



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102081305 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201010572501. 9

(22) 申请日 2010. 12. 01

(30) 优先权数据

273423/2009 2009. 12. 01 JP

020280/2010 2010. 02. 01 JP

082931/2010 2010. 03. 31 JP

097454/2010 2010. 04. 21 JP

097517/2010 2010. 04. 21 JP

147488/2010 2010. 06. 29 JP

147489/2010 2010. 06. 29 JP

147490/2010 2010. 06. 29 JP

(73) 专利权人 东洋油墨制造株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 斋藤悠生 吉泽俊启 伊藤理人

尾立嘉岳 北村健一

小久保奈津子 小山美沙绪

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/032 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

G02F 1/1335 (2006. 01)

G03B 11/04 (2006. 01)

H01L 27/146 (2006. 01)

H01L 51/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101634725 A, 2010. 01. 27,

WO 01/22127 A1, 2001. 03. 29,

CN 101395500 A, 2009. 03. 25,

JP 特开 2000-154206 A, 2000. 06. 06,

审查员 何彦东

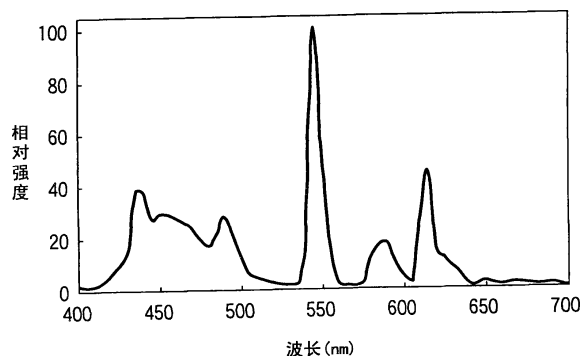
权利要求书3页 说明书144页 附图3页

(54) 发明名称

滤色器用蓝色着色组合物、滤色器及彩色显示器

(57) 摘要

本发明提供了在颜色特性、耐热性、耐光性及耐溶剂性优异的滤色器的制造中使用的蓝色着色组合物、滤色器及彩色显示器。滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂。着色剂含有蓝色颜料和成盐产物,成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。

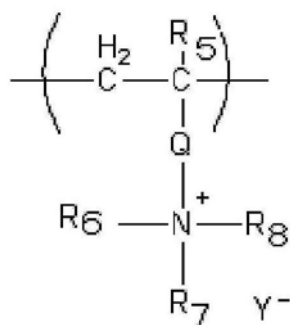


1. 一种滤色器用蓝色着色组合物,其含有粘合剂树脂和着色剂,所述着色剂含有蓝色颜料和成盐产物,所述成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成,

所述具有阳离子性基团的化合物含有侧链具有阳离子性基团的树脂,

所述侧链具有阳离子性基团的树脂为含有下述通式 (2) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂,所述含有下述通式 (2) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂的重均分子量在 1000 至 500000 的范围内,

通式 (2) :



通式 (2) 中, R_5 表示氢原子或者取代或无取代的烷基; $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ 各自独立地表示氢原子、可被取代的烷基、可被取代的链烯基或可被取代的芳基; $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ 中的 2 个可相互键合形成环; Q 表示亚烷基、亚芳基、或 $-\text{COO}-\text{R}_9-$; R_9 表示亚烷基; Y^- 表示无机或有机的阴离子。

2. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述成盐产物为在水溶液中将所述侧链具有阳离子性基团的树脂与所述咕吨系酸性染料混合、将由所述侧链具有阳离子性基团的树脂的对阴离子与所述咕吨系酸性染料的对阳离子形成的盐除去而得到的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述蓝色颜料为酞菁系颜料及 / 或三芳基甲烷系色淀颜料。

4. 根据权利要求 3 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述蓝色颜料含有酞菁系颜料,所述酞菁系颜料为 C. I. 颜料蓝 15 :6。

5. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述咕吨系酸性染料被分类为 C. I. 酸性红。

6. 根据权利要求 5 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述咕吨系酸性染料为选自 C. I. 酸性红 52、C. I. 酸性红 87、C. I. 酸性红 92、C. I. 酸性红 289 及 C. I. 酸性红 388 中的任一个。

7. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述着色剂还含有 C. I. 颜料紫 23。

8. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述着色剂还含有二噁嗪系颜料。

9. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其还含有铜酞菁的胺化合物。

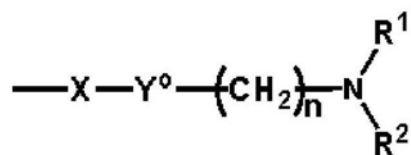
10. 根据权利要求 9 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述铜酞菁的胺化合物具有通式 (4) 所示的结构 :

通式 (4) :

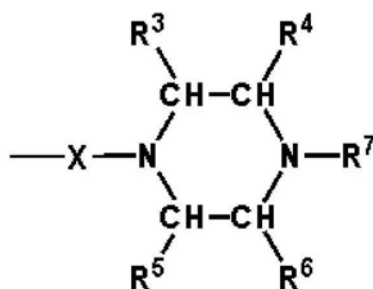
P-Lm

通式 (4) 中, P 为 m 价的铜酞菁颜料残基, m 为 1 ~ 4 的整数, L 为选自通式 (5)、(6) 或 (7) 所示的取代基中的任一个;

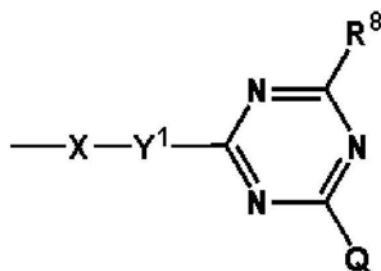
通式 (5):



通式 (6):



通式 (7):



通式 (5) ~ (7) 中,

X 为 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{NHC(=O)CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{---}$ 或直接键合;

Y^0 为 ---NH--- 、 ---O--- 或直接键合;

n 为 1 ~ 10 的整数;

Y^1 为 ---NH--- 、 $\text{---NR}^9\text{---Z---NR}^{10}\text{---}$ 或直接键合;

R^9 及 R^{10} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 36 的烷基、碳原子数为 2 ~ 36 的链烯基、或苯基;

Z 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数为 1 ~ 20 的亚芳基;

R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 2 ~ 30 的链烯基, 或者 R^1 和 R^2 成为一体, 成为进一步含有氮、氧或硫原子的杂环;

R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基或碳原子数为 6 ~ 20 的芳基;

R^7 为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基;

R^8 为通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基;

Q 表示羟基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基。

11. 根据权利要求 9 所述的滤色器用蓝色着色组合物, 其中, 所述咕吨系酸性染料与所述铜酞菁的胺化化合物的质量比在 0.3 ~ 1.5 的范围内。

12. 根据权利要求 9 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述蓝色颜料为铜酞菁颜料。

13. 根据权利要求 9 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,所述咕吨系酸性染料为罗丹明系染料。

14. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,在使所述蓝色颜料的含量为 100 质量份时,所述成盐产物中的有效色素成分的量在 5 ~ 150 质量份的范围内。

15. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其还含有光聚合性化合物及/或光聚合引发剂。

16. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其还含有以丙二醇单甲基醚乙酸酯为主成分的有机溶剂。

17. 根据权利要求 1 所述的滤色器用蓝色着色组合物,其中,按照波长 570nm 下的分光透射率达到 3% 的方式由所述着色组合物形成的涂膜具有如下分光特性:分光透射率达到 50% 的波长在 490 ~ 510nm 的范围内、波长 450nm 下的分光透射率为 85% 以上、波长 540nm 下的分光透射率为 11% 以下。

18. 一种滤色器,其具备绿色滤波器节、红色滤波器节、和由权利要求 1 ~ 17 中任一项所述的蓝色着色组合物形成的蓝色滤波器节。

19. 根据权利要求 18 所述的滤色器,其用于固体摄像元件。

20. 根据权利要求 18 所述的滤色器,其用于有机 EL 显示器。

21. 根据权利要求 20 所述的滤色器,其中,由白色发光有机 EL 元件释放出下述白色光,即发光光谱在波长 400 ~ 700nm 的范围内具有 2 个以上的极大值、波长 430 ~ 485nm 的范围内和波长 580 ~ 620nm 的范围内分别具有发光强度显示极大值的峰波长 λ_1 及 λ_2 、波长 λ_2 的发光强度 I_2 与波长 λ_1 的发光强度 I_1 之比 I_2/I_1 在 0.4 ~ 0.9 的范围内的白色光,在使该白色光入射至所述蓝色滤波器节时,所述蓝色滤波器节所释放的透射光在 CIE 表色系中的色度坐标 (xB, yB) 满足不等式 $x_B \leq 0.160$ 及 $y_B \leq 0.100$ 所示的关系。

22. 根据权利要求 20 所述的滤色器,其中,由白色发光有机 EL 元件释放出下述白色光,即发光光谱在波长 400 ~ 700nm 的范围内具有 2 个以上的极大值、波长 430 ~ 485nm 的范围内和波长 580 ~ 620nm 的范围内分别具有发光强度显示极大值的峰波长 λ_1 及 λ_2 、波长 λ_2 的发光强度 I_2 与波长 λ_1 的发光强度 I_1 之比 I_2/I_1 在 0.4 ~ 0.9 的范围内的白色光,使该白色光入射至所述红色、绿色及蓝色滤波器节中,在 x-y 色度图上标出所述蓝色、绿色及红色滤波器节分别释放的透射光在 CIE 表色系中的色度坐标 (xR, yR)、(xG, yG) 及 (xB, yB),在描绘以所述色度坐标为顶点的三角形时,所述三角形的面积是顶点坐标为 (0.67, 0.33)、(0.21, 0.71) 及 (0.14, 0.08) 的三角形的面积的 85% 以上。

23. 根据权利要求 18 所述的滤色器,其中,所述红色滤波器节含有 C. I. 颜料红 177 和 C. I. 颜料红 179 中的至少 1 个。

24. 根据权利要求 18 所述的滤色器,其中,所述绿色滤波器节含有选自 C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36 和 C. I. 颜料绿 58 中的至少 1 种绿色颜料和选自 C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 150 和 C. I. 颜料黄 185 中的至少 1 种黄色颜料。

25. 一种彩色显示器,其具备权利要求 18 所述的滤色器和含有白色发光有机 EL 元件作为光源的发光装置。

滤色器用蓝色着色组合物、滤色器及彩色显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及可在彩色显示器及彩色摄像元件等的滤色器的制造中使用的蓝色着色组合物、具备由该蓝色着色组合物形成的滤波器节的滤色器及含有该滤色器的彩色显示器。另外,该蓝色着色组合物不仅可用于蓝色滤波器节的制作,还可用于青色滤波器节的制作。

背景技术

[0002] 液晶显示器例如具有在一对偏振片之间夹有液晶层的构造。在这种液晶显示器中,利用液晶分子的取向来改变从一侧偏振片透过的偏振光的状态,由此控制从另一侧偏振片透过的光的量。

[0003] 液晶显示器的显示模式有 VA(Vertically Aligned, 垂直排列) 模式、IPS(In-Plane Switching, 面内转换) 模式、OCB(Optically Compensated Bend, 光学补偿弯曲) 模式及 TN(Twisted Nematic, 扭曲向列) 模式。其中, TN 模式成为主流。

[0004] 这些液晶显示器通过在偏振片之间设置滤色器,能够进行彩色图像的显示。彩色液晶显示器近年来逐渐在电视机及个人计算机的监视器等各种设备中应用。因而,对于滤色器,要求高对比度化及高光亮度化,对宽的色彩再现区域及高可靠性的要求也不断增高。

[0005] 另外,滤色器具有在玻璃等透明基板上配置色相不同的 2 种以上滤波器节而得到的构造。各滤波器节的宽度为数微米至数百微米,很微细。对于滤波器节,可以是条形排列及三角形排列等各种形状及配置。无论是何种情况,这些滤波器节均按各色相以规定的排列整齐地进行配置。

[0006] 另外,在利用了 C-MOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor, 互补金属氧化物半导体) 或 CCD(Charge Coupled Device, 电荷耦合器件) 的彩色摄像装置中,一般在摄像元件的受光面上配置滤色器,该滤色器是通过配设加法混合的三原色、即蓝(B)、绿(G)及红(R)色的滤波器节、或者作为它们的互补色的黄(Y)、品红(M)及青(C)色的滤波器节而成的。近年来,对于彩色摄像装置所用的滤色器,对高透射率、即高光亮度及宽的色彩再现区域等颜色特性的要求也不断提高。

[0007] 在滤色器的制造方法中,例如有利用成盐发色(也称加酸显色)的染色法及如染料分散法那样使用染料作为着色剂的方法、使用颜料作为着色剂的颜料分散法、印刷法及电沉积法。

[0008] 在颜料分散法中,使用彩色抗蚀剂,其是在透明树脂中分散作为着色剂的颜料粒子,并向其中混合感光剂及添加剂等而得到的。然后,利用旋涂机等涂布装置将该彩色抗蚀剂涂布在基板上,接着使用对准曝光器(Aligner)或步进曝光器(Stepper)对该涂膜借助掩模进行选择曝光。将该曝光后的涂膜依次供至碱显影和热固化处理,从而获得滤波器节图案。按每个颜色地重复以上操作,从而完成滤色器。

[0009] 一直以来,在蓝色滤波器节及青色滤波器节中多数使用耐受性及色调优异的酞菁颜料。酞菁颜料具有 α 型、 β 型、 δ 型及 ϵ 型等不同的晶型,由于任何一种均具有彩度及

着色力高的优异性质,因此适于作为滤色器用的着色剂。

[0010] 作为酞菁颜料,已知具有铜、锌、镍、钴及铝等各种中心金属。其中,铜酞菁颜料由于彩度最高,因此被广泛利用。除此之外,无金属酞菁颜料、锌酞菁颜料、铝酞菁颜料及钴酞菁颜料等异种金属酞菁颜料也被实用化。

[0011] 在使用冷阴极管型背光的现有液晶显示器中,例如在蓝色滤波器节或青色滤波器节中通过使用铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料的组合,可以实现高光亮度和宽的色彩显示区域。但是,如上所述,滤色器要求进一步的高光亮度化及宽的色彩再现区域。

[0012] 日本特开平 6-75375 号中为了解决上述课题记载了不是将颜料、而是将染料作为着色剂溶解于树脂等中的技术。另外,日本特开平 8-327811 号中记载了含有酞菁系染料和咕吨系染料的滤色器用油墨。而且日本特开平 11-223720 号中记载了在滤色器的蓝色滤波器节中并用三苯基甲烷系染料和咕吨系染料。但是,染料与颜料相比,具有耐热性、耐光性及耐溶剂性差的问题。

[0013] 日本特开平 6-51115 号及日本特开平 6-194828 号中记载了使用铜酞菁系酸性染料等酸性染料的胺盐或酸性染料的磺胺化合物作为滤色器用的着色剂。但是,这里所公开的成盐产物的溶剂溶解性很差,并且不具有充分的耐热性及耐光性。

发明内容

[0014] 本发明的目的在于提供颜色特性、耐热性、耐光性及耐溶剂性优异的滤色器、含有这种滤色器的彩色显示器,以及在上述滤色器的制造中所使用的蓝色着色组合物。

[0015] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现通过使用咕吨系酸性染料与具有阳离子性基团的化合物进行成盐而成的产物作为着色组合物的着色剂,可获得高光亮度和宽的色彩再现区域,并且耐热性、耐光性及耐溶剂性也可获得优异的性能。并且,基于该发现完成了以下第 1 ~ 第 3 方面所涉及的发明。

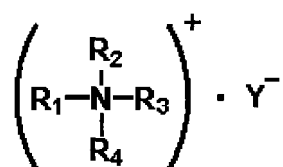
[0016] 即,本发明的第 1 方面涉及一种滤色器用蓝色着色组合物,其含有粘合剂树脂和着色剂,上述着色剂含有蓝色颜料和成盐产物,上述成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。

[0017] 上述具有阳离子性基团的化合物可含有选自季铵化合物、胺及侧链具有阳离子性基团的树脂中的至少 1 个。

[0018] 上述具有阳离子性基团的化合物可含有下述通式 (1) 所示的季铵化合物。

[0019] 通式 (1) :

[0020]



[0021] [通式 (1) 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 各自独立地表示烷基或苄基。 Y^- 表示无机或有机的阴离子。]

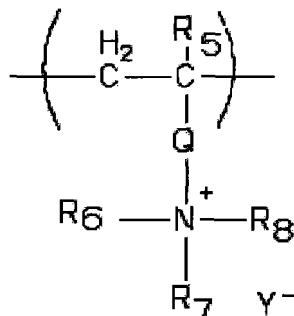
[0022] 通式 (1) 所示的上述季铵化合物的阳离子的分子量可为 190 ~ 900 的范围内。

[0023] 通式 (1) 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 可以各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苄基、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 中的 2 个以上可以是碳原子数为 5 ~ 20 的基团。

[0024] 上述具有阳离子性基团的化合物可以包含上述侧链具有阳离子性基团的树脂,上述侧链具有阳离子性基团的树脂可以是含有下述通式(2)所示的结构单元的丙烯酸系树脂。

[0025] 通式(2):

[0026]



[0027] [通式(2)中, R_5 表示氢原子或者取代或无取代的烷基。 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ 各自独立地表示氢原子、可被取代的烷基、可被取代的链烯基或可被取代的芳基, $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ 中的 2 个还可相互键合形成环。 Q 表示亚烷基、亚芳基、 $-\text{CONH}-\text{R}_9-$ 或 $-\text{COO}-\text{R}_9-$, R_9 表示亚烷基。 Y^- 表示无机或有机的阴离子。]

[0028] 上述具有阳离子性基团的化合物包含胺,上述胺可以是选自伯胺、仲胺及叔胺中的至少 1 个。

[0029] 上述胺的分子量可以是 129 ~ 591 的范围内。

[0030] 上述胺还可以是下述通式(3)所示的化合物。

[0031] 通式(3):

[0032] $\text{R}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{12}\text{N}$

[0033] [通式(3)中, $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ 中,2 个各自独立地表示碳原子数为 8 ~ 22 个的烷基或苄基,且 1 个表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 22 个的烷基或苄基。]

[0034] 上述成盐产物可以是如下所述获得的化合物:在水溶液中混合上述侧链具有阳离子性基团的树脂和上述咕吨系酸性染料,将由上述侧链具有阳离子性基团的树脂的对阴离子与上述咕吨系酸性染料的对阳离子所形成的盐除去而获得的化合物。

[0035] 上述蓝色颜料可以是酞菁系颜料及 / 或三芳基甲烷系色淀颜料。

[0036] 上述蓝色颜料包含酞菁系颜料,上述酞菁系颜料可以是 C. I. 颜料蓝 15:6。

[0037] 上述咕吨系酸性染料可以是分类为 C. I. 酸性红的染料。

[0038] 上述咕吨系酸性染料可以是选自 C. I. 酸性红 52、C. I. 酸性红 87、C. I. 酸性红 92、C. I. 酸性红 289 及 C. I. 酸性红 388 中的任一个。

[0039] 上述着色剂还可进一步含有 C. I. 颜料紫 23。

[0040] 上述着色剂还可进一步含有二噁嗪系颜料。

[0041] 还可进一步含有铜酞菁的胺化合物。

[0042] 上述铜酞菁的胺化合物可以具有通式(4)所示的结构。

[0043] 通式(4):

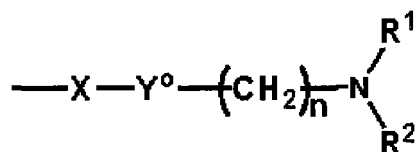
[0044] P-Lm

[0045] [通式(4)中, P 为 m 价的铜酞菁颜料残基、 m 为 1 ~ 4 的整数、 L 为选自通式(5) ~

(7) 所示的取代基中的任一个。]

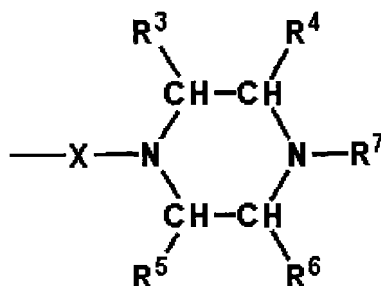
[0046] 通式 (5) :

[0047]



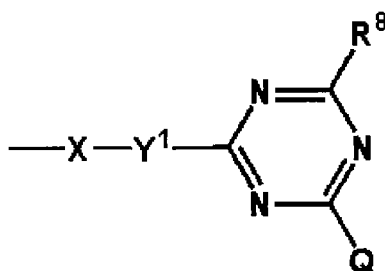
[0048] 通式 (6) :

[0049]



[0050] 通式 (7) :

[0051]



[0052] [通式 (5) ~ (7) 中,

[0053] X 为 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{NHC(=O)CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_2\text{---}$ 或直接键合 ;

[0054] Y^0 为 ---NH--- 、 ---O--- 或直接键合 ;

