカラーフィルターにおいて、色度座標(x、y)のy=0.650におけるコントラスト比は、通常1000以上、好ましくは2000以上であることが望まれる。カラーフィルターのコントラスト比が大きいほど、液晶ディスプレイの視認性が優れるため好ましい。塩素化銅フタロシアニンの1分子あたりの塩素原子の平均導入数を15.1~16.0個とし、黄色顔料を添加し、かつ銅フタロシアニン顔料誘導体の1分子あたりの平均スルホン酸基導入数を1.9~2.4個とすることによって、カラーフィルターのコ

10

20

30

40

50

ントラスト比を1000以上とすることができる。

【実施例】

【0058】

以下、好ましい実施態様を用いて本発明を更に詳しく説明するが、用いた実施態様によって本発明の効力はなんら制限されるものではない。

【0059】

実施例中の塩素化銅フタロシアニン顔料、銅フタロシアニン顔料誘導体、緑色着色剤組成物、およびカラーフィルターの評価は以下の方法で行った。

【0060】

<測定方法>

(塩素化銅フタロシアニン顔料の平均塩素原子導入数)

レーザー飛行時間型質量分析装置(島津製作所製AXIMA-TOF²)を使用して、レーザー脱離イオン化法により塩素化銅フタロシアニン顔料の負イオン測定を行った。測定には、波長337nmの窒素レーザーを使用し、マトリックスは使用しなかった。イオン化により生成したイオンの質量(m)と電荷(z)の比(m/z)で10~2000の範囲で行い、得られたm/zの強度比から塩素化銅フタロシアニン顔料の塩素導入数を求めた。

【0061】

(顔料誘導体の平均スルホン酸基導入数)

m-ニトロベンジルアルコールをマトリックスとして用い、高速原子衝撃イオン化法質量分析装置(日本電子(株)製JMS-SX102A)を使用して顔料誘導体の負イオン測定を行った。測定はイオン化により生成したイオンの質量(m)と電荷(z)の比(m/z)で10~2000の範囲で行い、得られたm/zの強度比から顔料誘導体のスルホン酸基導入数を求めた。

【0062】

(顔料分散液の粘度)

円錐平板型粘度計(東機産業(株)製RE100L)を用いて、25℃での顔料分散液の粘度を測定した。

【0063】

(顔料分散液の降伏値)

円錐平板型粘度計(東機産業(株)製RE100L)を用い、異なる速度での粘度を3点測定し、Cassonの式を用いることにより降伏値を求めた。得られた降伏値より顔料分散液の分散安定性を評価した。

【0064】

(緑色着色剤組成物より形成されたカラーフィルターのコントラスト比)

緑色着色剤組成物をガラス基板上に塗布して形成させた着色膜を作製し、膜面が全測定面積に入るように偏光子と検光子の間に置き、偏光子と検光子が平行の時の光線透過率(I₁)と、偏光子と検光子が直行したときの光線透過率(I₂)の比(I₁/I₂)を測定することによりコントラスト比を算出した。偏光子と検光子には日東電工(株)製偏光フィルム"NPFG-1220DUN"を使用した。光源として熱陰極管を用いたバックライトユニットである明拓システム製"FL8A-EX/70"を使用し、色彩輝度計としてトプコン(株)製"BM-5A"を使用した。

【0065】

(着色剤組成物より形成されたカラーフィルターの色度)

着色膜のC光源XYZ表色系における色度座標(x、y)、及び輝度(Y)は、大塚電子(株)製、顕微分光光度計"MCPCD-2000"を用いて測定した。

【0066】

(着色剤組成物より形成されたカラーフィルターの膜厚)

着色膜の膜厚は、東京精密(株)製、表面段差計"サーフコム1400D"を用いて測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