[0055] n 为 1 ~ 10 的整数 ;

[0056] Y^1 为 ---NH--- 、 $\text{---NR}^9\text{---Z---NR}^{10}\text{---}$ 或直接键合 ;

[0057] R^9 及 R^{10} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 36 的烷基、碳原子数为 2 ~ 36 的链烯基、或苯基 ;

[0058] Z 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数为 1 ~ 20 的亚芳基 ;

[0059] R^1 及 R^2 各自独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 2 ~ 30 的链烯基, 或者 R^1 和 R^2 成为一体, 成为进一步含有氮、氧或硫原子的杂环 ;

[0060] R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基或碳原子数为 6 ~ 20 的亚芳基 ;

[0061] R^7 为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基 ;

[0062] R^8 为通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基 ;

[0063] Q 表示羟基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基。]

[0064] 上述咕吨系染料与上述铜酞菁的胺化合物的质量比可以在 0.3 ~ 1.5 的范围内。

- [0065] 上述蓝色颜料可以是铜酞菁颜料。
- [0066] 上述咕吨系染料可以是罗丹明系染料。
- [0067] 当使上述蓝色颜料的含量为 100 质量份时,上述成盐产物 (A) 中的有效色素成分的量可以在 5 ~ 150 质量份的范围内。
- [0068] 滤色器用蓝色着色组合物还可含有光聚合性化合物及 / 或光聚合引发剂。
- [0069] 滤色器用蓝色着色组合物还可含有以丙二醇单甲基醚乙酸酯为主成分的有机溶剂。
- [0070] 按照波长 570nm 下的分光透射率达到 3% 的方式由上述着色组合物形成的涂膜还可具有以下分光特性:分光透射率达到 50% 的波长处于 490 ~ 510nm 的范围内、波长 450nm 下的分光透射率为 85% 以上、波长 540nm 下的分光透射率为 11% 以下。
- [0071] 本发明的第 2 方面涉及一种滤色器,其具备绿色滤波器节、红色滤波器节、由第 1 方面所涉及的蓝色着色组合物形成的蓝色滤波器节。
- [0072] 滤色器可以用于固体摄像元件。
- [0073] 滤色器可以用于有机 EL 显示器。
- [0074] 由白色发光有机 EL 元件释放出下述白色光,即发光光谱在波长 400 ~ 700nm 的范围内具有 2 个以上的极大值,波长 430 ~ 485nm 的范围内和波长 580 ~ 620nm 的范围内分别具有发光强度显示极大值的峰波长 λ_1 及 λ_2 ,波长 λ_2 的发光强度 I_2 与波长 λ_1 的发光强度 I_1 之比 I_2/I_1 为 0.4 ~ 0.9 的范围内,在使该白色光入射至上述蓝色滤波器节时,上述蓝色滤波器节所释放的透射光的 CIE 表色系的色度坐标 (xB, yB) 可满足不等式 $xB \leq 0.160$ 及 $yB \leq 0.100$ 所示的关系。
- [0075] 由白色发光有机 EL 元件释放出下述白色光,即发光光谱在波长 400 ~ 700nm 的范围内具有 2 个以上的极大值,波长 430 ~ 485nm 的范围内和波长 580 ~ 620nm 的范围内分别具有发光强度显示极大值的峰波长 λ_1 及 λ_2 ,波长 λ_2 的发光强度 I_2 与波长 λ_1 的发光强度 I_1 之比 I_2/I_1 为 0.4 ~ 0.9 的范围内,使该白色光入射至上述红色、绿色及蓝色滤波器节中,在 x-y 色度图上标出上述蓝色、绿色及红色滤波器节分别释放的透射光在 CIE 表色系中的色度坐标 (xR, yR)、(xG, yG) 及 (xB, yB),在描绘以上述坐标为顶点的三角形时,上述三角形的面积可以是顶点坐标为 (0.67, 0.33)、(0.21, 0.71) 及 (0.14, 0.08) 的三角形的面积的 85% 以上。
- [0076] 上述红色滤波器节可含有 C. I. 颜料红 177 和 C. I. 颜料红 179 中的至少一个。
- [0077] 上述绿色滤波器节可含有选自 C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36 和 C. I. 颜料绿 58 中的至少 1 种绿色颜料和选自 C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 150 和 C. I. 颜料黄 185 中的至少 1 种黄色颜料。
- [0078] 本发明的第 3 方面涉及一种彩色显示器,其具备第 2 方面所涉及的滤色器和含有白色发光有机 EL 元件作为光源的发光装置。

附图说明

- [0079] [图 1] 某背光的发光光谱图。
- [0080] [图 2] 某有机 EL 元件的发光光谱图。
- [0081] [图 3] 其他有机 EL 元件的发光光谱图。

具体实施方式

[0082] 以下说明本发明的实施方式。

[0083] 另外,这里“(甲基)丙烯酰基”、“(甲基)丙烯基”、“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酸酯”及“(甲基)丙烯酰胺”只要无特殊说明,分别表示“丙烯酰基及/或甲基丙烯酰基”、“丙烯基及/或甲基丙烯基”、“丙烯酸及/或甲基丙烯酸”、“丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯”、及“丙烯酰胺及/或甲基丙烯酰胺”。另外,“C. I.”表示颜料索引号(C. I.)。

[0084] ○第1方式

[0085] 首先对第1方式进行说明。

[0086] 第1方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂。着色剂含有蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料与具有阳离子性基团的化合物形成。本方式中,作为具有阳离子性基团的化合物,使用季铵化合物。

[0087] 将第1方式所涉及的蓝色着色组合物用于滤色器的制造时,能够实现高光亮度和宽的色彩再现区域,另外,对于耐热性、耐光性及耐溶剂性也可实现优异的性能。

[0088] 另外,现有的组合铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料等而得到的滤色器用蓝色着色组合物的透射光谱的峰位置位于450nm附近,在450nm以下的短波长侧,透射率急剧降低。

[0089] 相对于此,使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物时,与使用铜酞菁蓝颜料与二噁嗪系颜料的组合时相比,在450nm以下的短波长侧实现了高透射率。而且,冷阴极管等多数背光的发光光谱例如在425~440nm的波长范围内或其附近具有峰波长。因此,由本方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物获得的滤波器节可实现高光亮度。

[0090] <着色剂>

[0091] 本方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物的着色剂含有由咕吨系酸性染料与季铵化合物所形成的成盐产物(A)及蓝色颜料。

[0092] 通过并用成盐产物(A)和蓝色颜料,如上所述,在425~440nm的波长范围内或其附近可实现高透射率。因此,与组合了铜酞菁颜料和二噁嗪颜料的现有滤波器节相比,可实现高光亮度和宽的色彩再现性。而且,通过咕吨系酸性染料与季铵化合物的成盐,还可实现高耐热性、耐光性及耐溶剂性。

[0093] (由咕吨系酸性染料与季铵化合物形成的成盐产物(A))

[0094] 首先说明成盐产物(A)。由咕吨系酸性染料与季铵化合物形成的成盐产物(A)中使用的咕吨系酸性染料呈现红色~紫色,具有染料的形态。

[0095] 呈现红色~紫色的咕吨系酸性染料属于C. I. 酸性红及C. I. 酸性紫等酸性染料或C. I. 直接红及C. I. 直接紫等直接染料。这里,直接染料由于具有磺酸基,因此在本方式中作为酸性染料的一个形态。

[0096] 成盐产物(A)属于由咕吨系酸性染料(也包括直接染料)与作为产生抗衡离子的抗衡成分的季铵化合物成盐、并根据需要将其改性而得到的成盐染料。

[0097] [咕吨系酸性染料]

[0098] 对咕吨系染料的酸性染料进行说明。作为咕吨系染料的酸性染料,优选使用C. I. 酸性红51(赤藓红(食用红色3号))、C. I. 酸性红52(酸性罗丹明)、C. I. 酸性红87(曙红G(食用红色103号))、C. I. 酸性红92(酸性荧光桃红PB(食用红色104号))、

C. I. 酸性红 289、C. I. 酸性红 388、玫瑰红 B(食用红色 5 号)、酸性罗丹明 G、C. I. 酸性紫 9、C. I. 酸性紫 9、C. I. 酸性紫 30。

[0099] 其中,优选使用 C. I. 酸性红 52、C. I. 酸性红 87、C. I. 酸性红 92、C. I. 酸性红 289、C. I. 酸性红 388。

[0100] 咕吨系酸性染料优选对于波长为 650nm 的光,透射率为 90%以上;对于波长为 600nm 的光,透射率为 75%以上;对于波长为 550nm 的光,透射率为 5%以下;对于波长为 400nm 的光,透射率为 70%以上。更优选对于波长为 650nm 的光,透射率为 95%以上;对于波长为 600nm 的光,透射率为 80%以上;对于波长为 550nm 的光,透射率为 10%以下;对于波长为 400nm 的光,透射率为 75%以上。

[0101] 另外,作为咕吨系酸性染料,在发色性优异的方面优选使用罗丹明系酸性染料。

[0102] [季铵化合物]

[0103] 接着,对季铵化合物进行说明。由于季铵化合物具有氨基,因此使用其离子作为酸性染料的抗衡离子。

[0104] 优选的季铵化合物呈无色或白色。

[0105] 这里,无色或白色是指所谓透明的状态,定义为在可见光区域的 400~700nm 的总波长区域中透射率为 95%以上、优选为 98%以上的状态。即,季铵化合物必须不阻碍染料成分的发色、不会引起其颜色改变。

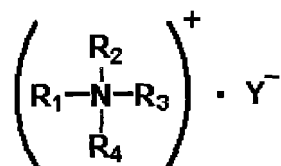
[0106] 作为季铵化合物的阳离子成分的抗衡离子的分子量优选为 190~900 的范围内。这里,阳离子部分是指相当于下述通式(1)中的 $(NR_1R_2R_3R_4)^+$ 的部分。使用分子量小于 190 的阳离子部分时,难以实现高耐光性及耐热性、在溶剂中的溶解性也很低。另外,分子量大于 900 时,分子中的发色成分的比例会降低、发色性降低、光亮度也降低。更优选抗衡部分的分子量为 240~850 的范围内。特别优选抗衡部分的分子量为 350~800 的范围内。

[0107] 这里,分子量以结构式为基础进行计算,使 C 的原子量为 12、H 的原子量为 1、N 的原子量为 14。

[0108] 作为季铵化合物,使用以下通式(1)所示的化合物。

[0109] 通式(1):

[0110]



[0111] (通式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 各自独立地表示碳原子数为 1~20 的烷基或苄基, $R^1 \sim R^4$ 中的 2 个以上是碳原子数为 5~20 的基团。Y 表示无机或有机的阴离子。)

[0112] 通过使 $R^1 \sim R^4$ 的 2 个以上的碳原子数为 5~20,相对于溶剂的溶解性变得良好。当碳原子数小于 5 的烷基达到 3 个以上时,相对于溶剂的溶解性变差、易产生涂膜异物。此外,存在碳原子数超过 20 的烷基时,成盐产物(A)的发色性受损。

[0113] 具体地说,作为季铵化合物例如可举出四甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 74)、四乙基氯化铵(阳离子部分的分子量为 122)、单硬脂基三甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 312)、二硬脂基二甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 550)、三硬脂基单甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 788)、十六烷基三甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为

284)、三辛基甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 368)、二辛基二甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 270)、单月桂基三甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 228)、二月桂基二甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 382)、三月桂基甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为 536)、三戊基苄基氯化铵(阳离子部分的分子量为 318)、三己基苄基氯化铵(阳离子部分的分子量为 360)、三辛基苄基氯化铵(阳离子部分的分子量为 444)、三月桂基苄基氯化铵(阳离子部分的分子量为 612)、苄基二甲基硬脂基氯化铵(阳离子部分的分子量为 388)及苄基二甲基辛基氯化铵(阳离子部分的分子量为 248)或二烷基(烷基为 C14~C18)二甲基氯化铵(固化牛油)(阳离子部分的分子量为 438~550)。

[0114] 构成阴离子的 Y⁻的成分可以是无机阴离子及有机阴离子中的任一种,优选为卤素,通常为氯。

[0115] 作为市售的季铵化合物例如可举出花王公司制的 Kohtamin 24P、Kohtamin 86P conc、Kohtamin 60W、Kohtamin 86W、Kohtamin D86P、SANISOL C 及 SANISOL B-50 以及 Lion 公司制的 Arquad 210-80E、2C-75、2HT-75、2HT FLAKE、20-75I、2HP-75 及 2HP FLAKE,其中优选 KohtaminD86P(二硬脂基二甲基氯化铵)及 Arquad 2HT-75(二烷基(烷基为 C14~C18)二甲基氯化铵)。

[0116] [成盐化处理]

[0117] 咕吨系酸性染料与季铵化合物的成盐产物可以利用目前已知的方法合成。日本特开平 11-72969 号等公开了具体的方法。

[0118] 举出一例,可以将咕吨系酸性染料溶解于水中后,添加季铵化合物,一边搅拌一边进行成盐化处理。这里,咕吨系酸性染料的磺酸基(-SO₃H)与季铵化合物的铵基(NH₄⁺)发生键合,获得成盐产物。在成盐化时,作为溶剂,可使用甲醇或乙醇来代替水。

[0119] 成盐产物(A)的量相对于蓝色颜料 100 质量份优选为 1~80 质量份的范围内、更优选为 5~60 质量份的范围内。成盐产物(A)的量少于 1 质量份时,能再现的色度区域变得狭窄;超过 80 质量份时,有时无法获得所希望的色相。

[0120] 特别是 C. I. 酸性红 289 与阳离子部分的分子量为 350~800 的范围内的季铵化合物的成盐产物(A),其溶剂溶解性优异,与蓝色颜料并用时,实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。另外,成盐产物(A)通过与蓝色颜料并用而实现良好的性能是由于成盐产物(A)一边溶解或分散于溶剂中一边吸附在蓝色颜料上。

[0121] (蓝色颜料)

[0122] 作为蓝色颜料,可以使用酞菁系颜料及/或三芳基甲烷系色淀颜料等。作为酞菁系颜料,优选使用铜酞菁蓝颜料。

[0123] 作为铜酞菁蓝颜料,可举出 C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:1、C. I. 颜料蓝 15:2、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:4 及 C. I. 颜料蓝 15:6 等颜料,其中优选具有 ε 型或 α 型构造的铜酞菁蓝颜料。这种优选的颜料具体地为 C. I. 颜料蓝 15:6 及 C. I. 颜料蓝 15:1。

[0124] 作为三芳基甲烷系色淀颜料,可举出 C. I. 颜料蓝 1、C. I. 颜料蓝 1:2、C. I. 颜料蓝 1:3、C. I. 颜料蓝 2、C. I. 颜料蓝 2:1、C. I. 颜料蓝 2:2、C. I. 颜料蓝 3、C. I. 颜料蓝 8、C. I. 颜料蓝 9、C. I. 颜料蓝 10、C. I. 颜料蓝 10:1、C. I. 颜料蓝 11、C. I. 颜料蓝 12、C. I. 颜料蓝 18、C. I. 颜料蓝 19、C. I. 颜料蓝 24、C. I. 颜料蓝 24:1、C. I. 颜料蓝 53、C. I. 颜料蓝 56、C. I. 颜料蓝 56:1、C. I. 颜料蓝 57、C. I. 颜料蓝 58、C. I. 颜料蓝 59、及 C. I. 颜料蓝 61、

C. I. 颜料蓝 62 等。

[0125] 优选使用 C. I. 颜料蓝 15:6。

[0126] [颜料的微细化]

[0127] 本方式的蓝色着色组合物中所用的蓝色颜料及任意使用的其他颜料可以进行盐磨处理而实施微细化。从在着色剂载体中的分散良好的方面考虑,颜料的一次粒径优选为 20nm 以上。另外,从可形成对比度高的滤波器节的方面考虑,颜料的一次粒径优选为 100nm 以下。特别优选的范围为 25 ~ 85nm。

[0128] 另外,颜料的一次粒径由颜料的利用 TEM(透射型电子显微镜)得到的电子显微镜照片求得。具体地说,首先由 TEM 图像中选择 1 个作为整体可见的一次粒子的颜料粒子。接着,将该颜料粒子图像的轮廓上的 2 点相连,从相连获得的线段中选择长度最长者。将该线段作为第 1 线段。接着,从连接该颜料粒子图像的轮廓上 2 点的线段中选择与第 1 线段在其中间相垂直的线段。将该线段作为第 2 线段。使第 1 线段的长度 L_1 与第 2 线段的长度 L_2 的平均值作为平均长度 L_{av} 求得,进而求出一边的长度与平均长度 L_{av} 相等的立方体的体积 V 。对 100 个以上的颜料粒子进行上述测定及计算,将体积 V 的平均值作为平均体积 V_{av} 求得。将具有该平均体积 V_{av} 的立方体的一边长度作为颜料粒子的平均一次粒径。

[0129] 盐磨处理是指使用捏合机、二辊磨、三辊磨、球磨机、磨碎机及砂磨机等混炼机对颜料和水溶性无机盐和水溶性有机溶剂的混合物一边进行加热一边进行机械混炼后,通过水洗将水溶性无机盐和水溶性有机溶剂除去的处理。水溶性无机盐作为粉碎助剂发挥作用。在盐磨时,利用无机盐的高硬度将颜料粉碎。通过优化对颜料进行盐磨处理时的条件,可获得一次粒径非常小、且其分布范围狭窄、具有尖锐粒度分布的颜料。

[0130] 作为水溶性无机盐,可使用氯化钠、氯化钡、氯化钾及硫酸钠等。从价格方面出发,优选使用氯化钠(食盐)。从处理效率和生产效率两方面出发,在使颜料的总质量为 100 质量份时,水溶性无机盐优选以 50 ~ 2000 质量份的量使用,更优选以 300 ~ 1000 质量份的量使用。

[0131] 水溶性有机溶剂具有湿润颜料及水溶性无机盐的作用,只要是能够溶解(混和)于水中、实质上不溶解所用的无机盐的物质,则无特别限定。但是,由于盐磨时温度会上升、溶剂成为易于蒸发的状态,因此从安全性方面出发,优选沸点为 120℃ 以上的高沸点溶剂。例如使用 2-甲氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二甘醇、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、三甘醇、三甘醇单甲基醚、液状的聚乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚或液状的聚丙二醇。水溶性有机溶剂在使颜料的总质量为 100 质量份时优选以 5 ~ 1000 质量份的量使用、更优选以 50 ~ 500 质量份的量使用。

[0132] 对颜料进行盐磨处理时,还可添加树脂。该树脂的种类并无特别限定,例如可使用天然树脂、改性天然树脂、合成树脂或用天然树脂进行了改性的合成树脂。该树脂优选在室温下为固体、为水不溶性,更优选可部分溶解于上述有机溶剂。树脂的使用量在使颜料的总质量为 100 质量份时,优选为 5 ~ 200 质量份的范围内。

[0133] (其它着色剂)

[0134] 本方式的蓝色着色组合物中,只要不影响获得效果,则可添加其它的有机颜料。

[0135] 作为该有机颜料,例如优选使用二噁嗪系颜料、蒽醌系颜料、偶氮系颜料或喹吖啶

酮系颜料。其中优选使用二噁嗪系颜料。作为二噁嗪系颜料,优选使用 C. I. 颜料紫 23。使用二噁嗪系颜料时,可获得耐热性、耐光性及耐溶剂性更为优异、稳定的高品质的蓝色着色组合物。

[0136] 该有机颜料如上所述,还优选利用盐磨等方法进行微细化后使用。

[0137] < 树脂 >

[0138] 树脂是使着色剂、特别是成盐产物分散的物质、或者是使成盐产物染色或渗透的物质。作为树脂可举出热塑性树脂及热固化性树脂等。

[0139] 树脂优选在可见光区域的 400 ~ 700nm 的总波长区域下分光透射率为 80% 以上、更优选为 95% 以上。以碱显影型着色抗蚀材料的形态使用蓝色着色组合物时,优选使用使含酸性基团的烯键式不饱和单体共聚而成的碱可溶性乙烯基系树脂。另外,为了进一步提高光感度,还可使用具有烯键的活性能量射线固化性树脂。

[0140] 特别是在滤色器用碱显影型抗蚀剂中使用侧链具有烯键的活性能量射线固化性树脂时,在对其进行涂布而成的涂膜中不会产生异物,并且抗蚀剂中的成盐产物 (A) 的稳定性有所改善,从而优选。使用侧链没有烯键的直链状树脂时,在树脂和染料混存的溶液中,染料难以被树脂捕获、易于发生染料的凝集及析出。使用侧链具有烯键的活性能量射线固化性树脂时,在树脂和染料混存的溶液中,染料易于被树脂捕获、因而难以发生染料的凝集及析出。此外,当利用活性能量射线对涂膜进行曝光时,树脂发生 3 维交联,染料分子的位置被固定。因而,即便是在之后的显影工序中溶剂被除去,也难以发生染料的凝集及析出。