参考例 1

ガス導入管を有するガラス製の反応容器中に、50 g の銅フタロシアニン顔料（クラリアント（株）製“ホスタパーンプルー”（商品名）A2-R）、350 g の塩化ナトリウム、および350 g の塩化アルミニウムを投入した。その後、180℃まで加熱し、スラリーを熔融させた。熔融状態のスラリーに塩素ガスを注入し、180℃で24時間塩素化反応を行った。反応終了後、熔融物を氷水2000 g中に注ぎ入れ、得られた沈殿物を濾過した。得られたウェット結晶を純水で洗浄した後、80℃で乾燥した。乾燥して得られたものを純水による洗浄、濾過、乾燥という操作を10回繰り返して、塩素化銅フタロシアニン顔料1を得た。この塩素化銅フタロシアニン顔料1の塩素導入数を上記の方法により測定したところ、塩素原子が16個導入されたことを示す $m/z = 1126$ のピーク、塩素原子が15個導入されたことを示す $m/z = 1093$ のピーク、塩素原子が14個導入されたことを示す $m/z = 1059$ のピークが確認された。これらのピーク強度比から塩素導入数を算出したところ、塩素導入数16個のものが87%、塩素導入数15個のものが11%、塩素導入数14個のものが2%であり、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素導入数は、15.85個であった。

10

【 0 0 6 8 】

参考例 2

塩素化反応時間を8時間としたこと以外は、合成例1と同様にして塩素化反応を行い、塩素化銅フタロシアニン顔料2を得た。この塩素化銅フタロシアニン顔料2の塩素導入数を上記の方法により測定したところ、塩素原子が16個導入されたことを示す $m/z = 1126$ のピーク、塩素原子が15個導入されたことを示す $m/z = 1093$ のピーク、塩素原子が14個導入されたことを示す $m/z = 1059$ のピークが確認された。これらのピーク強度比から塩素導入数を算出したところ、塩素導入数16個のものが66%、塩素導入数15個のものが28%、重量比で塩素導入数14個のものが6%であり、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素導入数は、15.60個であった。

20

【 0 0 6 9 】

参考例 3

塩素化反応時間を4時間としたこと以外は、合成例1と同様にして塩素化反応を行い、塩素化銅フタロシアニン顔料3を得た。この塩素化銅フタロシアニン顔料3の塩素導入数を上記の方法により測定したところ、塩素原子が16個導入されたことを示す $m/z = 1126$ のピーク、塩素原子が15個導入されたことを示す $m/z = 1093$ のピーク、塩素原子が14個導入されたことを示す $m/z = 1059$ のピークが確認された。これらのピーク強度比から塩素導入数を算出したところ、塩素導入数16個のものが46%、塩素導入数15個のものが43%、塩素導入数14個のものが11%であり、塩素化銅フタロシアニン1分子あたりの平均塩素導入数は、15.35個であった。

30

【 0 0 7 0 】

参考例 4

PB15:3（クラリアント社製“ホスタパーンプルー”B2G）60 gを攪拌しながら70℃に加熱した発煙硫酸（28% SO_3 ）780 g中に投入した。3時間攪拌した後、氷1500 g上加えた。30分間放置後、生じた懸濁液を濾過し、得られた生成物を300 mlの純水で洗浄した。純水2000 ml中へ前記生成物を投入し、アンモニア水溶液で中和（pHが7以上になるまでアンモニア水溶液を添加）し、濾過を行った。得られたウェット結晶を純水で洗浄した後、80℃で乾燥した。乾燥して得られたものを純水による洗浄、濾過、乾燥という操作を10回繰り返して、69 gの銅フタロシアニン顔料にスルホン酸基が導入された誘導体を得た。次に、この銅フタロシアニン顔料誘導体とイオン交換水を混合した後、スラリーをPMA透析モジュール（東レ（株）製“フィルトライザー”（商品名）B3-20A）を用いて透析を行い、銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1を得た。この透析後の銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1のスルホン酸基導入数を上記の方法により測定したところ、スルホン酸基が1個導入されたことを示す $m/$

40

50

$z = 654$ のピーク、2個導入されたことを示す $m/z = 734$ のピーク、3個導入されたことを示す $m/z = 814$ のピークが観測された。これらのピーク強度比からスルホン酸基導入数を算出したところ、スルホン酸基導入数1個のものが6%、スルホン酸基導入数2個のものが71%、スルホン酸基導入数3個のものが23%であり、銅フタロシアニン顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数は2.1個であった。