[0141] 为了使着色剂 (B) 良好地分散,树脂的重均分子量 (Mw) 优选为 10000 ~ 100000 的范围内、更优选为 10000 ~ 80000 的范围内。另外,数均分子量 (Mn) 优选为 5000 ~ 50000 的范围内、优选重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 之比 Mw/Mn 为 10 以下。

[0142] 使用蓝色着色组合物作为滤色器用感光性着色组合物时,从颜料及成盐产物的分散性或溶解性以及显影性及耐热性的观点出发,重要的是作为着色剂吸附基团及显影时的碱可溶性基团起作用的羧基、与作为着色剂载体及对溶剂的亲水性基团起作用的脂肪族基团及芳香族基团的平衡。优选使用酸值为 20 ~ 300mgKOH/g 的树脂。酸值小于 20mgKOH/g 的树脂相对于显影液的溶解性差、难以形成微细图案。酸值超过 300mgKOH/g 时,通过显影有时会将曝光部及未曝光部两者均除去。

[0143] 树脂在使着色剂的总质量为 100 质量份时,从实现优异的成膜性及各种耐受性的观点出发,优选以 30 质量份以上的量使用;从实现高着色剂浓度及良好的颜色特性的观点出发,优选以 500 质量份以下的量使用。

[0144] (热塑性树脂)

[0145] 作为热塑性树脂,例如可举出丙烯酸树脂、丁缩醛树脂、苯乙烯 - 马来酸共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、氯乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚氨酯系树脂、聚酯树脂、乙烯基系树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、橡胶系树脂、环化橡胶系树脂、纤维素类、聚乙烯 (HDPE、LDPE)、聚丁二烯、及聚酰亚胺树脂等。

[0146] 作为将含酸性基团的烯键式不饱和单体共聚而成的乙烯基系碱可溶性树脂,例如可举出具有羧基及磺基等酸性基团的树脂。作为碱可溶性树脂,具体地可举出具有酸性基团的丙烯酸树脂、 α -烯烃 - 马来酸 (酐) 共聚物、苯乙烯 - 苯乙烯磺酸共聚物、乙烯 - (甲

基)丙烯酸共聚物或异丁烯-马来酸(酐)共聚物等。其中,选自具有酸性基团的丙烯酸树脂及苯乙烯-苯乙烯磺酸共聚物中的至少1种树脂、特别是具有酸性基团的丙烯酸树脂由于耐热性及透明性高,因而优选使用。

[0147] 作为具有烯键的活性能量射线固化性树脂,例如可举出利用以下所示的方法(a)或(b)导入有烯键的树脂。

[0148] [方法(a)]

[0149] 方法(a)中,例如首先通过使具有环氧基和烯键的单体与其它1种以上的单体共聚,获得侧链具有环氧基的共聚物。接着,使侧链的环氧基与具有烯键和羧基的不饱和一元酸的羧基加成反应,进而使酸酐与所产生的羟基反应。如此获得导入了烯键和羧基的树脂。

[0150] 作为具有环氧基和乙烯基的单体,例如可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-环氧丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基丁酯、及(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己酯。它们可单独使用,也可并用2种以上。从后续工序的与不饱和一元酸的反应性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0151] 作为不饱和一元酸,例如可举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、邻、间或对乙烯基苯甲酸、及(甲基)丙烯酸的 α 位氢原子被卤代烷基、烷氧基、卤原子、硝基或氰基取代而成的取代体等单羧酸等。它们可单独使用,也可并用2种以上。

[0152] 作为酸酐,例如可举出四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐及马来酸酐等。它们可单独使用,也可并用2种以上。

[0153] 也可使用具有3个以上羧基的酸的酸酐、例如偏苯三酸酐等三羧酸酐或均苯四酸二酐等四羧酸二酐来代替具有2个羧基的酸的酸酐或者与具有2个羧基的酸的酸酐并用。此时,在羟基与酸酐反应后残留的酸酐基可水解。

[0154] 作为酸酐,可使用四氢邻苯二甲酸酐及马来酸酐等具有烯键的酸酐。这样可进一步增加烯键。

[0155] 另外,作为类似于方法(a)的方法,例如有以下方法。首先使具有羧基和烯键的单体与其他1种以上的单体共聚,获得侧链具有羧基的共聚物。接着,在侧链的羧基的一部分上加成反应具有烯键和环氧基的单体。如此获得导入有烯键和羧基的树脂。

[0156] [方法(b)]

[0157] 方法(b)中,例如首先使具有羟基和烯键的单体与具有羧基和烯键的不饱和一元酸或其他单体共聚,获得侧链具有羟基的共聚物。接着,使具有异氰酸酯基和烯键的单体的异氰酸酯基与侧链的羟基反应。如此,获得导入有烯键和羧基的树脂。

[0158] 作为具有羟基和乙烯基的单体,例如可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-或3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-或3-或4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯及环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类。它们可单独使用,也可并用2种以上。另外,还可使用在(甲基)丙烯酸羟基烷基酯上加成聚合环氧乙烷、环氧丙烷及环氧丁烷等氧化物而成的化合物,例如在聚醚单(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸羟基烷基酯上加成(聚) γ -戊内酯、(聚) ϵ -己内酯及(聚)12-羟基硬脂酸中的至少1个而成的(聚)酯单(甲基)丙烯酸酯。从抑制在涂膜上的异物混入的观点出发,优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯或(甲基)丙烯酸甘油酯。

[0159] 作为具有异氰酸酯基和烯键的单体,例如可举出异氰酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙

酯及异氰酸 1,1-双[(甲基)丙烯酰氧基]乙酯。它们可单独使用,也可并用 2 种以上。

[0160] (热固化性树脂)

[0161] 作为热固化性树脂,例如可举出环氧基树脂、苯并胍胺树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂及酚醛树脂等。

[0162] <溶剂>

[0163] 例如为了容易地将着色剂充分地分散或溶解于着色剂载体中、以干燥膜厚达到 0.2 ~ 5 μm 的方式涂布于玻璃基板等基板上形成滤波器节,本方式的蓝色着色组合物中可以含有溶剂。

[0164] 作为溶剂,例如可举出乳酸乙酯、苄醇、1,2,3-三氯丙烷、1,3-丁烷二醇、1,3-丁二醇、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-二噁烷、2-庚酮、2-甲基-1,3-丙二醇、3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮、3,3,5-三甲基环己酮、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲基-1,3-丁二醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙酸 3-甲氧基-3-甲基丁酯、3-甲氧基丁醇、乙酸 3-甲氧基丁酯、4-庚酮、间二甲苯、间二乙基苯、间二氯苯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、正丁醇、正丁基苯、乙酸正丙酯、邻二甲苯、邻氯甲苯、邻二乙基苯、邻二氯苯、对氯甲苯、对二乙基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、 γ -丁内酯、异丁醇、异佛尔酮、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单叔丁基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、二异丁基酮、二甘醇二乙基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇单异丙基醚、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单甲基醚、环己醇、环己醇乙酸酯、环己酮、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙酮醇、三醋精、三丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、丙二醇二乙酸酯、丙二醇苯基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚丙酸酯、苄醇、甲基异丁基酮、甲基环己醇、醋酸正戊酯、醋酸正丁酯、醋酸异戊酯、醋酸异丁酯、醋酸丙酯及二元酸酯。

[0165] 其中,从颜料及成盐产物(A)的分散性及溶解性良好的方面考虑,优选使用乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯及乙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇乙酸酯类、苄醇等芳香族醇类或环己酮等酮类。

[0166] 溶剂可以单独使用 1 种或者混合使用 2 种以上。另外,从能够将着色组合物调节至适当的粘度、形成目标的均一膜厚的滤波器节的方面考虑,当使着色剂的总质量为 100 质量份时,溶剂优选以 800 ~ 4000 质量份的量使用。

[0167] <分散>

[0168] 该蓝色着色组合物可按照如下所述来制造:将含蓝色颜料及成盐产物(A)的着色剂添加到由树脂及根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中,优选与色素衍生物等分散助剂一起供给至利用了三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置的处理中,由此来制造。另外,蓝色着色组合物还可通过将多种着色剂分别分散于着色剂载体中,之后将它们混合而制造。

[0169] (分散助剂)

[0170] 使着色剂分散于着色剂载体中时,可适当使用色素衍生物、树脂型分散剂及表面

活性剂等分散助剂。分散助剂使着色剂分散的能力优异、防止分散后的着色剂的再凝集的效果很大。因而,当使用利用分散助剂将着色剂分散于颜料载体中而成的着色组合物时,可获得分光透射率高的滤色器。

[0171] 另外,本方式中成盐产物(A)可起到作为蓝色颜料的分散助剂的作用。

[0172] 作为色素衍生物,可举出在有机颜料、蒽醌、吡啶酮或三嗪中导入有碱性取代基、酸性取代基或可具有取代基的邻苯二甲酰亚胺甲基的化合物。

[0173] 其中优选颜料衍生物。用下述通式(2)表示其结构。

[0174] P-Ln 式(2)

[0175] 这里,P表示有机颜料残基、蒽醌残基、吡啶酮残基或三嗪残基,L表示碱性取代基、酸性取代基或可具有取代基的邻苯二甲酰亚胺甲基,n为1~4的整数。

[0176] 作为构成有机色素残基的有机颜料,例如可举出二酮基吡咯并吡咯系颜料;偶氮、双偶氮及多偶氮等偶氮系颜料;铜酞菁、卤化铜酞菁及无金属酞菁等酞菁系颜料;氨基蒽醌、二氨基二蒽醌、蒽啉、黄烷士林、二并蒽酮、阴丹酮、皮蒽酮及蒽酮紫等蒽醌系颜料;喹吡啶酮系颜料;二噁嗪系颜料;紫环酮系颜料;花系颜料;硫靛系颜料;异吲哚啉系颜料;异吲哚啉酮系颜料;喹酞酮系颜料;士林系颜料;以及金属络合物系颜料。

[0177] 作为色素衍生物,例如可使用日本特开昭63-305173号、日本特公昭57-15620号、日本特公昭59-40172号、日本特公昭63-17102号及日本特公平5-9469号所记载的化合物。它们可单独使用,也可并用2种以上。

[0178] 从提高分散性的观点出发,色素衍生物的配合量在使着色剂总量为100质量份时优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上、最优选为3质量份以上。另外,从耐热性及耐光性的观点出发,色素衍生物的配合量在以着色剂的总量为100质量份时,优选为40质量份以下、更优选为35质量份以下。

[0179] 树脂型分散剂包含具有吸附于着色剂的性质的着色剂亲和性部位和与着色剂载体具有相容性的部位,起到吸附于着色剂、使着色剂在着色剂载体中的分散稳定化的作用。作为具体的树脂型分散剂,例如可以使用聚氨酯、聚丙烯酸酯等聚羧酸酯、不饱和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸(部分)胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺化磷酸盐、含羟基的聚羧酸酯、它们的改性物、由聚(低级烷撑亚胺)与具有游离羧基的聚酯的反应所形成的酰胺或其盐等油性分散剂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯基醇及聚乙烯基吡咯烷酮等水溶性树脂或水溶性高分子化合物、聚酯系分散剂、改性聚丙烯酸酯系分散剂、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物及磷酸酯系分散剂。它们可单独使用,也可混合使用2种以上。树脂型分散剂并非必须限定于这些。

[0180] 作为市售的树脂型分散剂,例如可举出BYK Chemie Japan公司制的Disperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150及2155、Anti-Terra-U、203及204、BYK-P104、P104S、220S及6919、Lactimon、Lactimon-WS以及Bykumen等,日本Lubrizol公司制的SOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、

53095、55000 及 76500, Ciba Japan 公司制的 EFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502 及 1503, Ajinomoto Fine-Techno 公司制的 Ajisper PA111、PB711、PB821、PB822 及 PB824。

[0181] 作为表面活性剂,例如可举出月桂基硫酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物碱盐、硬脂酸钠、烷基萘磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸铵、硬脂酸单乙醇胺、苯乙烯-丙烯酸共聚物的单乙醇胺及聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等阴离子性表面活性剂;聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯及聚乙二醇单月桂酸酯等非离子性表面活性剂;烷基季铵盐或它们的环氧乙烷加成物等阳离子性表面活性剂;烷基二甲基氨基醋酸甜菜碱等烷基甜菜碱及烷基咪唑啉等两性表面活性剂。它们可单独使用,也可混合使用 2 种以上。表面活性剂并非必须限定于这些。

[0182] 添加树脂型分散剂及/或表面活性剂时,其量在使着色剂的总量为 100 质量份时优选为 0.1~55 质量份的范围内、更优选为 0.1~45 质量份的范围内。其配合量小于 0.1 质量份时,难以获得树脂型分散剂及/或表面活性剂的效果。配合量多于 55 质量份时,有时过多的分散剂会影响分散。

[0183] 本方式的蓝色着色组合物还可添加光聚合性化合物及/或光聚合引发剂,作为滤色器用感光性着色组合物使用。

[0184] <光聚合性化合物>

[0185] 上述光聚合性化合物中包含通过紫外线或热等发生固化、生成透明树脂的单体或低聚物。它们可单独使用,也可混合使用 2 种以上。光聚合性化合物的配合量在使着色剂的总质量为 100 质量份时,优选为 5~400 质量份的范围内,从光固化性及显影性的观点出发,更优选为 10~300 质量份的范围内。

[0186] 作为单体或低聚物,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、酯丙烯酸酯、羟甲基化蜜胺的(甲基)丙烯酸酯、环氧基(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯等各种丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸、苯乙烯、醋酸乙烯酯、羟基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺及丙烯腈等(甲基)丙烯酸酯以外的单体;及它们的低聚物。它们可单独使用或者混合使用 2 种以上。单体或低聚物并非必须限定于这些。

[0187] <光聚合引发剂>

[0188] 当通过利用紫外线照射的光刻法由蓝色着色组合物形成滤色器的滤波器节时,该着色组合物例如添加光聚合引发剂等、以溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态使用。使用光聚合引发剂时,其配合量在使着色剂的总量为 100 质量份时优选为 5 ~ 200 质量份的范围内,从光固化性及显影性的观点出发,更优选为 10 ~ 150 质量份的范围内。

[0189] 作为光聚合引发剂,例如可举出 4- 苯氧基二氯苯乙酮、4- 叔丁基 - 二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4- 异丙基苯基)-2- 羟基-2- 甲基丙烷-1- 酮、1- 羟基环己基苯基酮、2- 甲基-1-[4-(甲基硫代) 苯基]-2- 吗啉代丙烷-1- 酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4- 甲基苯基) 甲基]-1-[4-(4- 吗啉基) 苯基]-1- 丁酮及 2- 苄基-2- 二甲基氨基-1-(4- 吗啉代苯基)- 丁烷-1- 酮等苯乙酮系化合物;苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚及苄基二甲基缩酮等苯偶姻系化合物;二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4- 苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯基化二苯甲酮、4- 苯甲酰基-4'- 甲基二苯基硫化物及 3,3',4,4'- 四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;噻吨酮、2- 氯噻吨酮、2- 甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4- 二异丙基噻吨酮及 2,4- 二乙基噻吨酮等噻吨酮系化合物;2,4,6- 三氯-s- 三嗪、2- 苯基-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对甲苯基)-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2- 胡椒基-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2,4- 双(三氯甲基)-6- 苯乙烯基-s- 三嗪、2-(萘-1- 基)-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2-(4- 甲氧基-萘-1- 基)-4,6- 双(三氯甲基)-s- 三嗪、2,4- 三氯甲基-(胡椒基)-6- 三嗪及 2,4- 三氯甲基-(4'- 甲氧基苯乙烯基)-6- 三嗪等三嗪系化合物;1,2- 辛二酮,1-[4-(苯基硫代)-,2-(0- 苯甲酰基羧基)] 及 0-(乙酰基)-N-(1- 苯基-2- 氧代-2-(4'- 甲氧基-萘基) 亚乙基) 羟基胺等脲酯系化合物;双(2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦及 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等膦系化合物;9,10- 菲醌、樟脑醌及乙基蒽醌等醌系化合物;硼酸盐系化合物;咪唑系化合物;咪唑系化合物;以及二茂钛系化合物。

[0190] 这些光聚合引发剂可单独使用 1 种,或者可以以任意比例混合使用 2 种以上。这些光聚合引发剂在使滤色器用着色组合物中的着色剂总量为 100 质量份时优选以 5 ~ 200 质量份的量使用,从光固化性及显影性的观点出发更优选以 10 ~ 150 质量份的量使用。

[0191] < 增感剂 >

[0192] 滤色器用蓝色着色组合物中还可含有增感剂。

[0193] 作为增感剂,例如可举出以查耳酮衍生物及二苄叉丙酮等为代表的饱和酮类、以苯偶酰及樟脑醌等为代表的 1,2- 二酮衍生物、苯偶姻衍生物、茛衍生物、萘醌衍生物、蒽醌衍生物、咕吨衍生物、噻吨衍生物、咕吨酮衍生物、噻吨酮衍生物、香豆素衍生物、香豆素酮衍生物、花青衍生物、部花青衍生物、氧杂菁衍生物等聚甲炔色素、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、噻嗪衍生物、噁嗪衍生物、吡啶衍生物、甘菊环衍生物、甘菊环鎓(azulenium) 衍生物、方形酸内鎓衍生物、卟啉衍生物、四苯基卟啉衍生物、三芳基甲烷衍生物、四苯并卟啉衍生物、四吡嗪并紫菜嗪(tetrapyrazino porphyrizine) 衍生物、酞菁衍生物、四氮杂紫菜嗪衍生物、四喹啉并紫菜嗪衍生物、萘酞菁(naphthalocyanine) 衍生物、亚酞菁衍生物、吡喃鎓(pyrylium) 衍生物、噻喃鎓(thiopyrylium) 衍生物、四叶茛苢灵(tetraphylline) 衍生物、轮烯衍生物、螺吡喃衍生物、螺噻嗪衍生物、硫代螺吡喃衍生物、金属芳炔络合物、有机钌络合物、米蚩酮衍生物、 α - 酰氧基酯、酰基氧化膦、甲基苯基乙醛酸、苯偶酰、9,10- 菲

醌、樟脑醌、乙基蒽醌、4,4'-二乙基异酞酚酮(4,4'-diethyl isophthalophenone)、3,3',或 4,4'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、以及 4,4'-二乙基氨基二苯甲酮。

[0194] 更具体地可举出大河原信等人编写的《色素ハンドブック》(1986 年、讲谈社)、大河原信等人编写的《機能性色素の化学》(1981 年、シーエムシー)及池森忠三朗等人编写的《特殊機能材料》(1986 年、シーエムシー)中所记载的增感剂。增感剂并非限定于这些。另外,着色组合物中还可含有对紫外至近红外区域的光显示吸收的增感剂。

[0195] 增感剂可以以任意比例使用 2 种以上。使用增感剂时,其配合量在使着色组合物中所含的光聚合引发剂的总质量为 100 质量份时优选为 3~60 质量份,从光固化性及显影性的观点出发,更优选为 5~50 质量份。

[0196] <胺系化合物>

[0197] 本方式的滤色器用着色组合物中还可含有具有将溶存的氧还原的作用的胺系化合物。

[0198] 作为这种胺系化合物,例如可举出三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、苯甲酸 2-二甲基氨基乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己酯及 N,N-二甲基对甲苯胺。

[0199] <流平剂>

[0200] 为了优化透明基板上的组合物的流平性,该着色组合物中优选还添加流平剂。作为流平剂,优选主链具有聚醚结构或聚酯结构的二甲基硅氧烷。作为主链具有聚醚结构的二甲基硅氧烷的具体例子,例如可举出 TORAY・DOWCORNING 公司制 FZ-2122 及 BYK-Chemie 公司制 BYK-333。作为主链具有聚酯结构的二甲基硅氧烷的具体例子,例如可举出 BYK-Chemie 公司制 BYK-310 及 BYK-370。还可并用主链具有聚醚结构的二甲基硅氧烷和主链具有聚酯结构的二甲基硅氧烷。流平剂的含量通常在使着色组合物的总质量为 100 质量%时,优选为 0.003~0.5 质量%的范围内。

[0201] 作为流平剂,是分子内具有疏水基和亲水基的化合物、是所谓的表面活性剂的一种,特别有用的是虽然具有亲水基,但相对于水的溶解性小,当添加于着色组合物中时,显示降低表面张力的能力低的特征,且对玻璃板的润湿性良好的流平剂。其中,优选在不会出现由于发泡所导致的涂膜缺陷的添加量下能充分抑制静电性的流平剂。作为具有这种优选特性的流平剂,例如有具有聚氧化烯单元的二甲基聚硅氧烷。作为聚氧化烯单元,例如有聚环氧乙烷单元及聚环氧丙烷单元。二甲基聚硅氧烷还可具有聚环氧乙烷单元和聚环氧丙烷单元两者。

[0202] 聚氧化烯单元的与二甲基聚硅氧烷的键合方式可以是聚氧化烯单元键合在二甲基聚硅氧烷的重复单元中而成的侧基型、聚氧化烯单元与二甲基聚硅氧烷末端键合而成的末端改性型、及聚氧化烯单元与二甲基聚硅氧烷交替重复键合而成的直链状嵌段共聚物型中的任一种。作为具有聚氧化烯单元的二甲基聚硅氧烷,例如可举出 TORAY・DOWCORNING 株式会社出售的 FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203 及 FZ-2207。具有聚氧化烯单元的二甲基聚硅氧烷并非限定于这些。

[0203] 流平剂中还可辅助地添加阴离子性、阳离子性、非离子性或两性的表面活性剂。表面活性剂还可混合 2 种以上使用。

[0204] 作为辅助地添加于流平剂中的阴离子性表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯烷基醚

硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的碱盐、烷基萘磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸铵、硬脂酸单乙醇胺、硬脂酸钠、月桂基硫酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的单乙醇胺及聚氧乙烯烷基醚磷酸酯。

[0205] 作为辅助地添加于流平剂中的阳离子性表面活性剂,例如可举出烷基季铵盐或它们的环氧乙烷加成物。作为辅助地添加于流平剂中的非离子性表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、烷基二甲基氨基醋酸甜菜碱等烷基甜菜碱、烷基咪唑啉等两性表面活性剂及氟系或硅酮系表面活性剂。

[0206] < 固化剂及固化促进剂 >

[0207] 为了辅助热固化性树脂的固化,该着色组合物中还可根据需要含有固化剂及固化促进剂等。

[0208] 作为固化剂,例如酚醛系树脂、胺系化合物、酸酐、活性酯、羧酸系化合物及磺酸系化合物有用。固化剂并非特别限定于这些。只要是能够与热固化性树脂反应的固化剂,则可使用任何固化剂。其中,优选 1 分子内具有 2 二个以上酚性羟基的化合物和胺系固化剂。

[0209] 作为固化促进剂,例如可举出双氰胺、苄基二甲基胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苄基胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄基胺及 4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等胺化合物;三乙基苄基氯化铵等季铵盐化合物;二甲胺等嵌段异氰酸酯化合物;咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑及 1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物二环式脒化合物及其盐;三苯基膦等磷化合物;蜜胺、胍胺、乙酰胍胺及苯并胍胺等胍胺化合物;以及 2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-S-三嗪、2-乙烯基-2,4-二氨基-S-三嗪、2-乙烯基-4,6-二氨基-S-三嗪·异氰脲酸加成物及 2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-S-三嗪·异氰脲酸加成物等 S-三嗪衍生物。固化促进剂可单独使用 1 种,还可并用 2 种以上。固化促进剂的含量以热固化性树脂总量为基准优选为 0.01 ~ 15 质量%的范围内。

[0210] < 其他添加剂成分 >

[0211] 为了长时间基本稳定地保持组合物的粘度,本方式的蓝色着色组合物中可含有储存稳定剂。另外,为了提高与透明基板的密合性,该着色组合物中还可含有硅烷偶联剂等密合提高剂。

[0212] 作为储存稳定剂,例如可举出苄基三甲基氯化物;二乙基羟基胺等季铵氯化物;乳酸、草酸等有机酸及其甲醚;叔丁基焦儿茶酚;四乙基磷及四苯基磷等有机磷;以及亚磷酸盐。储存稳定剂相对于着色组合物中的着色剂 100 质量份例如可以以 0.1 ~ 10 质量份的量使用。

[0213] 作为密合提高剂,例如可举出乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基乙氧基硅烷及乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷类; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等(甲基)丙烯基硅烷类; β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)甲基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)甲基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷及 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧基硅烷类;N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙

基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷及N-苯基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷类；以及 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷及 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷等硫代硅烷类等硅烷偶联剂。密合提高剂相对于着色组合物中的着色剂100质量份例如以0.01~10质量份的量、优选以0.05~5质量份的量使用。

[0214] <抗氧化剂>

[0215] 本方式的蓝色着色组合物中为了提高涂膜的透射率优选还含有抗氧化剂。

[0216] 抗氧化剂可以防止感光性蓝色着色组合物中所含的光聚合引发剂或热固化性树脂由于在其热固化工序及ITO(铟锡氧化物)的退火工序等中进行的热处理而氧化、结果引起黄变。因此,当着色组合物中含有抗氧化剂时,可提高涂膜的透射率。

[0217] 作为抗氧化剂,例如优选使用受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂或硫化物系抗氧化剂,更优选使用受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂或磷系抗氧化剂。它们可单独使用,还可并用2种以上。

[0218] 作为受阻酚系抗氧化剂,例如可举出季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双[(月桂基硫代)甲基]-邻甲酚、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)及2,4-双-(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪。

[0219] 作为受阻胺系抗氧化剂,例如可举出双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(1,2,3,4-丁烷四酸酯、聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亚氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]、聚[(6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2,4-二基) {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]、琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物及N,N'-4,7-四[4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基]-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺。

[0220] 作为磷系抗氧化剂,例如可举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二恶磷环庚烷-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二恶磷环庚烷-2-基]氧基]乙基]胺及亚磷酸乙基双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)酯等。

[0221] 作为硫化物系抗氧化剂,例如可举出2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双[(辛基硫代)甲基]-邻甲酚及2,4-双[(月桂基硫代)甲基]-邻甲酚。

[0222] 抗氧化剂在使蓝色着色组合物的固体成分总量为100质量份时优选以0.1~5质量份的量使用。

[0223] <粗大粒子的除去>

[0224] 优选利用离心分离、烧结滤器及膜滤器等手段从该着色组合物中除去5 μ m以上的粗大粒子、优选1 μ m以上的粗大粒子、更优选0.5 μ m以上的粗大粒子及混入的灰尘。这样,优选着色组合物实质上不含0.5 μ m以上的粒子。另外,更优选着色组合物实质上不含

0.3 μm 以上的粒子。

[0225] < 滤色器 >

[0226] 接着,对本方式的滤色器进行说明。

[0227] 本方式的滤色器含有吸收光谱不同、典型地规则排列的多个滤波器节。一实施方式所涉及的滤色器具备至少 1 个的红色滤波器节、至少 1 个的绿色滤波器节及至少 1 个的蓝色滤波器节。其他实施方式所涉及的滤色器具备至少 1 个的品红色滤波器节、至少 1 个的青色滤波器节及至少 1 个的黄色滤波器节。本方式所涉及的滤色器中,这些滤波器节中的至少 1 个、例如蓝色滤波器节由上述滤色器用着色组合物形成。

[0228] 红色滤波器节例如可以由含有红色颜料和着色剂载体的通常的红色着色组合物形成。作为红色颜料,例如可以使用 C. I. 颜料红 7、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、57:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、122、146、168、169、177、178、184、185、187、200、202、208、210、242、246、254、255、264、270、272、273、274、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286 或 287。还可使用呈现红色的碱性染料及酸性染料的成盐产物。

[0229] 红色着色组合物中还可含有 C. I. 颜料橙 43、71 及 73 等橙色颜料以及 C. I. 颜料黄 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220 及 221 等黄色颜料中的 1 个以上。还可使用呈现橙色及 / 或黄色的碱性染料及酸性染料的成盐产物。

[0230] 绿色滤波器节例如可以由含有绿色颜料和着色剂载体的通常的绿色着色组合物形成。作为绿色颜料,例如可以使用 C. I. 颜料绿 7、10、36、37 或 58。

[0231] 绿色着色组合物中可并用黄色颜料。作为黄色颜料,例如可举出 C. I. 颜料黄 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220 及 221。还可并用呈现黄色的碱性染料及酸性染料的成盐产物。

[0232] < 滤色器的制造方法 >

[0233] 该滤色器例如可通过印刷法或光刻法来制造。

[0234] 利用印刷法时,仅通过对作为印刷油墨而调制的着色组合物的印刷和干燥进行重复,即可形成图案化的滤波器节。因此,印刷法为低成本、量产性优异。进而,由于印刷技术的发展,还可利用印刷形成具有高尺寸精度和平滑度的微细图案。

[0235] 印刷中所使用的油墨优选具有在印刷版或毡(blanket)上不会干燥和固化的组成。另外,印刷法中,印刷机上的油墨流动性的控制是重要的。油墨的流动性可以通过使用分散剂或体质颜料调整油墨粘度来进行控制。

[0236] 利用光刻法时,与印刷法相比,能够以更高精度制造滤色器。

[0237] 利用光刻法形成滤波器节时,将上述作为溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀剂而调制的着色组合物利用喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法、辊涂法等涂布方法以使干燥膜厚达到例如 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内的方式涂布在透明基板上。根据需要干燥涂膜,通过以与该涂膜接触或非接触状态设计的具有规定图案的掩模,利用紫外线对该涂膜曝光。之后,将涂膜浸渍于溶剂或碱显影液中、或者将溶剂或碱显影液喷雾至涂膜,从涂膜除去未固化部。由此获得对应于某色的滤波器节的薄膜图案。除了使用其他颜色的滤波器节用着色组合物之外,重复与上述相同的操作,形成对应于剩余的滤波器节的薄膜图案。之后,通过对这些薄膜图案进行烧成,获得滤色器。其中,烧成可以在每次形成薄膜图案时进行。

[0238] 在显影时,作为碱显影液,例如使用碳酸钠及氢氧化钠等水溶液。还可使用二甲基苄基胺及三乙醇胺等有机碱。另外,还可在显影液中添加消泡剂或表面活性剂。

[0239] 另外,为了提高紫外线曝光感度,还可在涂布上述着色抗蚀剂并进行干燥而成的着色抗蚀剂膜上涂布水溶性或碱可溶性树脂、例如聚乙烯醇或水溶性丙烯酸树脂,对该涂膜进行干燥,之后进行紫外线曝光。由水溶性或碱可溶性树脂构成的涂膜防止着色抗蚀剂膜的聚合被氧阻碍。

[0240] 滤色器还可利用印刷法及光刻法以外的方法制造。例如可通过电沉积法或转印法制造滤色器。上述着色组合物可以在任何方法中使用。

[0241] 另外,在利用电沉积法的滤色器的制造中,准备在一个主面上设有透明导电膜的基板,使用该透明导电膜作为电极,使胶体粒子向透明导电膜上电泳,从而形成滤波器节。另外,在利用转印法的滤色器的制造中,预先在一个主面具有脱模性的转印基底片的上述主面上形成滤波器节,将该滤波器节从转印基底片转印至基板。

[0242] 还可以在透明基板上在形成滤波器节之前,形成作为遮光图案的黑色矩阵。作为黑色矩阵,例如可以使用铬膜等金属膜、铬/氧化铬膜等多层膜、氮化钛膜等无机化合物膜或将遮光材料分散于树脂中所成的树脂膜。

[0243] 还可在形成滤色器之前,在透明基板上形成电路、例如含有薄膜晶体管(TFT)的有源矩阵电路。另外,还可在滤色器上根据需要进一步形成盖涂(over coat)膜及透明导电膜等其他层。

[0244] [实施例 A]

[0245] 以下根据实施例说明本方式,但本方式并不受其限定。另外,只要没有限定,则“份”表示“质量份”。另外,丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为以聚苯乙烯换算计的重均分子量(Mw)。重均分子量(Mw)的测定使用TSKgel柱(Tosoh公司制)、利用具备RI检测器的凝胶渗透色谱装置(Tosoh公司制、HLC-8120GPC)进行。另外,作为展开溶剂,使用四氢呋喃(THF)。

[0246] 首先从实施例及比较例所使用的丙烯酸树脂溶液、微细化颜料、成盐产物(A)、咕吨系化合物、颜料分散体、含成盐产物的树脂溶液、含咕吨系化合物的树脂溶液、红色抗蚀材料及绿色抗蚀材料的制造方法开始进行说明。

[0247] < 丙烯酸树脂溶液 1A ~ 4A 的制造方法 >

[0248] (丙烯酸树脂溶液 1A 的调制)

[0249] 在可分离的4口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮70.0份。升温至 80°C ,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用

2 小时的时间滴加甲基丙烯酸正丁酯 13.3 份、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 4.6 份、甲基丙烯酸 4.3 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯（东亚合成株式会社制“Alonix M110”）7.4 份及 2,2'-偶氮双异丁腈 0.4 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得重均分子量 26000 的丙烯酸树脂的溶液。将该树脂溶液冷却至室温后,采样其中的约 2g。在 180℃下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量%的方式添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC),调制丙烯酸树脂溶液 1A。

[0250] （丙烯酸树脂溶液 2A 的调制）

[0251] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 207 份。升温至 80℃,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加甲基丙烯酸 20 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯（东亚合成公司制 Alonix M110）20 份、甲基丙烯酸甲酯 45 份、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 8.5 份及 2,2'-偶氮双异丁腈 1.33 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得共聚物树脂溶液。

[0252] 接着,停止氮气的供给,一边搅拌一边向该共聚物树脂溶液总量中注入 1 小时的干燥空气。之后,冷却至室温,在 70℃下用 3 小时的时间滴加异氰酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯（昭和电工公司制 Karenz M0I）6.5 份、月桂酸二丁基锡 0.08 份及环己酮 26 份的混合物。

[0253] 采样该树脂溶液的约 2g。在 180℃下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分的量。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量%的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液 2A。其中,该树脂溶液 2A 所含的丙烯酸树脂的重均分子量 (Mw) 为 18000。

[0254] （丙烯酸树脂溶液 3A 的调制）

[0255] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 207 份。升温至 80℃,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加甲基丙烯酸 20 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯（东亚合成公司制 Alonix M110）20 份、甲基丙烯酸甲酯 45 份、甘油单甲基丙烯酸酯 8.5 份及 2,2'-偶氮双异丁腈 1.33 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得共聚物树脂溶液。

[0256] 接着,停止氮气的供给,一边搅拌一边向该共聚物树脂溶液总量中注入 1 小时的干燥空气。之后,冷却至室温,在 70℃下用 3 小时的时间滴加异氰酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯 6.5 份、月桂酸二丁基锡 0.08 份及环己酮 26 份的混合物。

[0257] 采样该树脂溶液的约 2g。在 180℃下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分的量。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量%的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液 3A。其中,该树脂溶液 3A 所含的丙烯酸树脂的重均分子量 (Mw) 为 19000。

[0258] （丙烯酸树脂溶液 4A 的调制）

[0259] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 370 份。升温至 80℃,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯（东亚合成公司制 Alonix M110）18 份、甲基丙烯酸苄酯 10 份、甲基丙烯酸缩水甘油基酯 18.2 份、甲基丙烯酸甲酯 25 份及 2,2'-偶氮双异丁腈 2.0 份的混合物。滴加结束后,在 100℃下继续反应 3 小时。接着,在该溶液中

添加将偶氮双异丁腈 1.0 份溶解于环己酮 50 份而成的溶液,在 100℃下继续反应 1 小时。之后,用空气将反应容器内取代,向该容器内投入丙烯酸 9.3 份(缩水甘油基的 100%)和三(二甲基氨基)苯酚 0.5 份和氢醌 0.1 份。在 120℃下继续反应 6 小时,在固体成分的酸值达到 0.5 时结束反应。接着,在如此获得的溶液中添加四氢邻苯二甲酸酐 19.5 份(所产生的羟基的 100%)及三乙胺 0.5 份,在 120℃下反应 3.5 小时,获得丙烯酸树脂的溶液。

[0260] 将该树脂溶液冷却至室温后,采样该树脂溶液的约 2g,在 180℃下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分的量。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量%的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液 4A。另外,该树脂溶液 4A 所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为 19000。

[0261] <微细化颜料的制造方法>

[0262] (蓝色微细颜料 1A 的制作)

[0263] 将作为酞菁系蓝色颜料的 C. I. 颜料蓝 15:6(东洋油墨制造株式会社制“LIONOL BLUE ES”、比表面积 60m²/g)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的蓝色微细颜料 1A。蓝色微细颜料 1A 的比表面积为 80m²/g。

[0264] (蓝色微细颜料 2A 的制作)

[0265] 将作为三苯基甲烷系蓝色颜料的 C. I. 颜料蓝 1(BASF 公司制“Fanal BlueD 6340”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的蓝色微细颜料 2A。蓝色微细颜料 2A 的比表面积为 65m²/g。

[0266] (紫色微细颜料 1A 的制作)

[0267] 将作为二噁嗪系紫色颜料的 C. I. 颜料紫 23(东洋油墨制造株式会社制“LIONOGEN VIOLET RL”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的紫色微细颜料 1A。紫色微细颜料 1A 的比表面积为 95m²/g。

[0268] (红色微细颜料 1A 的制作)

[0269] 将作为二酮基吡咯并吡咯系红色颜料的 C. I. 颜料红 254(Ciba Japan 公司制“IRGAZIN RED 2030”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的红色微细颜料 1A。红色微细颜料 1A 的比表面积为 70m²/g。

[0270] (黄色微细颜料 1A 的制作)

[0271] 将作为异吲哚啉系黄色颜料的 C. I. 颜料黄 139(Ciba Japan 公司制“Irgaphor Yellow 2R-CF”)500 份、氯化钠 500 份及二甘醇 250 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上

制作所制)中,在120℃下混炼8小时。接着,将该混炼物投入到5升温水中,一边加热至70℃一边搅拌1小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在80℃下干燥一昼夜,获得490份的黄色微细颜料1A。黄色微细颜料1A的比表面积为70m²/g。

[0272] (绿色微细颜料1A的制作)

[0273] 将作为酞菁系绿色颜料的C. I. 颜料绿36(东洋油墨制造株式会社制“Lionol green 6YK”)200份、氯化钠1400份及二甘醇360份加入不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在80℃下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至80℃一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在85℃下干燥一昼夜,获得190份的绿色微细颜料1A。绿色微细颜料1A的比表面积为75m²/g。

[0274] (黄色微细颜料2A的制作)

[0275] 将作为镍络合物系黄色颜料的C. I. 颜料黄150(Lanxess公司制“E-4GN”)200份、氯化钠1400份及二甘醇360份加入不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在80℃下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至80℃一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在85℃下干燥一昼夜,获得190份的黄色微细颜料2A。黄色微细颜料2A的比表面积为65m²/g。

[0276] <成盐产物(A)的制造方法>

[0277] (成盐产物(A-1A))

[0278] 按照以下顺序制造由C. I. 酸性红289和二硬脂基二甲基氯化铵(Kohtamin D86P)(阳离子部分的分子量为550)形成的成盐产物(A-1A)。

[0279] 在7~15摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解C. I. 酸性红289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至70~90℃后,向其中一点一点地滴加Kohtamin D86P。Kohtamin D86P也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P滴加结束后,为了使其充分地反应,在70~90℃下搅拌该溶液60分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为C. I. 酸性红289和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物(A-1A)。

[0280] (成盐产物(A-2A))

[0281] 按照以下顺序制造由C. I. 酸性红289和二月桂基二甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为382)形成的成盐产物(A-2A)。

[0282] 在7~15摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解C. I. 酸性红289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至70~90℃后,向其中一点一点地滴加二月桂基二甲基氯化铵。二月桂基二甲基氯化铵也可制成水溶液使用。二月桂基二甲基氯化铵滴加结束后,为了使其充分地反应,在70~90℃下搅拌该溶液60分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为C. I. 酸性红289和二月桂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物(A-2A)。

[0283] (成盐产物(A-3A))

[0284] 按照以下顺序制造由C. I. 酸性红289和三硬脂基单甲基氯化铵(阳离子部分的分子量为788)形成的成盐产物(A-3A)。

[0285] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加三硬脂基单甲基氯化铵。三硬脂基单甲基氯化铵也可制成水溶液使用。三硬脂基单甲基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和三硬脂基单甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-3A)。

[0286] (成盐产物 (A-4A))

[0287] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-4A)。

[0288] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 52, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 52 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-4A)。

[0289] (成盐产物 (A-5A))

[0290] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-5A)。

[0291] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 87, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-5A)。

[0292] (成盐产物 (A-6A))

[0293] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 92 和三月桂基苄基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 612) 形成的成盐产物 (A-6A)。

[0294] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 92, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加三月桂基苄基氯化铵。三月桂基苄基氯化铵也可制成水溶液使用。三月桂基苄基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 92 和三月桂基苄基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-6A)。

[0295] (成盐产物 (A-7A))

[0296] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 388 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P)

(阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-7A)。

[0297] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 388, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 388 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-7A)。

[0298] (成盐产物 (A-8A))

[0299] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵 (Arquad 2HT-75) (阳离子部分的分子量为 438 ~ 550) 形成的成盐产物 (A-8A)。

[0300] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Arquad 2HT-75。Arquad 2HT-75 也可制成水溶液使用。Arquad 2HT-75 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-8A)。