【0071】

参考例5

4,4'-ジアミノベンズアニリド 161.3 g、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン 176.7 g、およびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 18.6 gをγ-ブチロラクトン 2667 g、N-メチル-2-ピロリドン 527 gと共に仕込み、3,3'-、4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 439.1 gを添加し、70℃で3時間反応させた後、無水フタル酸 2.2 gを添加し、さらに70℃で2時間反応させ、20重量%のポリアミック酸溶液1を得た。

10

【0072】

参考例6

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.1 gおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 6.2 gをγ-ブチロラクトン 525 g、N-メチル-2-ピロリドン 220 gと共に仕込み、3,3'-、4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 144.1 gを添加し、70℃で3時間反応させた後、無水フタル酸 3.0 gを添加し、さらに70℃で2時間反応させ、25重量%のポリアミック酸溶液2を得た。

20

【0073】

実施例1

(緑色着色剤組成物の作製)

34.5 gの参考例1で得られた塩素銅フタロシアニン顔料1、1.0 gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1、19.5 gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオールイエロー”D0960)、8 gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオールイエロー”D1155)、35 gの参考例5で得られたポリアミック酸溶液1、および90.2 gのγ-ブチロラクトンを混合し、ホモディスパーで攪拌してスラリーを作製した。スラリーを入れたビーカーを循環式ビーズミル分散機(ウイリー・エ・バッコフエン社製“ダイノミル”KDL-A)とチューブでつなぎ、メディアとして直径0.3 mmのジルコニアビーズを使用して、3200 rpm、3時間の分散処理を行い、緑色顔料分散液を得た。

30

【0074】

この緑色顔料分散液59.5 gに、13.5 gのポリアミック酸溶液2、13.3 gのγ-ブチロラクトン、および13.1 gの3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを添加し、さらにbichemie社製界面活性剤“BYK361”を固形分全体の1000 ppmになるよう添加し、緑色着色剤組成物を得た。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で50:50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料:PY138:PY185=56:31:13であった。

(カラーフィルターの作製)

40

透明ガラス基板上に上記緑色着色剤組成物をスピナーを用いて塗布し、その後熱風オーブン中120℃、10分加熱処理することにより、緑色着色膜を得た。続いてこの緑色着色膜上にポジ型フォトレジスト(東京応化(株)製“OFPR-800”)を塗布し、90℃で10分乾燥した。キヤノン(株)製紫外線露光機“PLA-501F”を用い、クロム製のフォトマスクを介して60 mJ/cm²(365 nmの紫外線強度)露光した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの2.25%の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォトレジストの現像、ポリイミド前駆体の着色塗膜のエッチングを同時に行った。エッチング後不要となったフォトレジスト層をメチルセロソルブアセートで剥離した。さらにポリイミド前駆体の着色塗膜を270℃で30分熱処理し、ポリイミドに転換した。以上により緑色画素を有するカラーフィルターを形成させた。なお、緑色着

50

色剤組成物のスピナー回転数を調整して、カラーフィルター硬化後の緑色画素の色度がC光源で $y = 0.650$ になるようにした。

【0075】

実施例2

(カラーフィルターの作製)

実施例1で得られた緑色着色剤組成物を使用し、カラーフィルター硬化後の緑画素の色度がC光源で $y = 0.600$ になるようにスピナー回転数を調整したこと以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを形成させた。

【0076】

実施例3

(カラーフィルターの作製)

実施例1で得られた緑色着色剤組成物を使用し、カラーフィルター硬化後の緑画素の色度がC光源で $y = 0.695$ になるようにスピナー回転数を調整したこと以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを形成させた。

【0077】

比較例1

(緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの作製)