[0301] (成盐产物 (A-9A))

[0302] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵 (Arquad 2HT-75) (阳离子部分的分子量为 438 ~ 550) 形成的成盐产物 (A-9A)。

[0303] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 52, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Arquad 2HT-75。Arquad 2HT-75 也可制成水溶液使用。Arquad 2HT-75 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 52 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-9A)。

[0304] (成盐产物 (A-10A))

[0305] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和单月桂基三甲基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 228) 形成的成盐产物 (A-10A)。

[0306] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加单月桂基三甲基氯化铵。单月桂基三甲基氯化铵也可制成水溶液使用。单月桂基三甲基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和单月桂基三甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-10A)。

[0307] (成盐产物 (A-11A))

[0308] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和四乙基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 122) 形成的成盐产物 (A-10A)。

[0309] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加四乙基氯化铵。四乙基氯化铵也可制成水溶液使用。四乙基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和四乙基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-11A)。

[0310] < 咕吨系化合物的制造方法 >

[0311] (咕吨系化合物 (C-1A))

[0312] 利用常规方法将 C. I. 酸性红 289 磺酰氯化, 进而在二噁烷中与理论当量的十二烷基胺反应, 获得作为 C. I. 酸性红 289 的磺酰胺化合物的咕吨系化合物 (C-1A) (根据日本特开平 6-194828 号的记载)。

[0313] (咕吨系化合物 (C-2A))

[0314] 利用常规方法将 C. I. 酸性红 52 磺酰氯化, 进而在二噁烷中与理论当量的十二烷基胺反应, 获得作为 C. I. 酸性红 52 的磺酰胺化合物的咕吨系化合物 (C-2A) (根据日本特开平 6-194828 号的记载)。

[0315] < 颜料分散体的制造方法 >

[0316] (颜料分散体 (DP-1A) 的调制)

[0317] 均匀地搅拌下述混合物后, 使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒, 利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250MKII”) 分散处理 5 小时。之后利用 5.0 μm 的滤器过滤分散液, 获得颜料分散体 (DP-1A)。

[0318] 蓝色微细颜料 1A (C. I. 颜料蓝 15:6) : 11.0 份

[0319] 丙烯酸树脂溶液 1A : 40.0 份

[0320] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) : 48.0 份

[0321] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制“EFKA4300”) : 1.0 份

[0322] (颜料分散体 (DP-2A) ~ (DP-7A) 的调制)

[0323] 除了将蓝色微细颜料 1A 改变为表 1 所示的颜料之外, 与上述颜料分散体 (DP-1A) 同样地调制颜料分散体 (DP-2A) ~ (DP-7A)。

[0324] 表 1

[0325]

颜料分散体	着色剂 (颜料)	
DP-1A	蓝色微细颜料 1A	C.I.颜料蓝 15: 6
DP-2A	蓝色微细颜料 2A	C.I.颜料蓝 1
DP-3A	紫色微细颜料 1A	C.I.颜料紫 23
DP-4A	红色微细颜料 1A	C.I.颜料红 254
DP-5A	黄色微细颜料 1A	C.I.颜料黄 139
DP-6A	绿色微细颜料 1A	C.I.颜料绿 36
DP-7A	黄色微细颜料 2A	C.I.颜料黄 150

[0326] < 含成盐产物的树脂溶液及含咕吨系化合物的树脂溶液的制造方法 >

[0327] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) 的调制)

[0328] 均匀地搅拌下述混合物后,使用 5.0 μm 的滤器进行过滤,获得含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A)。

[0329] 成盐产物 (A-1A) :11.0 份

[0330] 丙烯酸树脂溶液 1A :40.0 份

[0331] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :49.0 份

[0332] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-2A) ~ (DA-11A) 的调制)

[0333] 除了将成盐产物 (A-1A) 改变为表 2 所示的成盐产物之外,与上述含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) 同样地调制含成盐产物的树脂溶液 (DA-2A) ~ (DA-11A)。

[0334] (含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1A) 及 (DC-2A) 的调制)

[0335] 除了将成盐产物 (A-1A) 改变为表 2 所示的咕吨系化合物之外,与上述含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) 同样地调制含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1A) 及 (DC-2A)。

[0336] 表 2

[0337]

含着色剂的树脂溶液	成盐产物或咕吨系化合物
DA-1A	成盐产物 A-1A
DA-2A	成盐产物 A-2A
DA-3A	成盐产物 A-3A
DA-4A	成盐产物 A-4A
DA-5A	成盐产物 A-5A
DA-6A	成盐产物 A-6A
DA-7A	成盐产物 A-7A
DA-8A	成盐产物 A-8A
DA-9A	成盐产物 A-9A

DA-10A	成盐产物 A-10A
DA-11A	成盐产物 A-11A
DC-1A	咕吨系化合物 C-1A
DC-2A	咕吨系化合物 C-2A

[0338] < 红色及绿色抗蚀材料的制造方法 >

[0339] (红色抗蚀材料的调制)

[0340] 均匀地搅拌下述混合物后,使用 1.0 μm 的滤器进行过滤,获得红色抗蚀材料。

[0341] 颜料分散体 (DP-4A) :50.0 份

[0342] 颜料分散体 (DP-5A) :10.0 份

[0343] 丙烯酸树脂溶液 1A :11.0 份

[0344] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 :4.2 份

[0345] (新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”)

[0346] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[0347] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份

[0348] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 :23.2 份

[0349] (绿色抗蚀材料的调制)

[0350] 均匀地搅拌下述混合物后,使用 1.0 μm 的滤器进行过滤,获得绿色抗蚀材料。

[0351] 颜料分散体 (DP-6A) :45.0 份

[0352] 颜料分散体 (DP-7A) :15.0 份

[0353] 丙烯酸树脂溶液 1A :11.0 份

[0354] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 :4.2 份

[0355] (新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”)

[0356] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[0357] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份

[0358] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 :23.2 份

[0359] [实施例 1A ~ 11A 以及比较例 1A 及 2A]

[0360] (实施例 1A :着色组合物 (DB-1A))

[0361] 均匀地搅拌下述混合物后,使用 5.0 μm 的滤器进行过滤,获得混合着色组合物 (DB-1A)。

[0362] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) :2.2 份

[0363] 颜料分散体 (DP-1A) :8.8 份

[0364] 丙烯酸树脂溶液 1A :40.0 份

[0365] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :49.0 份

[0366] (实施例 2A ~ 1A 以及比较例 1A 及 2B :着色组合物 (DB-2A) ~ (DB-13A))

[0367] 除了将含成盐产物的树脂溶液 (DA-1) 改变为表 3 所示的含成盐产物的树脂溶液或含咕吨系化合物的树脂溶液之外,与着色组合物 (DB-1A) 同样地调制着色组合物

(DB-2A) ~ (DB-13A)。

[0368] (涂膜异物试验)

[0369] 对上述的着色组合物评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 $2.0\mu\text{m}$ 的方式将着色组合物涂布在透明基板上,在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟,获得试验基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够观察到的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 3。

[0370] 表 3

	着色组合物	含成盐产物的树脂溶液或 含咕吨系化合物的树脂溶液	涂膜异物
实施例 1A	DB-1A	DA-1A	◎
实施例 2A	DB-2A	DA-2A	◎
实施例 3A	DB-3A	DA-3A	◎
实施例 4A	DB-4A	DA-4A	○
实施例 5A	DB-5A	DA-5A	○
实施例 6A	DB-6A	DA-6A	○
实施例 7A	DB-7A	DA-7A	○
实施例 8A	DB-8A	DA-8A	◎
实施例 9A	DB-9A	DA-9A	○
实施例 10A	DB-10A	DA-10A	△
实施例 11A	DB-11A	DA-11A	△
比较例 1A	DB-12A	DC-1A	×
比较例 2A	DB-13A	DC-2A	×

[0372] 表 3 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[0373] ◎:总粒子数小于 5 个

[0374] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[0375] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[0376] ×:总粒子数为 100 个以上

[0377] 总粒子数小于 20 个时,基本不会发生异物所导致的涂布不均。而总粒子数为 20 个以上且小于 100 个时,虽然异物很多,但处于使用上没有问题的水平。当总粒子数为 100 个以上时,会发生异物所导致的涂布不均(斑)。

[0378] 由着色组合物(DB-1A)~(DB-11A)获得的涂膜的异物(未溶解异物)很少。另一方面,由着色组合物(DB-12A)及(DB-12B)获得的涂膜的异物非常多。即,当使咕吨系染料与季铵化合物成盐时,与取代了咕吨系染料的官能团的情况相比,可实现更优异的性能。

[0379] 实施例 1A~9A 与实施例 10A 及 11A 相比,可实现更优异的性能。实施例 10A 中使用的着色组合物的成盐产物在其季铵部分仅含 1 个碳原子数为 5 以上的烷基链。另外,实施例 11A 中使用的着色组合物的成盐产物在其季铵部分中 1 个碳原子数为 5 以上的烷基链都不含有。实施例 1A~9A 中使用的着色组合物的成盐产物在其季铵部分含 2 个以上的碳原子数为 5 以上的烷基链。因此,优选成盐产物的季铵部分含 2 个以上的碳原子数为 5

以上的烷基链。

[0380] [实施例 12A ~ 24A 及比较例 3A ~ 5A]

[0381] (实施例 12 :抗蚀材料 (R-1A))

[0382] 均匀地搅拌下述混合物后,利用 1.0 μm 的滤器过滤,获得碱显影型抗蚀材料 (R-1A)。

[0383] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) :12.0 份

[0384] 颜料分散体 (DP-1A) :48.0 份

[0385] 丙烯酸树脂溶液 1A :11.0 份

[0386] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 :4.2 份

[0387] (新中村化学公司制“NK ESTERATMPT”)

[0388] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[0389] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份

[0390] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 :23.2 份

[0391] (实施例 13A ~ 24A 及比较例 3A ~ 5A :抗蚀材料 (R-2A) ~ (R-16A))

[0392] 除了将含着色剂的树脂溶液及颜料分散体的种类和配合量按照表 4 所示进行改变之外,与抗蚀材料 (R-1A) 同样地获得碱显影型抗蚀材料 (R-2A) ~ (R-16A)。另外,全部这些抗蚀材料中,含着色剂的树脂溶液及颜料分散体的总量为 60 份。

[0393] 表 4

[0394]

	抗蚀材料	抗蚀材料中着色剂分散体的配合量					
		含成盐产物的树脂溶液/含咕吨系化合物的树脂溶液/颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量
实施例 12A	R-1A	DA-1A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 13A	R-2A	DA-2A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 14A	R-3A	DA-3A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 15A	R-4A	DA-4A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 16A	R-5A	DA-5A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 17A	R-6A	DA-6A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 18A	R-7A	DA-7A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 19A	R-8A	DA-8A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 20A	R-9A	DA-9A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 21A	R-10A	DA-10A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 22A	R-11A	DA-11A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
实施例 23A	R-12A	DA-8A	6 份	DP-1A	51 份	DP-3A	3 份
实施例 24A	R-13A	DA-8A	18 份	DP-2A	42 份	-	-
比较例 3A	R-14A	DC-1A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
比较例 4A	R-15A	DC-2A	12 份	DP-1A	48 份	-	-
比较例 5A	R-16A	DP-3A	6 份	DP-1A	54 份	-	-

[0395] (实施例 25A ~ 30A :抗蚀材料 (R-17A) ~ (R-22A))

[0396] 除了将丙烯酸树脂溶液 1A 改变为丙烯酸树脂溶液 2A、3A 及 4A 之外,与抗蚀材料

(R-10A) 同样地分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-17A)、(R-18A) 及 (R-19A)。

[0397] 进而,除了将丙烯酸树脂溶液 1A 改变为丙烯酸树脂溶液 2A、3A 及 4A 之外,与抗蚀材料 (R-11A) 同样地分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-20A)、(R-21A) 及 (R-22A)。

[0398] (抗蚀材料的评价)

[0399] 由抗蚀材料 (R-1A) ~ (R-22A) 形成涂膜,对于这些涂膜分别利用下述方法研究色度、异物量、耐热性、耐光性及耐溶剂性。

[0400] (涂膜异物试验)

[0401] 对上述的抗蚀材料评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 $2.5\mu\text{m}$ 的方式将抗蚀材料涂布在透明基板上,利用紫外线对涂膜的整个面进行曝光。之后,在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟,进而放冷,获得评价基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够确认的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 5。

[0402] 其中,表 5 中“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[0403] ◎:总粒子数小于 5 个

[0404] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[0405] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[0406] ×:总粒子数为 100 个以上

[0407] 总粒子数小于 20 个时,基本不会发生异物所导致的涂布不均。而总粒子数为 20 个以上且小于 100 个时,虽然异物很多,但处于使用上没有问题的水平。当总粒子数为 100 个以上时,会发生异物所导致的涂布不均。

[0408] (颜色特性的评价)

[0409] 在玻璃基板上涂布抗蚀材料。具体地说,按照 C 光源下的色度为 $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ 的厚度涂布上述抗蚀材料。在 230°C 下将这些基板加热 20 分钟,从而在基板上形成着色层。之后使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”) 测定形成有着色层的基板的光亮度 Y。将结果示于表 5。

[0410] (涂膜耐热性试验)

[0411] 在透明基板上按照干燥膜厚达到约 $2.5\mu\text{m}$ 的方式涂布抗蚀材料,借助具有规定图案的掩模利用紫外线对该涂膜进行曝光。向该涂膜喷雾碱显影液,然后除去未固化分,形成所需的图案。之后在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟。放冷后,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”) 测定所得涂膜在 C 光源下的色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后供至在烘箱中在 250°C 下对其加热 1 小时的耐热试验,测定 C 光源下的色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。

[0412] 使用这些色度,通过下述计算式计算色差 ΔE_{ab^*} 。然后根据色差 ΔE_{ab^*} ,以下述 4 个等级评价涂膜的耐热性。

$$[0413] \quad \Delta E_{ab^*} = \sqrt{[L^*(2) - L^*(1)]^2 + [a^*(2) - a^*(1)]^2 + [b^*(2) - b^*(1)]^2}$$

[0414] ◎: ΔE_{ab^*} 小于 1.5

[0415] ○: ΔE_{ab^*} 为 1.5 以上且小于 3.0

[0416] Δ : ΔE_{ab}^* 为 3.0 以上且小于 5.0

[0417] $\times$: ΔE_{ab}^* 为 5.0 以上

[0418] 将结果示于表 5。

[0419] (涂膜耐光性试验)

[0420] 按照与涂膜耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定在 C 光源下的色度 1($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后将基板放入耐光性试验机(TOYOSEIKI 公司制“SUNTEST CPS+”)中放置 500 小时。将基板取出后,测定 C 光源下的色度 2($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab}^* ,按照与耐热性同样的标准,以 4 个等级评价涂膜的耐光性。将结果示于表 5。

[0421] (涂膜耐溶剂性试验)

[0422] 按照与耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定在 C 光源下的色度 1($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后将基板浸渍于 N-甲基吡咯烷酮中 30 分钟。将基板取出后,测定 C 光源下的色度 2($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$),使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab}^* ,按照与耐热性同样的标准,以 4 个等级评价涂膜的耐溶剂性。将结果示于表 5。

[0423] 表 5

[0424]

	抗蚀材料	x	y	Y (光亮度)	涂膜异物	耐热性	耐光性	耐溶剂性
实施例 12A	R-1A	0.150	0.060	6.8	◎	◎	◎	◎
实施例 13A	R-2A	0.150	0.060	6.7	○	◎	◎	◎
实施例 14A	R-3A	0.150	0.060	6.6	◎	◎	◎	◎
实施例 15A	R-4A	0.150	0.060	6.6	○	○	○	○
实施例 16A	R-5A	0.150	0.060	6.4	○	○	○	○
实施例 17A	R-6A	0.150	0.060	6.5	○	○	○	○
实施例 18A	R-7A	0.150	0.060	6.4	○	○	○	○
实施例 19A	R-8A	0.150	0.060	6.7	◎	◎	◎	◎
实施例 20A	R-9A	0.150	0.060	6.5	○	○	○	○
实施例 21A	R-10A	0.150	0.060	6.6	△	◎	◎	◎
实施例 22A	R-11A	0.150	0.060	6.6	△	◎	◎	◎
实施例 23A	R-12A	0.150	0.060	6.2	◎	◎	◎	◎
实施例 24A	R-13A	0.150	0.060	7.6	○	△	△	△
比较例 3A	R-14A	0.150	0.060	6.5	×	○	○	○
比较例 4A	R-15A	0.150	0.060	6.4	×	△	△	△
比较例 5A	R-16A	0.150	0.060	5.9	◎	◎	◎	◎
实施例 25A	R-17A	0.150	0.060	6.6	○	◎	◎	◎
实施例 26A	R-18A	0.150	0.060	6.6	◎	◎	◎	◎
实施例 27A	R-19A	0.150	0.060	6.6	◎	◎	◎	◎
实施例 28A	R-20A	0.150	0.060	6.6	○	◎	◎	◎
实施例 29A	R-21A	0.150	0.060	6.6	◎	◎	◎	◎
实施例 30A	R-22A	0.150	0.060	6.6	◎	◎	◎	◎

[0425] 由抗蚀材料 (R-1A) ~ (R-12A) 及 (R-14A) ~ (R-19A) 获得的着色层显示优异的耐光性。此外,由抗蚀材料 (R-13A) 获得的着色层的颜色特性优异。另外,由抗蚀材料 (R-13A) 获得的着色层虽然耐热性、耐光性及耐溶剂性稍低,但是是用于滤色器没有问题的品质。

[0426] 相对于此,由抗蚀材料 (R-14A) 及 (R-15A) 获得的着色层的异物很多。由抗蚀材料 (R-16) 获得的着色层与由抗蚀材料 (R-1A) (R-13A) 及 (R-17A) ~ (R-22A) 获得的着色层相比,光亮度 (Y) 降低。

[0427] 另外,对于抗蚀材料 (R-17A) ~ (R-22A),由所得的结果可知,当使用具有烯键的活性能量射线固化树脂时,可减少涂膜异物。

[0428] [实施例 31A ~ 49A 及比较例 6A ~ 8A]

[0429] (实施例 31A :滤色器 (CF-1A))

[0430] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵,之后使用旋涂机涂布红色抗蚀材料。红色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.640$ 、 $y = 0.330$ 的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着,将该涂膜供至使用了由 0.2 质量%的碳酸钠水溶液所形成的碱显影液的喷雾显影,将未曝光部分除去,利用离子交换水洗涤。进而,在 230°C 下将该基板加热 20 分钟,形成红色滤波器节。

[0431] 接着,在该基板上利用与上述相同的方法涂布绿色抗蚀材料。绿色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.300$ 、 $y = 0.600$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与关于红色滤

波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成绿色滤波器节。

[0432] 然后,在该基板上利用与上述相同的方法涂布蓝色抗蚀材料(R-1A)。蓝色抗蚀材料(R-1A)按照C光源下的色度达到 $x = 0.150$ 、 $y = 0.06$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与关于红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成蓝色滤波器节。如上所述获得滤色器(CF-1A)。

[0433] (液晶显示器的制作)

[0434] 在滤色器(CF-1A)上形成由铟锡氧化物(ITO)构成的电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。另外,在另外准备的玻璃基板的一个面上形成TFT阵列及像素电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。

[0435] 接着,在一个玻璃基板的设有电极的面上使用密封剂形成具有将框的内侧和外侧连通的通路的框状图案。接着,按照电极彼此相对、在中间夹有隔离珠粒地将这些基板贴合。

[0436] 然后,向如此获得的液晶盒的内部空间中由之前的通路注入液晶组合物。将通路密封后,在液晶盒的两面粘贴偏振片,获得液晶显示面板。

[0437] 之后,将液晶显示面板与含3波长CCFL(cold cathode fluorescent lamp,冷阴极荧光灯)的背光单元等组合,完成液晶显示器。

[0438] (实施例32A~49A及比较例6A~8A)

[0439] 除了将抗蚀材料改变为表6所示的抗蚀材料之外,与滤色器(CF-1A)及上述液晶显示器同样地分别制作滤色器(CF-2A)~(CF-22A)及液晶显示器。

[0440] (滤色器(CF-1A)~(CF-22A)的评价)

[0441] 在上述液晶显示器中显示彩色图像,使用显微分光光度计(Olympus光学公司制“OSP-SP200”)测定与红色、绿色及蓝色滤波器节相对应的区域的光亮度。然后由这些光亮度求得白色显示的光亮度。将结果示于表6。

[0442] 表6

[0443]

	滤色器	蓝色抗蚀材料	滤波器节的光亮度			白色显示的光亮度
			红色	绿色	蓝色	
实施例 31A	CF-1A	R-1A	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 32A	CF-2A	R-2A	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 33A	CF-3A	R-3A	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 34A	CF-4A	R-4A	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 35A	CF-5A	R-5A	21.3	59.2	6.7	29.0
实施例 36A	CF-6A	R-6A	21.3	59.2	6.8	29.1
实施例 37A	CF-7A	R-7A	21.3	59.2	6.7	29.0
实施例 38A	CF-8A	R-8A	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 39A	CF-9A	R-9A	21.3	59.2	6.8	29.1
实施例 40A	CF-10A	R-10A	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 41A	CF-11A	R-11A	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 42A	CF-12A	R-12A	21.3	59.2	6.4	29.0
实施例 43A	CF-13A	R-13A	21.3	59.2	7.9	29.5
比较例 6A	CF-14A	R-14A	21.3	59.2	6.8	29.1
比较例 7A	CF-15A	R-15A	21.3	59.2	6.7	29.0
比较例 8A	CF-16A	R-16A	21.3	59.2	6.1	28.9
实施例 44A	CF-17A	R-17A	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 45A	CF-18A	R-18A	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 46A	CF-19A	R-19A	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 47A	CF-20A	R-20A	21.3	59.2	6.4	29.0
实施例 48A	CF-21A	R-21A	21.3	59.2	6.4	29.0
实施例 49A	CF-22A	R-22A	21.3	59.2	6.4	29.0

[0444] 比较例 8A 的液晶显示器的蓝色滤波器节由含有铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料的抗蚀材料形成。如表 6 所示, 实施例 31A ~ 49A 的液晶显示器与比较例 8A 的液晶显示器相比, 能以更高光亮度显示白色图像。

[0445] 另外, 比较例 6A 及 7A 的液晶显示器能够以高光亮度显示白色图像。但是, 如上所述, 比较例 6A 及 7A 所使用的抗蚀材料由于在滤波器节中会产生很多的异物, 因此不实用。

[0446] (实施例 50A)

[0447] 均匀地搅拌下述混合物后, 利用 1.0 μm 的滤器进行过滤, 获得碱显影型抗蚀材料 (R-50A)。

[0448] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1A) : 12.0 份

[0449] 颜料分散体 (DP-1A) : 48.0 份

[0450] 丙烯酸树脂溶液 1A : 10.5 份

[0451] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 : 4.2 份

[0452] (新中村化学公司制 “NK ESTER ATMP”))

[0453] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制 “Irgacure 907”) : 1.2 份

[0454] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制 “EAB-F”) : 0.4 份

[0455] 抗氧化剂季戊四醇 - 四 [3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] : 0.5 份

[0456] 乙二醇单甲基醚乙酸酯:23.2 份

[0457] 对该抗蚀材料(R-50A)进行与对抗蚀材料(R-1A)等所进行的相同评价。结果光亮度(Y)为6.9,关于涂膜异物、耐热性、耐光性及耐溶剂性的全部特性,均可实现非常良好的性能(◎)。即通过抗氧化剂的使用,光亮度有所提高。

[0458] ○第2方式

[0459] 接着,说明第2方式。

[0460] 第2方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂和铜酞菁的胺化合物。着色剂含蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。

[0461] 当将第2方式所涉及的蓝色着色组合物用于滤色器的制造时,可实现高光亮度和宽的色彩再现区域,另外对于耐热性及耐光性而言也可实现优异的性能。进而,将该蓝色着色组合物用于滤色器的制造时,可抑制荧光的发生,因此可实现高对比度。该蓝色着色组合物特别适合用于蓝色滤波器节。

[0462] 如上所述,现有的组合了铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料的滤色器用蓝色着色组合物的透射光谱的峰位置位于450nm附近,在450nm以下的短波长侧透射率急剧降低。

[0463] 相对于此,本方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物抑制了550~650nm区域的荧光。另外,该蓝色着色组合物在450nm以下的短波长侧实现了高透射率,在450nm下,与将铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料组合而得到的蓝色着色组合物相比,透射率更高。

[0464] 冷阴极管等背光的发光光谱例如在425~440nm的波长范围内或其附近具有峰波长。另外发光二极管等背光的发光光谱例如在450nm前后的波长区域具有峰波长。

[0465] 因此,由本方式所涉及的滤色器用着色组合物获得的滤波器节可实现高光亮度和高对比度。

[0466] 《着色剂》

[0467] 本方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物的着色剂含由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物所形成的成盐产物及蓝色颜料。

[0468] 通过并用蓝色颜料和咕吨系酸性染料,如上所述可以在425~500nm的波长范围内或其附近实现高透射率。因此,与组合了铜酞菁系颜料和二噁嗪系颜料的现有滤波器节相比,可实现高光亮度和宽的色彩再现性。

[0469] <蓝色颜料>

[0470] 作为蓝色颜料,例如可使用第1方式中说明的蓝色颜料。

[0471] <其他颜料>

[0472] 本方式的蓝色着色组合物中与第1方式同样,只要不影响效果的获得,还可添加其他有机颜料。作为该有机颜料,例如可使用第1方式中说明的有机颜料。

[0473] [颜料的微细化]

[0474] 本方式的蓝色着色组合物中使用的蓝色颜料及任意使用的其他颜料与第1方式相同,可进行盐磨处理实施微细化。从在着色剂载体中的分散良好的方面考虑,颜料的一次粒径优选为20nm以上。另外,从可形成对比度高的滤波器节的方面考虑,颜料的一次粒径优选为100nm以下。特别优选的范围为25~85nm。

[0475] 另外,颜料的一次粒径由颜料的由TEM(透射型电子显微镜)获得的电子显微镜照

片求得。具体地说,首先将颜料粒子采样至栅网,制作 TEM 观察用的试样。接着,利用 TEM 观察该试样,对 100 个以上的颜料粒子分别测定一次粒子的短轴径和长轴径。然后,将它们的平均值作为颜料粒子的一次粒径。

[0476] < 咕吨系酸性染料 >

[0477] 本方式中优选的咕吨系酸性染料呈现红色~紫色,具有酸性染料及直接染料中的任一种形态。

[0478] 呈现红色~紫色的咕吨系酸性染料属于 C. I. 酸性红及 C. I. 酸性紫等酸性染料或 C. I. 直接红及 C. I. 直接紫等直接染料。这里,直接染料由于在结构中具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$),因此在本方式中作为酸性染料的一形态。

[0479] 作为咕吨系染料的酸性染料,例如可使用第 1 方式中说明过的酸性染料。咕吨系酸性染料中,罗丹明系染料由于发色性及耐受性优异,因此特别优选。

[0480] 本方式中使用的咕吨系酸性染料优选对于波长为 650nm 的光,透射率为 90% 以上;对于波长为 600nm 的光,透射率为 75% 以上;对于波长为 550nm 的光,透射率为 5% 以下;对于波长为 400nm 的光,透射率为 70% 以上。更优选对于波长为 650nm 的光,透射率为 95% 以上;对于波长为 600nm 的光,透射率为 80% 以上;对于波长为 550nm 的光,透射率为 10% 以下;对于波长为 400nm 的光,透射率为 75% 以上。

[0481] 另外,咕吨系酸性染料具有在 400 ~ 450nm 的波长区域内透射率高的分光特性。即,咕吨系酸性染料具有良好的分光特性。但是,咕吨系酸性染料与一般的染料同样缺乏耐光性及耐热性,对于在滤色器中要求高可靠性的图像显示器中使用而言,其特性并不足够。因而,为了改善这些染料的缺点,咕吨系酸性染料优选例如以与季铵化合物、叔胺、仲胺或伯胺的成盐产物的形态使用。咕吨系酸性染料特别优选以与季铵化合物的成盐产物的形态使用。

[0482] (咕吨系酸性染料与季铵化合物形成的成盐产物)

[0483] • 季铵化合物

[0484] 作为季铵化合物,例如可以与第 1 方式同样地使用在第 1 方式中说明过的季铵化合物。

[0485] • 成盐化处理

[0486] 咕吨系酸性染料与季铵化合物的成盐产物可通过与在第 1 方式中说明过的相同方法获得。

[0487] 成盐产物中,特别是 C. I. 酸性红 289 与阳离子部分的分子量为 350 ~ 800 的范围内的季铵化合物的成盐产物的溶剂溶解性优异,与蓝色颜料并用时,实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。另外,成盐产物通过与蓝色颜料并用实现良好性能的原因在于成盐产物一边溶解或分散于溶剂中一边吸附在蓝色颜料上。由此观点出发,优选蓝色颜料的一次粒径处于 20 ~ 100nm 的范围内。

[0488] 咕吨系酸性染料与季铵化合物的成盐产物的量相对于蓝色颜料 100 质量份优选为 1 ~ 80 质量份的范围内、更优选为 5 ~ 60 质量份的范围内。成盐产物的量少于 1 质量份时,可再现的色度区域变窄,超过 80 质量份时,无法获得所需的色相。

[0489] 《铜酞菁的胺化合物 (C)》

[0490] 作为着色剂,当将咕吨系酸性染料和季铵化合物的成盐产物与蓝色颜料并用时,

由于染料的高溶解性所引起的高透明性,与仅使用颜料的情况相比,可获得光亮度更高的滤波器节。但是,相反具有染料本身产生荧光、对比度降低的问题。其主要原因在于由于该荧光,黑色显示时的亮度提高。

[0491] 对于作为着色剂仅含有颜料的滤色器用蓝色着色组合物而言,以蓝色颜料的分散性提高所带来的对比度提高为目的,众所周知的是添加具有酸性取代基的铜酞菁化合物或者具有碱性取代基的铜酞菁化合物。

[0492] 另外,上述具有取代基的铜酞菁化合物由于在 400 ~ 450nm 的波长区域显示高透射率,因此作为添加于蓝色着色组合物中的成分是优选的。但是,当将可进一步高光亮度化的咕吨系染料与蓝色颜料一起使用时,会发生因咕吨系染料的荧光发光而对对比度降低的问题。当使用末端为酸的具有酸性取代基的铜酞菁化合物(例如铜酞菁的磺酸化合物等)时,未见解决该问题的效果。

[0493] 本发明人等为了解决该荧光发光导致对比度降低的问题进行了深入研究。结果本发明人等发现除了使用含有蓝色颜料和“咕吨系酸性染料与季铵化合物的成盐产物”的着色剂之外,通过使用后述的铜酞菁的胺化合物(C),可以消除咕吨系染料的荧光对显示造成的影响,即可降低黑色显示时的亮度,可实现高对比度化。

[0494] 利用这些物质时荧光消光效果变得显著的理由还不清楚,本发明人等按照如下所述考虑。铜酞菁的胺化合物(C)相对于咕吨系染料和铜酞菁颜料的相容性高,因此荧光消光的效率高。特别是铜酞菁磺酰胺化合物由于与咕吨系染料易形成电荷移动络合物,因此除了可获得上述效果之外,还可有效地抑制荧光发光本身。结果可获得极高的荧光消光效果。另外,除了上述荧光的消光效果之外,当使用铜酞菁磺酰胺化合物时,染料与铜酞菁蓝色颜料显示很高的相容性,因此可进一步抑制铜酞菁粒子及染料在抗蚀剂中不均所导致的光散射。其结果是,黑色显示时的亮度变得极低,可实现非常高的对比。

[0495] 作为铜酞菁的胺化合物(C),例如可举出具有碱性取代基的碱性化合物(铜酞菁磺酰胺化合物)、酸性取代基与季铵盐的成盐产物(铜酞菁磺酸铵盐)或导入有可具有取代基的邻苯二甲酰亚胺甲基的化合物。以下具体地进行说明。

[0496] 作为本方式中使用的铜酞菁的胺化合物(C),优选铜酞菁颜料具有碱性取代基的碱性化合物、特别是铜酞菁磺酸铵盐、铜酞菁叔胺或铜酞菁磺酰胺化合物。

[0497] 具体地说,可优选地使用下述通式(4)所示的铜酞菁的胺化合物(C)。

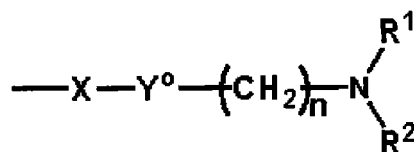
[0498] 通式(4):

[0499] P-Lm

[0500] [通式(4)中,P为m价的铜酞菁颜料残基、m为1~4的整数、L为选自通式(5)~(7)所示的取代基中的任一个。]

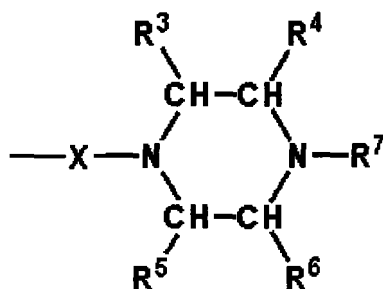
[0501] 通式(5):

[0502]



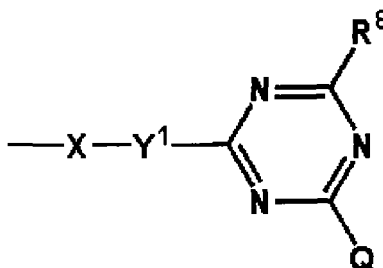
[0503] 通式(6):

[0504]



[0505] 通式 (7) :

[0506]



[0507] [通式 (5) ~ (7) 中,

[0508] X 为 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_2-$ 或直接键合 ;

[0509] Y^0 为 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 或直接键合 ;

[0510] n 为 1 ~ 10 的整数 ;

[0511] Y^1 为 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^9-\text{Z}-\text{NR}^{10}-$ 或直接键合 ;

[0512] R^9 及 R^{10} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 36 的烷基、碳原子数为 2 ~ 36 的链烯基或苯基 ;

[0513] Z 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数为 1 ~ 20 的亚芳基。

[0514] R^1 及 R^2 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 30 的烷基、碳原子数为 2 ~ 30 的链烯基, 或者 R^1 和 R^2 成为一体, 成为进一步含有氮、氧或硫原子的杂环 ;

[0515] R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基、碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基或碳原子数为 6 ~ 20 的亚芳基 ;

[0516] R^7 为氢原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 2 ~ 20 的链烯基 ;

[0517] R^8 为通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基 ;

[0518] Q 表示羟基、碳原子数为 1 ~ 20 的烷氧基、通式 (5) 所示的取代基或通式 (6) 所示的取代基。]

[0519] 作为为了形成通式 (5) ~ (7) 所示的取代基而使用的胺成分, 例如可举出二甲胺、二乙胺、甲基乙基胺、N, N- 乙基异丙基胺、N, N- 乙基丙基胺、N, N- 甲基丁基胺、N, N- 甲基异丁基胺、N, N- 丁基乙基胺、N, N- 叔丁基乙基胺、二异丙胺、二丙胺、N, N- 仲丁基丙基胺、二丁胺、二 - 仲丁胺、二异丁胺、N, N- 异丁基 - 仲丁基胺、二戊胺、二异戊胺、二己胺、二环己胺、二 (2- 乙基己基) 胺、二辛基胺、N, N- 甲基十八烷基胺、二癸基胺、二烯丙基胺、N, N- 乙基 - 1, 2- 二甲基丙基胺、N, N- 甲基己基胺、二油基胺、二硬脂胺、N, N- 二甲基氨基甲基胺、N, N- 二甲基氨基乙基胺、N, N- 二甲基氨基戊基胺、N, N- 二甲基氨基丁基胺、N, N- 二乙基氨基乙基胺、N, N- 二乙基氨基丙基胺、N, N- 二乙基氨基己基胺、N, N- 二乙基氨基丁基胺、N, N- 二乙基氨基戊基胺、N, N- 二丙基氨基丁基胺、N, N- 二丁基氨基丙基胺、N, N- 二丁基

氨基乙基胺、N,N-二丁基氨基丁基胺、N,N-二异丁基氨基戊基胺、N,N-甲基月桂基氨基丙基胺、N,N-乙基己基氨基乙基胺、N,N-二硬脂基氨基乙基胺、N,N-二油基氨基乙基胺、N,N-二硬脂基氨基丁基胺、哌啶、2-甲基哌啶、3-甲基哌啶、4-甲基哌啶、2,4-二甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶、3,5-二甲基哌啶、3-哌啶甲醇、哌啶酸、异哌啶甲酸、异哌啶甲酸甲酯、异哌啶甲酸乙酯、2-哌啶乙醇、吡咯烷、3-羟基吡咯烷、N-氨基乙基哌啶、N-氨基乙基-4-甲基哌啶、N-氨基乙基吗啉、N-氨基丙基哌啶、N-氨基丙基-2-甲基哌啶、N-氨基丙基-4-甲基哌啶、N-氨基丙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-丁基哌嗪、N-甲基高哌嗪、1-环戊基哌嗪、1-氨基-4-甲基哌嗪及1-环戊基哌嗪。

[0520] 具有碱性取代基的铜酞菁的胺化合物可以通过各种合成路径合成。例如,通过在铜酞菁中导入下述式(8)~(11)所示的取代基中的任一个后,使与上述取代基反应而形成通式(5)~(7)所示的取代基的上述胺成分、例如N,N-二甲基氨基丙基胺、N-甲基哌嗪、二乙胺或4-[4-羟基-6-[3-(二丁基氨基)丙基氨基]-1,3,5-三嗪-2-基氨基]苯胺反应,由此来获得。

[0521] 式(8): $-\text{SO}_2\text{Cl}$

[0522] 式(9): $-\text{COCl}$

[0523] 式(10): $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{Cl}$

[0524] 式(11): $-\text{CH}_2\text{Cl}$

[0525] 式(8)~(11)的取代基与上述胺成分的反应时,式(8)~(11)的取代基的一部分水解,氯也可以被羟基取代。此时,式(8)及(9)的取代基分别变成磺酸基及羧酸基,但均可以是游离酸的原样,也可以是与1~3价金属或上述单胺的盐。

[0526] 通式(7)所示的取代基可以通过各种合成路径合成。例如以氰尿酸氯为起始原料,使在氰尿酸氯的至少1个氯上形成通式(5)或(6)所示的取代基的胺成分、例如N,N-二甲基氨基丙基胺或N-甲基哌嗪反应,接着使氰尿酸氯的剩余氯与各种胺或醇等反应,由此来获得。

[0527] 本方式中所用铜酞菁的胺化合物中最优选的形态是作为铜酞菁碱性化合物的铜酞菁磺酰胺化合物。

[0528] 铜酞菁磺酰胺化合物是指在上述具有碱性取代基的铜酞菁化合物中X为 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_2-$ 、 Y^0 为 $-\text{NH}-$ 或直接键合、n为1~10的整数、 Y^1 为 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}^9-\text{Z}-\text{NR}^{10}-$ 的化合物。

[0529] (这里, R^9 及 R^{10} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为1~36的烷基、碳原子数为2~36的链烯基或苯基,Z为碳原子数为1~20的亚烷基、优选碳原子数为1~10的亚烷基、或者碳原子数为1~20的亚芳基、优选为碳原子数为1~10的亚芳基,作为例子,可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基及亚苯基。)

[0530] 本方式所用铜酞菁的胺化合物(C)可以仅使用1种,也可组合使用2种以上。

[0531] 本方式所用的铜酞菁的胺化合物(C)的配合量在使着色剂的总量为100质量份时,从来自染料的荧光的量子收率及溶解性的观点出发优选为0.01~200质量份的范围内、更优选为1~100质量份的范围内。

[0532] 本方式的着色剂组合物中,优选铜酞菁的胺化合物(C)与“咕吨系酸性染料和季铵化合物的成盐产物”的质量比例(胺化合物(C)的质量/“咕吨系酸性染料和季铵化合

物的成盐产物”的质量)为 0.3 ~ 1.5。小于 0.3 时,由于荧光的抑制及铜酞菁的胺化合物(C)的分散性不充分,因此对比度会降低;超过 1.5 时,对颜色特性造成影响、光亮度降低。更优选的质量比例为 0.4 ~ 1.2、最优选的质量比例为 0.5 ~ 1.1。

[0533] 《树脂(B)》

[0534] 树脂是使着色剂分散、染色、渗透的树脂,可以使用与第 1 方式中说明过的相同的树脂,可举出热塑性树脂及热固化性树脂等。另外,除了上述主要的树脂之外,作为辅助树脂,也可使用松香酯。即,树脂(B)包含主要树脂和任意的辅助树脂。

[0535] [热塑性树脂]

[0536] 作为热塑性树脂,可以使用与第 1 方式中说明过的相同的树脂。优选使用第 1 方式中说明过的方法(a)或(b)。

[0537] [热固化性树脂]

[0538] 作为热固化性树脂,与第 1 方式同样,可举出环氧树脂、苯并胍胺树脂、蜜胺树脂、脲醛树脂及酚醛树脂等。

[0539] [松香酯]

[0540] 本方式的着色组合物如上所述,除了上述树脂之外,为了提高颜料分散性以及提高并维持咕吨系染料的耐受性,还可含有松香酯作为辅助树脂。

[0541] 松香酯例如有以来自于松香的松香酸、新松香酸、左旋海松酸、氢化松香酸、海松酸、右旋海松酸等为主成分的脂松香(gum rosin)、浮油松香(tall rosin)、木松香、歧化松香、氢化松香、部分歧化松香、马来松香(maleic rosin)及其混合物与多元醇的酯(甘油酯、季戊四醇酯、二甘醇酯等,特别优选季戊四醇酯)。