34.5gのPG7(クラリアント社製“ホスタパームグリーン”(商品名)GNX)、1.0gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1、19.5gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオートルイエロー”D0960)、8gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオートルイエロー”D1155)を使用し、実施例1と同様にして、緑色着色剤組成物およびカラーフィルターを作製した。なお、ホスタパームグリーンGNXの塩素導入数を上記の方法により測定したところ、塩素原子が16個導入されたことを示す $m/z = 1126$ のピーク、塩素原子が15個導入されたことを示す $m/z = 1093$ のピーク、塩素原子が14個導入されたことを示す $m/z = 1059$ のピーク、塩素原子が13個導入されたことを示す $m/z = 1027$ のピークが確認された。これらのピーク強度比から塩素導入数を算出したところ、塩素導入数16個のものが25%、塩素導入数15個のものが55%、塩素導入数14個のものが18%、塩素導入数13個のものが2%であり、塩素化銅フタロシアニン顔料1分子あたりの平均塩素導入数は、15.03個であった。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で50:50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料:PY138:PY185=56:31:13であった。

【0078】

比較例2

(緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの作製)

61.1gの参考例1で得られた塩素化銅フタロシアニン顔料1、1.9gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1を使用し、実施例1と同様にして、緑色着色剤組成物、およびカラーフィルターを作製した。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で50:50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料:黄色顔料=100:0であった。この緑色着色剤組成物を使用し、カラーフィルター硬化後の緑画素の色度がC光源で $y = 0.455$ になるようにスピナー回転数を調整したこと以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを形成させた。

【0079】

比較例3

(緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの作製)

34.5gの参考例2で得られた塩素化銅フタロシアニン顔料2、1.0gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1、19.5gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオートルイエロー”D0960)、8gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオートルイエロー”D1155)を使用し、実施例1と同様にして、緑色着色剤組成物、およびカラーフィルターを作製した。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂と

10

20

30

40

50

の混合比は重量比で50 : 50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料 : PY138 : PY185 = 56 : 31 : 13であった。

【0080】

比較例4

(緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの作製)

34.5gの参考例3で得られた塩素化銅フタロシアニン顔料3、1.0gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1、19.5gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D0960)、8gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D1155)を使用し、実施例1と同様にして、緑色着色剤組成物、およびカラーフィルターを作製した。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で50 : 50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料 : PY138 : PY185 = 56 : 31 : 13であった。

10

【0081】

実施例6

(緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの作製)

34.5gの参考例1で得られた塩素化銅フタロシアニン顔料1、1.0gの銅フタロシアニン顔料にスルホン酸基が導入された市販の顔料誘導体(“ソルスパース”12000、アピシア社製)、19.5gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D0960)、8gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D1155)を使用し、実施例1と同様にして、緑色着色剤組成物、およびカラーフィルターを作製した。緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で50 : 50であり、塩素化銅フタロシアニン顔料 : PY138 : PY185 = 56 : 31 : 13であった。

20

【0082】

なお、ソルスパース12000のスルホン酸基導入数を上記の方法により測定したところ、スルホン酸基が1個導入されたことを示す $m/z = 654$ のピーク、2個導入されたことを示す $m/z = 734$ のピーク、3個導入されたことを示す $m/z = 814$ のピークが観測された。これらのピーク強度比からスルホン酸基導入数を算出したところ、スルホン酸基導入数1個のものが26%、スルホン酸基導入数2個のものが65%、スルホン酸基導入数3個のものが9%であり、銅フタロシアニン顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数は1.8個であった。

30

【0083】

実施例7

(アクリルポリマー使用感光性緑色着色剤組成物の作製)

56.4gの参考例1で得られた塩素化銅フタロシアニン顔料1、1.6gの参考例4で得られた銅フタロシアニン顔料誘導体透析物1、31gのPY138(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D0960)、13gのPY185(ビーエーエスエフ社製“パリオトールイエロー”D1155)、90gの味の素ファインテクノ製“アジスパー”PB821のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液(30重量%)、16gのダイセル化学製“サイクロマー”ACA250(45重量%溶液)、および794gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、実施例6と同様にして緑色顔料分散液を得た。