[0542] 本方式中可使用的松香酯例如利用以下方法获得。

[0543] 以精制脂松香、精制木松香、精制聚合松香、精制歧化松香及精制浮油松香等精制松香为起始原料,通过用醇将其酯化而获得松香酯。在该酯化反应中,可以直接采用通常的条件。例如该酯化反应如下进行:在不活泼性气体的气流下,一边将精制松香和以下的醇加热至例如 150 ~ 300℃一边使其反应,将产生的水除去到体系之外,由此来进行反应。

[0544] 作为酯化中所使用的醇成分并无特别限定,例如可举出正辛醇、2-乙基己醇、癸醇及月桂醇等 1 元醇;乙二醇、二甘醇、丙二醇、新戊二醇及环己烷二甲醇等 2 元醇;甘油、三羟甲基乙烷及三羟甲基丙烷等 3 元醇;以及季戊四醇及二甘油等 4 元醇。其中,优选使用 3 元或 4 元的多元醇。它们可单独使用 1 种或可组合使用 2 种以上。

[0545] 另外,还可根据需要使用酯化催化剂或抗氧化剂。作为酯化催化剂,例如可举出醋酸及对甲苯磺酸等酸催化剂、氢氧化钙等碱金属的氢氧化物、以及氧化钙及氧化镁等金属氧化物。

[0546] 作为可使用的市售松香酯,例如可举出以下的松香酯。

[0547] (松香酯)

[0548] 荒川化学工业株式会社制 Pencil A、AZ、ESTER GUM AAG、AAL、A、AAV、105、HS、AT 等。

[0549] Harima Chemicals 公司制 NEOTALL G2、101K、NT-15、125HK、HARIESTER TF、NL、S、P、C、DS-70L、DS-90、DS-130 等。

[0550] (聚合松香酯)

- [0551] 荒川化学工业株式会社制 Pencil D-125、D-135、D-160 等。
- [0552] Harima Chemicals 公司制 HARIESTER KT-2。
- [0553] (歧化松香酯)
- [0554] 荒川化学工业株式会社制 SUPER ESTER A-75、A-100、A-115、-125、T-125 等。
- [0555] (松香改性马来酸树脂,松香改性富马酸树脂)
- [0556] 荒川化学工业株式会社制 Malkeed NO. 1、2、5、6、8、30A、31、32、33、34、3002 等。
- [0557] Harima Chemicals 公司制 HARIMACK T-80、R-100、M-453、M-130A、135GN、145P、R-120AH 等(氢化松香酯)。
- [0558] 荒川化学工业株式会社制 ESTER GUM H、HP、HD 等。
- [0559] 其中,优选使用聚合松香酯、歧化松香酯或松香改性马来酸树脂(包括松香改性富马酸树脂)。
- [0560] 本方式中使用的松香酯优选酸值为 100mgKOH/g 以下。更优选酸值为 40mgKOH/g 以下的松香酯。酸值的特别优选范围是 5 ~ 40mgKOH/g,为该范围内时,对于维持咕吨系酸性染料的性能特别有效。
- [0561] 另外,考虑到与上述主要树脂的相容性以及储存稳定性及生产率时,优选松香酯利用环球法的软化点为 70 ~ 150℃ 的范围内。低于 70℃ 时,储存稳定性降低、蓝色着色组合物易于凝集。而超过 150℃ 时,滤色器的密合性降低。这里,主要树脂是指上述的热塑性树脂及 / 或热固化性树脂。
- [0562] 松香酯的添加量相对于上述主要树脂 100 质量份优选为 0.3 ~ 5 质量份。松香酯的添加量小于 0.3 质量份时,难以获得效果。而该添加量多于 5 质量份时,可能会对树脂的性能造成负面影响。
- [0563] 《溶剂》
- [0564] 本方式的蓝色着色组合物中,与第 1 方式同样,为了容易地将着色剂充分地分散、渗透至着色剂载体中,以干燥膜厚达到 0.2 ~ 5 μm 的方式涂布在玻璃基板等基板上形成滤波器节,可以含有溶剂。
- [0565] 作为溶剂,可以同样地使用与第 1 方式相同的溶剂。
- [0566] 其中,从着色剂的分散性、溶解性、渗透性的方面考虑,优选使用丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯及乙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇乙酸酯类、苄醇等芳香族醇类或环己酮等酮类。其中优选使用环己酮。
- [0567] 《分散》
- [0568] 本方式的蓝色着色组合物可按照如下所述来制造:使用三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置将着色剂微细地分散于由树脂(B)、铜酞菁的胺化合物(C)、根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中,由此来制造。另外,本方式的蓝色着色组合物还可对将数种着色剂分别分散于着色剂载体中而得到的物质进行混合来制造。
- [0569] [分散助剂]
- [0570] 当将着色剂(A)分散于着色剂载体中时,可以适当地与第 1 方式同样,使用树脂型分散剂及表面活性剂等分散助剂。分散助剂使着色剂中的颜料成分分散的能力优异、防止分散后着色剂的再凝集的效果很大。因此,当使用利用分散助剂将着色剂分散于着色剂载体中而成的蓝色着色组合物时,可获得分光透射率高的滤色器。

[0571] 本方式的蓝色着色组合物还可进一步添加光聚合性化合物及 / 或光聚合引发剂, 作为滤色器用感光性蓝色着色组合物 (蓝色抗蚀材料) 使用。

[0572] 《光聚合性化合物》

[0573] 本方式中, 例如可以与第 1 方式同样地使用第 1 方式中说明过的光聚合性化合物。

[0574] 《光聚合引发剂》

[0575] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物在通过利用紫外线照射使该组合物固化的光刻法形成滤波器节时, 可以与第 1 方式同样, 添加光聚合引发剂等, 以溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态进行调整。

[0576] 《增感剂》

[0577] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物中可与第 1 方式同样, 进一步含有增感剂。

[0578] 《氧还原胺系化合物》

[0579] 另外, 本方式的蓝色着色组合物中还可含有具有将溶存的氧还原的作用的氧还原胺系化合物。

[0580] 作为这种氧还原胺系化合物, 例如可举出三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺、4- 二甲基氨基苯甲酸甲酯、4- 二甲基氨基苯甲酸乙酯、4- 二甲基氨基苯甲酸异戊酯、苯甲酸 2- 二甲基氨基乙酯、4- 二甲基氨基苯甲酸 2- 乙基己酯及 N, N- 二甲基对甲苯胺。

[0581] 《流平剂》

[0582] 本方式的蓝色着色组合物中, 为了优化透明基板上的组合物的流平性, 优选与第 1 方式同样地添加流平剂。

[0583] 《固化剂、固化促进剂》

[0584] 另外, 本方式的蓝色着色组合物为了辅助热固化性树脂的固化, 还可根据需要与第 1 方式同样地含有固化剂及固化促进剂等。

[0585] 《其它的添加剂成分》

[0586] 本方式的蓝色着色组合物中, 为了长时间基本稳定地保持组合物的粘度, 可以与第 1 方式同样地含有储存稳定剂。另外, 为了提高与透明基板的密合性, 可以与第 1 方式同样地含有硅烷偶联剂等密合提高剂。

[0587] 《抗氧化剂》

[0588] 本方式的蓝色着色组合物为了提高涂膜的透射率, 可以与第 1 方式同样地含有抗氧化剂。

[0589] 《感光性蓝色着色组合物的制法》

[0590] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物在以作为溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态的感光性蓝色着色组合物进行使用时, 例如可按照如下所述来获得: 通过将含有蓝色颜料及由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物所形成的成盐产物的着色剂、与含有树脂 (B)、铜酞菁的胺化合物 (C) 及根据需要使用的有机溶剂的着色剂载体的混合物供至使用了三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机、磨碎机及开放式轧辊型连续混炼机等各种分散装置的处理, 由此来调制蓝色着色组合物, 在该蓝色着色组合物中混合光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及根据需要使用的其他树脂、溶剂、分散剂及添加剂等, 由此来获得。

[0591] 《粗大粒子的除去》

[0592] 优选利用离心分离、烧结滤器及膜滤器等手段从本方式的滤色器用蓝色着色组合

物中除去 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、优选 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子及混入的灰尘。如此,滤色器用蓝色着色组合物优选实质上不含 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粒子。更优选全部的粒子实质上为 $0.3\mu\text{m}$ 以下。另外,这些粒径是通过利用动态光散射法的粒度分布测定装置“Nanos (Sysmex 株式会社)”测定的值。

[0593] 《滤色器》

[0594] 本方式的滤色器例如具备至少 1 个的红色滤波器节、至少 1 个的绿色滤波器节和至少 1 个的蓝色滤波器节,上述至少 1 个的蓝色滤波器节使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物形成。

[0595] 红色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含红色颜料和颜料载体的通常的红色着色组合物形成。另外,红色着色组合物中,还可与第 1 方式同样,并用橙色颜料及 / 或黄色颜料。

[0596] 绿色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含绿色颜料和颜料载体的通常的绿色着色组合物形成。

[0597] 另外,绿色着色组合物中,还可与第 1 方式同样,并用黄色颜料。

[0598] 《滤色器的制造方法》

[0599] 本方式的滤色器可以与第 1 方式同样,利用印刷法或光刻法来制造。

[0600] [实施例 B]

[0601] 以下根据实施例说明本方式,但本方式并不受其限定。另外,只要没有限定,则“份”表示“质量份”。

[0602] 首先对实施例及比较例所使用的丙烯酸树脂溶液、着色剂 (咕吨系染料及微细化颜料)、颜料分散体、含染料的树脂溶液、铜酞菁的胺化合物 (C) 以及滤色器制作时使用的红色及绿色抗蚀材料的制造方法进行说明。

[0603] 这里,丙烯酸树脂的重均分子量 (M_w) 为以聚苯乙烯换算计的重均分子量 (M_w)。重均分子量 (M_w) 的测定使用 TSKgel 柱 (Tosoh 公司制)、利用具备 RI 检测器的凝胶渗透色谱装置 (Tosoh 公司制、HLC-8120GPC) 进行。另外,作为展开溶剂,使用四氢呋喃 (THF)。

[0604] 颜料的微细化度利用颜料粒子的比表面积及平均一次粒径进行评价。比表面积的测定使用自动蒸汽吸附量测定装置 (日本 Bel 公司制“BELSORP18”),使用利用了氮吸附的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法进行。

[0605] 涂膜的对比度的测定利用以下方法进行。

[0606] (涂膜的对比度的测定法)

[0607] 使液晶显示器用背光单元射出的光入射至第 1 偏振片,使透过第 1 偏振片的直线偏振光透过着色组合物的干燥涂膜,进而入射至第 2 偏振片。然后,在第 1 及第 2 偏振片的透射轴相互平行的情况 (相当于白色显示) 和第 1 及第 2 偏振片的透射轴相互垂直的情况 (相当于黑色显示) 的两种情况下,测定第 2 偏振片上的亮度。对比度为第 1 及第 2 偏振片的透射轴平行时的亮度与这些透射轴垂直时的亮度之比。

[0608] 这里,作为亮度计,使用色彩亮度计 (TOPCON 公司制“BM-5A”),作为第 1 及第 2 偏振片,使用日东电工公司制“NPF-G1220DUN”。另外,亮度的测定为了将不必要的光阻断,将开有 1cm 见方的孔的黑色掩模重叠在第 2 偏振片上,对与该孔对应的区域进行测定测定。

[0609] 另外,当使上述直线偏振光透过着色组合物的干燥涂膜时,例如被颜料粒子散射

时,则变化成椭圆偏振光。其结果是,在第 1 及第 2 偏振片的透射轴平行时,透过第 2 偏振片的光量减少,即当由于涂膜中的颜料发生散射时,透射轴平行时的亮度降低,透射轴垂直时的亮度增加,因而对比度降低。

[0610] < 丙烯酸树脂溶液 1B ~ 4B 的制造方法 >

[0611] (丙烯酸树脂溶液 1B 的调制)

[0612] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 69.4 份。升温至 80℃,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加甲基丙烯酸正丁酯 13.3 份、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯 4.6 份、甲基丙烯酸 4.3 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯 (东亚合成株式会社制 “Alonix M110”) 7.4 份及 2,2'- 偶氮双异丁腈 0.4 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得重均分子量 (Mw) 为 26000 的丙烯酸树脂的溶液。之后,在该溶液中添加聚合松香酯 “PencelD-125” (荒川化学工业株式会社制) 0.6 份,在 80℃ 下搅拌 3 小时。

[0613] 将该树脂溶液冷却至室温后,采样其中的约 2g。在 180℃ 下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量% 的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液 1B。

[0614] (丙烯酸树脂溶液 2B 的调制)

[0615] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 205 份。升温至 80℃,将反应容器内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加甲基丙烯酸 20 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯 (东亚合成公司制 Alonix M110) 20 份、甲基丙烯酸甲酯 45 份、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯 8.5 份及 2,2'- 偶氮双异丁腈 1.33 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得共聚物树脂溶液。

[0616] 接着,停止氮气的供给,一边搅拌一边向该共聚物溶液总量注入干燥空气 1 小时,之后冷却至室温,在 70℃ 用 3 小时的时间滴加异氰酸 2- 甲基丙烯酰氧基乙酯 (昭和电工公司制 Karenz MOI) 6.5 份、月桂酸二丁基锡 0.08 份及环己酮 26 份的混合物。之后,在该溶液中添加聚合松香酯 “PencelD-125” (荒川化学工业株式会社制) 2.0 份,在 80℃ 下搅拌 30 分钟。

[0617] 将该树脂溶液冷却至室温后,采样其中的约 2g。在 180℃ 下加热 20 分钟将其干燥,测定不挥发成分。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到 20 质量% 的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液 2B。其中,该树脂溶液 2B 所含的丙烯酸树脂的重均分子量 (Mw) 为 18000。

[0618] (丙烯酸树脂溶液 3B 的调制)

[0619] 在可分离的 4 口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮 207 份。升温至 80℃,对烧瓶内进行氮置换后,由滴液管用 2 小时的时间滴加甲基丙烯酸 20 份、对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯 (东亚合成公司制 Alonix M110) 20 份、甲基丙烯酸甲酯 45 份、甘油单甲基丙烯酸酯 8.5 份及 2,2'- 偶氮双异丁腈 1.33 份的混合物。滴加结束后,继续反应 3 小时,获得共聚物树脂溶液。

[0620] 接着,停止氮气的供给,一边搅拌一边向该共聚物溶液总量注入干燥空气 1 小时,之后冷却至室温,在 70℃ 用 3 小时的时间滴加异氰酸 2- 甲基丙烯酰氧基乙酯 6.5 份、月桂酸二丁基锡 0.08 份、环己酮 26 份的混合物。之后,在该溶液中添加聚合松香酯 “Pencel

D-125”(荒川化学工业株式会社制)2.0份,在80℃下搅拌30分钟。

[0621] 将该树脂溶液冷却至室温后,采样其中的约2g。在180℃下加热20分钟将其干燥,测定不挥发成分的量。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到20质量%的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液3B。另外,该树脂溶液3B所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为19000。

[0622] (丙烯酸树脂溶液4B的调制)

[0623] 在可分离的4口烧瓶上安装温度计、冷却管、氮气导入管、滴液管及搅拌装置,在该反应容器中加入环己酮370份。升温至80℃,对烧瓶内进行氮置换后,由滴液管用2小时的时间滴加对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯(东亚合成公司制Alonix M110)18份、甲基丙烯酸苄酯10份、甲基丙烯酸缩水甘油酯18.2份、甲基丙烯酸甲酯25份及2,2'-偶氮双异丁腈2.0份的混合物。滴加结束后,升温至100℃,在该温度下反应3小时。之后,向该溶液中添加在环己酮50份中溶解有偶氮双异丁腈1.0份的液体,在100℃下继续反应1小时。接着,对容器内进行空气置换,向上述容器内投入丙烯酸9.3份(缩水甘油基的100%)、三(二甲基氨基)苯酚0.5份及氢醌0.1份。在120℃下继续反应6小时,在固体成分的酸值达到0.5时结束反应。接着,向如此获得的溶液中添加四氢邻苯二甲酸酐19.5份(所产生的羟基的100%)及三乙胺0.5份,在120℃下反应3.5小时,获得丙烯酸树脂的溶液。之后,在该溶液中添加聚合松香酯“Pencel D-125”(荒川化学工业株式会社制)2.0份,在80℃下搅拌30分钟。

[0624] 将该树脂溶液冷却至室温后,采样其中的约2g。在180℃下加热20分钟将其干燥,测定不挥发成分。根据如此获得的不挥发成分含量,在之前合成的树脂溶液中按照不挥发成分达到20质量%的方式添加环己酮,调制丙烯酸树脂溶液4B。其中,该树脂溶液4B所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为19000。

[0625] <咕吨系染料的制造方法>

[0626] (咕吨系染料([A2]-1B):罗丹明系成盐产物)

[0627] 按照以下顺序制造由C. I. 酸性红289和二烷基(烷基为C14~C18)二甲基氯化铵(Arquad 2HT-75)(阳离子部分的分子量为438~550)形成的咕吨系染料([A2]-1)。

[0628] 在7~15摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解C. I. 酸性红289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至70~90℃后,向其中一点一点地滴加Arquad 2HT-75。Arquad 2HT-75也可制成水溶液使用。Arquad 2HT-75滴加结束后,在70~90℃下搅拌该溶液60分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为C. I. 酸性红289和二烷基(烷基为C14~C18)二甲基氯化铵的成盐产物的咕吨系染料([A2]-1B)。

[0629] (咕吨系染料([A2]-2B):罗丹明系成盐产物)

[0630] 按照以下顺序制造由C. I. 酸性红289和二硬脂基二甲基氯化铵(Kohtamin D86P)(阳离子部分的分子量为550)形成的咕吨系染料([A2]-2B)。

[0631] 在7~15摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解C. I. 酸性红289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至70~90℃后,向其中一点一点地滴加Kohtamin D86P。Kohtamin D86P也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P滴加结束后,在70~90℃下搅拌该溶液60分钟。反应

的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的咕吨系染料 ([A2]-2B)。

[0632] (咕吨系染料 ([A2]-4B):咕吨系成盐产物)

[0633] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的咕吨系染料 ([A2]-4B)。

[0634] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 87,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后,向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后,在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的咕吨系染料 ([A2]-4B)。

[0635] <微细化颜料的制造方法>

[0636] (蓝色微细颜料 ([A1]-1B) 的制作)

[0637] 将作为三苯基甲烷系蓝色颜料的 C. I. 颜料蓝 1 (BASF 公司制“Fanal BlueD 6340”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入到不锈钢制 1 加仑捏合机 (井上制作所制) 中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗而除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的蓝色微细颜料 ([A1]-1B)。蓝色微细颜料 ([A1]-1B) 的比表面积为 $65\text{m}^2/\text{g}$,利用 TEM 观察获得的平均一次粒径为 55nm。

[0638] (蓝色微细颜料 ([A1]-2B) 的制作)

[0639] 将作为酞菁系蓝色颜料的 C. I. 颜料蓝 15:6 (东洋油墨制造株式会社制“LIONOL BLUE ES”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入到不锈钢制 1 加仑捏合机 (井上制作所制) 中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的蓝色微细颜料 ([A1]-2B)。蓝色微细颜料 ([A1]-2B) 的比表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$,利用 TEM 观察获得的平均一次粒径为 50nm。

[0640] (红色微细颜料的制备)

[0641] 将作为二酮基吡咯并吡咯系红色颜料的 C. I. 颜料红 254 (Ciba Japan 公司制“IRGAZIN RED 2030”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入到不锈钢制 1 加仑捏合机 (井上制作所制) 中,在 80℃下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃下干燥一昼夜,获得 190 份的红色微细颜料。红色微细颜料的比表面积为 $65\text{m}^2/\text{g}$,利用 TEM 观察获得的平均一次粒径为 54nm。

[0642] (绿色微细颜料的制备)

[0643] 将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 36 (东洋油墨制造株式会社制“Lionol green 6YK”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入到不锈钢制 1 加仑捏合机 (井上制

作所制)中,在80℃下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至80℃一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在85℃下干燥一昼夜,获得190份的绿色微细颜料。绿色微细颜料的比表面积为75m²/g,利用TEM观察获得的平均一次粒径为51nm。

[0644] (黄色微细颜料1B的制作)

[0645] 将作为异吲哚啉系黄色颜料的C. I. 颜料黄139(Ciba Japan公司制“Irgaphor Yellow 2R-CF”)500份、氯化钠500份及二甘醇250份加入到不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在120℃下混炼8小时。接着,将该混炼物投入到5升温水中,一边加热至70℃一边搅拌1小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在80℃下干燥一昼夜,获得490份的黄色微细颜料1B。黄色微细颜料1B的比表面积为80m²/g,利用TEM观察获得的平均一次粒径为49nm。