40

得られたアクリルポリマー使用緑色顔料分散液69.8gに、7.9gのサイクロマーACA250(45重量%溶液)、4.2gの日本化薬製多官能モノマー“カヤラッド”DPHA、2.5gのチバ・スペシャルティケミカルズ製光開始剤“イルガキュア”907、0.6gの日本化薬製増感剤“カヤキュア”DETX-S、および14.9gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加後、さらにb i c c h e m i e社製界面活性剤“BYK333”を固形分全体の2000ppmになるよう添加し、感光性緑色着色剤組成物を得た。

感光性緑色着色剤組成物における顔料と樹脂との混合比は重量比で40 : 60であり、塩

50

素化銅フタロシアニン顔料：P Y 1 3 8 : P Y 1 8 5 = 5 6 : 3 1 : 1 3 であった。

【 0 0 8 4 】

(カラーフィルター の 作製)

透明ガラス基板上に得られた感光性緑色着色剤組成物をスピナーにより塗布し、その後熱風オープン中90、10分加熱処理することにより、緑色着色膜を得た。次にネガマスクを介し所定領域を露光し、0.04%水酸化カリウム水溶液に、非イオン界面活性剤として“エマルゲン”A-60(HLB12.8、ポリオキシエチレン誘導体)(花王(株)製)を現像液総量に対して0.1質量%添加したアルカリ現像液で90秒間揺動しながら浸漬を行い現像し、続いて純水洗浄することにより、パターンニング基板を得た。得られたパターンニング基板を熱風オープン中で220で30分保持することにより、

10

。なお、緑色着色剤組成物のスピナー回転数を調整して、カラーフィルター硬化後の緑画素の色度がC光源で $y = 0.650$ になるように行った。

【 0 0 8 5 】

実施例1~7、比較例1~2で得られた緑色着色剤組成物およびカラーフィルターの各種評価結果を表1に示す。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

No.	塩素化銅フタロシアニンの平均塩素導入数 (個)	塩素化銅フタロシアニン 顔料/PY138/ PY185(重量比)	顔料誘導体の平均 スルホン酸基導入数 (個)	ポリイミド	緑着色剤組成物		カラーフィルター特性				
					粘度 (mPa·s)	降伏値 (Pa)	色度(C光源)			膜厚 (μm)	コントラスト比
							x	y	Y		
実施例1	15.85	56/31/13	2.2	ポリイミド	16.2	2×10^{-5}	0.260	0.650	42.1	1.61	2500
実施例2	15.85	56/31/13	2.2	ポリイミド	16.2	2×10^{-5}	0.285	0.600	53.5	0.90	4200
実施例3	15.85	56/31/13	2.2	ポリイミド	16.2	2×10^{-5}	0.218	0.695	26.9	2.30	1300
比較例1	15.03	56/31/13	2.2	ポリイミド	38.2	3×10^{-3}	0.259	0.650	38.7	2.04	600
比較例2	15.85	100/0	2.2	ポリイミド	15.8	1×10^{-5}	0.136	0.455	25.1	2.71	8000
比較例3	15.60	56/31/13	2.2	ポリイミド	16.3	3×10^{-5}	0.260	0.650	41.5	1.64	1800
比較例4	15.35	56/31/13	2.2	ポリイミド	16.5	5×10^{-5}	0.260	0.650	40.9	1.78	1100
実施例6	15.85	56/31/13	1.8	ポリイミド	62.5	9×10^{-3}	0.259	0.650	41.7	1.65	900
実施例7	15.85	56/31/13	2.2	アクリル	17.3	2×10^{-5}	0.260	0.650	41.7	1.84	2000

【表 1】

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/3415 (2006.01) C 0 8 K 5/3415

(56) 参考文献 特開平 0 4 - 1 7 8 4 6 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 5 7 6 7 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 9 2 2 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 5 8 2 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 5 8 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 7 0 3 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 4 5 0 7 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 1 4 4 0 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 1 1 2 9 1 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B 5 / 2 0
G 0 2 B 5 / 2 2
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
G 0 3 F 7 / 0 0 4
C 0 8 K 5 / 3 4 1 5
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0