[0646] (黄色微细颜料2B的制作)

[0647] 将作为镍络合物系黄色颜料的C. I. 颜料黄150(Lanxess公司制:“E-4GN”)200份、氯化钠1400份及二甘醇360份加入到不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在80℃下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至80℃一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在85℃下干燥一昼夜,获得190份的黄色微细颜料2B。黄色微细颜料2B的比表面积为70m²/g,利用TEM观察获得的平均一次粒径为53nm。

[0648] (紫色微细颜料的制作)

[0649] 将作为二噁嗪系紫色颜料的C. I. 颜料紫23(东洋油墨制造株式会社制“LIONOGEN VIOLET RL”)200份、氯化钠1400份及二甘醇360份加入到不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在80℃下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至80℃一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在85℃下干燥一昼夜,获得190份的紫色微细颜料。紫色微细颜料的比表面积为95m²/g,利用TEM观察获得的平均一次粒径为45nm。

[0650] < 颜料分散体的制造方法 >

[0651] (颜料分散体(P-1B)的制作)

[0652] 均匀地搅拌下述混合物后,使用直径为0.5mm的二氧化锆珠粒,利用分散机(Eiger Japan公司制“MINIMODEL M-250 MKII”)进行5小时的分散处理。之后,利用5.0μm的滤器过滤分散液,获得颜料分散体(P-1B)。

[0653] 蓝色微细颜料([A1]-1B)(C. I. 颜料蓝1):11.0份

[0654] 丙烯酸树脂溶液1B:40.0份

[0655] 丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMAC):48.0份

[0656] 树脂型分散剂(Ciba Japan公司制“EFKA4300”):1.0份

[0657] (颜料分散体(P-2B)~(P-7B)的调制)

[0658] 除了将蓝色微细颜料([A1]-1B)改变为表7所示的颜料之外,与上述颜料分散体(P-1B)同样地调制颜料分散体(P-2B)~(P-7B)。

[0659] 表7

[0660]

颜料分散体	着色剂 (颜料)	
P- 1B	蓝色微细颜料 ([A1]-1B)	C.I.颜料蓝 1 (11.0 份)
P- 2B	蓝色微细颜料 ([A1]-2B)	C.I.颜料蓝 15: 6 (11.0 份)
P- 3B	红色微细颜料	C.I.颜料红 254 (11.0 份)
P- 4B	绿色微细颜料	C.I.颜料绿 36 (11.0 份)
P- 5B	黄色微细颜料 1B	C.I.颜料黄 139 (11.0 份)
P- 6B	黄色微细颜料 2B	C.I.颜料黄 150 (11.0 份)
P- 7B	紫色微细颜料	C.I.颜料紫 23 (11.0 份)

[0661] < 含染料的树脂溶液的制造 >

[0662] (含染料的树脂溶液 (DA-1B) 的调制)

[0663] 均匀地搅拌下述混合物后,使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒,利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250MKII”)进行 5 小时的分散处理。之后,利用 5.0 μm 的滤器过滤分散液,获得含染料的树脂溶液 (DA-1B)。

[0664] 成盐产物 1B :11.0 份

[0665] 丙烯酸树脂溶液 1B :40.0 份

[0666] 环己酮 :49.0 份

[0667] (含染料的树脂溶液 (DA-2B) ~ (DA-4B) 的调制)

[0668] 除了将成盐产物 1B 改变为表 8 所示的咕吨系染料之外,与上述含染料的树脂溶液 (DA-1B) 同样地调制含染料的树脂溶液 (DA-2B) 及 (DA-4B)。

[0669] 表 8

[0670]

含染料的 树脂溶液	着色剂 (染料)	
DA-1B	咕吨系染料[A2]-1B	罗丹明系成盐产物
DA-2B	咕吨系染料[A2]-2B	罗丹明系成盐产物
DA-4B	咕吨系染料[A2]-4B	咕吨系成盐产物

[0671] < 红色及绿色抗蚀材料的制造方法 >

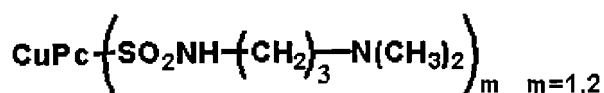
[0672] (红色抗蚀材料的调制)

[0673] 均匀地搅拌下述混合物后,利用 1.0 μm 的滤器进行过滤,获得红色抗蚀材料。

[0674] 颜料分散体 (P-3B) :50.0 份

[0675] 颜料分散体 (P-5B) :10.0 份

- [0676] 丙烯酸树脂溶液 1B :11.0 份
- [0677] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
- [0678] (新中村化学公司制“NK ESTERATMPT”) :4.2 份
- [0679] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份
- [0680] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份
- [0681] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 :23.2 份
- [0682] (绿色抗蚀材料的调制)
- [0683] 均匀地搅拌下述混合物后,利用 $1.0\mu\text{m}$ 的滤器进行过滤,获得绿色抗蚀材料。
- [0684] 颜料分散体 (P-4B) :45.0 份
- [0685] 颜料分散体 (P-6B) :15.0 份
- [0686] 丙烯酸树脂溶液 1B :11.0 份
- [0687] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
- [0688] (新中村化学公司制“NK ESTERATMPT”) :4.2 份
- [0689] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份
- [0690] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份
- [0691] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 :23.2 份
- [0692] <铜酞菁的胺化合物 (C) 的制造方法>
- [0693] 作为铜酞菁的胺化合物 (C-1B) 及 (C-2B),使用市售的物质。具体的物质名或化学结构示于表 9。
- [0694] (铜酞菁的胺化合物 (C-3B) 的制造 :铜酞菁磺酰胺化合物)
- [0695] 将铜酞菁 30 份投入到磺酰氯 300 份中,使其完全地溶解。接着,向该溶液中添加亚磺酰氯 24 份,慢慢加热至 101°C ,在该温度下反应 3 小时。将该反应液注入到冰水 9000 份中,搅拌后进行过滤及水洗。将所得滤饼分散于水 300 份中制成浆料,向该浆料添加 N,N-二甲基氨基丙基胺 15 份,在室温下搅拌 3 小时、然后在 60°C 下搅拌 2 小时。之后进行过滤、水洗及干燥,获得铜酞菁磺酰胺化合物 (E-3) 36 份。对所得铜酞菁磺酰胺化合物,利用 Waters 公司制液相色谱质谱联用仪 LCZ 对组成进行分析。其结果是,该产物不含具有 3 个以上取代基的物质,是以 85 : 15 的质量比含有具有 1 个下述式 (12) 的取代基的铜酞菁磺酰胺化合物 (C-3B-D1) 和具有 2 个下述通式 (12) 的取代基的铜酞菁磺酰胺化合物 (C-3B-D2) 的混合物。
- [0696] 通式 (12)
- [0697]



- [0698] (铜酞菁的胺化合物 (C-4B) ~ (C-6B) 的制造 :铜酞菁磺酰胺化合物)
- [0699] 除了将 N,N-二甲基氨基丙基胺改变为表 9 所示原料之外,与铜酞菁磺酰胺化合物 (C-3B) 同样地调制铜酞菁磺酰胺化合物 (C-4B) ~ (C-6B)。
- [0700] 表 9
- [0701]

铜酞菁的 胺化合物 (C)	制品名/结构式	原料	参考
C-1B (铜酞菁磺酸铵 盐)	“SOLSPERSE 5000” (日本 Lubrizol 公司制)		
C-2B (铜酞菁的叔胺 化合物)	$\text{CuPc}-(\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3$		
C-3B (铜酞菁磺酰胺 化合物)	$\text{CuPc}-(\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2)_m \quad m=1,2$	N-N-二甲 基氨基丙 基胺	m=1:65%, m=2:35% 的混合物
C-4B (铜酞菁磺酰胺 化合物)	$\text{CuPc}-(\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2)_m \quad m=1,2$	N-N-二异 丁基氨基 戊基胺	m=1:60%, m=2:40% 的混合物
C-5B (铜酞菁磺酰胺 化合物)	$\text{CuPc}-(\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_m \quad m=1,2$	2-甲基哌 啶	m=1:56%, m=2:44% 的混合物
C-6B (铜酞菁磺酰胺 化合物)	$\text{CuPc}-(\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N-CH}_3)_m \quad m=1,2$	1-氨基-4- 甲基哌嗪	m=1:65%, m=2:35% 的混合物

[0702]

D-1B (铜酞菁磺酸化 合物)	“SOLSPERSE 12000” (日本 Lubrizol 公司制)		
------------------------	-------------------------------------	--	--

[0703] 表 9 中, “CuPc” 表示铜酞菁残基。表 9 中, 作为铜酞菁化合物 (D-1B), 记载为 “SOLSPERSE 12000” (日本 Lubrizol 公司制)。

[0704] [实施例 1B ~ 6B 及 8B ~ 15B 以及比较例 1B、2B 及 4B]

[0705] < 蓝色着色组合物的制作 >

[0706] (实施例 1B : 蓝色着色组合物 (DB-1B))

[0707] 均匀地搅拌下述混合物后, 使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒, 利用分散机 (Eiger Japan 公司制 “MINIMODEL M-250 MKII”) 进行 5 小时的分散处理。之后, 利用 5.0 μm 的滤器过滤分散液, 获得含染料的树脂溶液 (DB-1B)。

[0708] 含染料的树脂溶液 (DA-1B) : 10.0 份

[0709] 颜料分散体 (P-1B) : 50.0 份

[0710] 丙烯酸树脂溶液 1B : 11.0 份

[0711] 环己酮 : 27.4 份

[0712] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制 “EFKA4300”) : 1.0 份

[0713] 铜酞菁的胺化合物 (C-1B) (日本 Lubrizol 公司制 “SOLPERSE5000”; 铜酞菁磺酸

铵盐):0.6份

[0714] (实施例 2B~6B 及 8B~15B 以及比较例 1B、2B 及 4B:蓝色着色组合物(DB-2B)~(DB-6B)、(DB-8B)~(DB-13B)及(DB-15B))

[0715] 除了将含染料的树脂溶液(DA-1B)、颜料分散体(P-1B)和铜酞菁的胺化合物(C-1B)分别改变为表 10 所示的含染料的树脂溶液、颜料分散体和铜酞菁的胺化合物之外,与上述蓝色着色组合物(DB-1B)同样地调制蓝色着色组合物(DB-2B)~(DB-6B)、(DB-8B)~(DB-13B)及(DB-15B)。另外,在一份的蓝色着色组合物中使用 2 种以上的颜料分散体,但含染料的树脂溶液和颜料分散体的总质量份在全部蓝色着色组合物中为 60 份。将所得蓝色着色组合物的配合示于表 10。

[0716] 表 10

[0717]

	蓝色着色组合物	蓝色着色组合物中的颜料分散体 或含染料的树脂溶液的配合量								评价结果
		含染料的树脂溶液	配合量	颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量	铜酞菁的胺化合物(C)或铜酞菁化合物	染料[A2]与化合物(C)的比例(C)/[A2]	对比度
实施例 1B	DB-1B	DA-1B	10 份	P-1B	50 份	-	-	C-1B	0.7	4100
实施例 2B	DB-2B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-2B	0.7	4320
实施例 3B	DB-3B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-3B	0.7	4970
实施例 4B	DB-4B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-3B	2.0	4960
实施例 5B	DB-5B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-3B	0.15	4820
实施例 6B	DB-6B	DA-2B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-3B	0.7	4950
实施例 8B	DB-8B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-4B	0.7	4950
实施例 9B	DB-9B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-5B	0.7	4950
实施例 10B	DB-10B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-6B	0.7	4950
实施例 11B	DB-11B	DA-4B	10 份	P-2B	50 份	-	-	C-3B	0.7	4950
比较例 1B	DB-12B	DA-1B	10 份	P-2B	50 份	-	-	D-1B	-	3450
比较例 2B	DB-13B	DA-1B	7 份	P-2B	50 份	P-6B	3 份	D-1B	-	3410
比较例 4B	DB-15B	-	10 份	P-2B	50 份	P-6B	10 份	-	-	3650

[0718] [滤色器用蓝色着色组合物(DB-1B)~(DB-6B)、(DB-8B)~(DB-13B)及(DB-15B)的评价]

[0719] 使用旋涂机将蓝色着色组合物(DB-1B)~(DB-6B)、(DB-8B)~(DB-13B)及(DB-15B)分别涂布在纵横尺寸为 100mm×100mm、厚度为 1.1mm 的玻璃基板上。各蓝色着色组合物按照 C 光源下的色度达到 $y = 0.06$ 的膜厚进行涂布。接着,在 230℃ 下对这些基板加热 20 分钟,在基板上形成蓝色着色层。之后,利用上述方法对形成有着色层的各基板分别求得对比度。将结果示于表 10。

[0720] 使用含铜酞菁的胺化合物(C)的蓝色着色组合物(实施例 1B~6B 及 8B~11B)

时,与使用不含铜酞菁的胺化合物(C)的蓝色着色组合物(比较例1B、2B及4B)相比,可实现高对比度。其中,使用含铜酞菁磺酰胺化合物的蓝色着色组合物(DB-3B)~(DB-6B)及(DB-8B)~(DB-11B)时,可实现特别高的对比度。

[0721] [实施例12B~20B及23B~26B以及比较例5B~6B及8B]

[0722] <抗蚀材料的制作>

[0723] (实施例12B:抗蚀材料(R-1B))

[0724] 均匀地搅拌下述混合物后,利用 $1.0\mu\text{m}$ 的滤器进行过滤,获得抗蚀材料(R-1B)。

[0725] 蓝色着色组合物(DB-1B):60.0份

[0726] 丙烯酸树脂溶液1B:11.6份

[0727] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学公司制“NK ESTERATMPT”):3.6份

[0728] 光聚合引发剂(Ciba Japan公司制“Irgacure 907”):1.2份

[0729] 增感剂(Hodogaya Chemical公司制“EAB-F”):0.4份

[0730] 乙二醇单甲基醚乙酸酯:23.2份

[0731] (实施例13B~20B及23B~26B以及比较例5B~6B及8B:抗蚀材料(R-2B)~(R-9B)、(R-12B)~(R-17B)及(R-19B))

[0732] 除了将蓝色着色组合物(DB-1B)和丙烯酸树脂溶液1B分别改变为表11所示的蓝色着色组合物和丙烯酸树脂溶液之外,与抗蚀材料(R-1B)同样地获得碱显影型抗蚀材料(R-2B)~(R-9B)、(R-12B)~(R-17B)及(R-19B)。将这些抗蚀材料的组成示于表11。

[0733] [抗蚀材料(R-1B)~(R-9B)、(R-12B)~(R-17B)及(R-19B)的评价]

[0734] 利用下述方法进行抗蚀材料(R-1B)~(R-9B)、(R-12B)~(R-17B)及(R-19B)的颜色特性(光亮度)及对比度的评价以及耐热性试验。

[0735] (颜色特性的评价)

[0736] 将上述抗蚀材料分别按照C光源下的色度达到 $y = 0.06$ 的膜厚涂布在玻璃基板上,在 230°C 下对这些基板加热20分钟,在基板上形成着色层。之后,使用显微分光光度计(Olympus光学公司制“OSP-SP200”)测定形成有着色层的基板的光亮度Y。将结果示于表11。

[0737] (对比度评价)

[0738] 利用上述方法对形成有着色层的各上述基板测定对比度。将结果示于表11。

[0739] (涂膜耐热性试验的方法)

[0740] 在透明基板上以使得干燥膜厚达到约 $2.5\mu\text{m}$ 的方式涂布抗蚀材料,借助具有规定图案的掩模用紫外线对该涂膜进行曝光。对该涂膜喷雾碱显影液除去未固化分,从而形成所需图案。之后,在烘箱内在 230°C 下对其加热1小时。放冷后,使用显微分光光度计(Olympus光学公司制“OSP-SP200”)测定所得涂膜的C光源下的色度1($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后,将其供至在烘箱内在 250°C 下加热1小时的耐热试验。进而测定C光源下的色度2($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。

[0741] 使用这些色度,利用下述计算式计算色差 ΔE_{ab^*} 。并且,根据色差 ΔE_{ab^*} ,以下述4个等级评价涂膜的耐热性。

$$[0742] \quad \Delta E_{ab^*} = \sqrt{[L^*(2) - L^*(1)]^2 + [a^*(2) - a^*(1)]^2 + [b^*(2) - b^*(1)]^2}$$

[0743] ◎ : ΔE_{ab}^* 小于 1.5

[0744] ○ : ΔE_{ab}^* 为 1.5 以上且小于 3.0

[0745] △ : ΔE_{ab}^* 为 3.0 以上且小于 5.0

[0746] × : ΔE_{ab}^* 为 5.0 以上

[0747] 将结果示于表 11。

[0748] 表 11

[0749]

	抗蚀材料	抗蚀材料的组成		化合物(C)		评价结果		
		蓝色着色组合物	丙烯酸树脂溶液	铜酞菁的胺化合物(C)	染料[A2]与化合物(C)的比例(C)/[A2]	光亮度 Y	对比度	耐热性
实施例 12B	R-1B	DB-1B	1B	C-1B	0.7	7.3	4550	△
实施例 13B	R-2B	DB-2B	1B	C-2B	0.7	7.3	4800	○
实施例 14B	R-3B	DB-3B	1B	C-3B	0.7	7.3	5520	○
实施例 15B	R-4B	DB-4B	1B	C-3B	2.0	7.2	5510	○
实施例 16B	R-5B	DB-5B	1B	C-3B	0.15	7.3	5350	○
实施例 17B	R-6B	DB-3B	2B	C-3B	0.7	7.3	5510	◎
实施例 18B	R-7B	DB-3B	3B	C-3B	0.7	7.3	5510	◎
实施例 19B	R-8B	DB-3B	4B	C-3B	0.7	7.3	5500	◎
实施例 20B	R-9B	DB-6B	1B	C-3B	0.7	7.3	5500	○
实施例 23B	R-12B	DB-8B	1B	C-4B	0.7	7.3	5500	○
实施例 24B	R-13B	DB-9B	1B	C-5B	0.7	7.3	5500	○
实施例 25B	R-14B	DB-10B	1B	C-6B	0.7	7.3	5510	○
实施例 26B	R-15B	DB-11B	1B	C-3B	0.7	7.3	5500	△
比较例 5B	R-16B	DB-12B	1B	D-1B	-	7.3	3850	○
比较例 6B	R-17B	DB-13B	1B	D-1B	-	7.3	3790	△
比较例 8B	R-19B	DB-15B	1B	-	-	6.8	4050	○

[0750] 与着色组合物的评价结果同样,对使用含有含蓝色颜料及由咕吨系酸性染料和季铵化合物形成的成盐产物的着色剂和铜酞菁的胺化合物(C)的抗蚀材料(R-1B)~(R-9B)及(R-12B)~(R-15B)的情况、与使用不含铜酞菁的胺化合物(C)的抗蚀材料(R-16B)、(R-17B)及(R-19B)的情况进行比较,可实现更高的对比度。其中,使用含铜酞菁磺酰胺化合物的抗蚀材料(R-3)~(R-9B)及(R-12B)~(R-15B)时,可实现特别高的对比度。认为其原因在于,在咕吨系染料和铜酞菁磺酰胺化合物之间,由于静电引力发挥作用,高效地进行了染料的荧光的消光,而且染料与铜酞菁蓝色颜料的相容性良好,因而铜酞菁粒子及染料在抗蚀剂中没有不均,抑制了光散射。

[0751] 另外,在铜酞菁的胺化合物(C)与“咕吨系酸性染料和季铵化合物的成盐产物”的质量比为0.3~1.5的范围内的实施例3B中,铜酞菁的胺化合物(C)对蓝色涂膜的颜色特性的影响很小。具体地说,实施例3B与上述质量比大于1.5的实施例4B相比,可实现更高的光亮度。并且,实施例3B与上述质量比小于0.3的实施例5B相比,抑制荧光的能力优异、可实现更高的对比度。

[0752] 实施例13B~20B及23B~26B中,作为蓝色颜料使用作为铜酞菁颜料的C.I. 颜料蓝15:6。因此,实施例13B~20B及23B~26B与作为蓝色颜料使用三芳基甲烷系C.I. 颜

料蓝 1 的实施例 12B 相比,可实现更为优异的耐热性。

[0753] 另一方面,代替咕吨染料使用微细颜料 (C. I. 颜料紫 23) 的比较例 8B 中,确认了光亮度的降低和对比度的降低。

[0754] 关于耐热性,确认了在咕吨染料中使用罗丹明系成盐产物的情况相比较于使用咕吨系成盐染料 (实施例 26B) 的情况或使用微细颜料 (C. I. 颜料紫 23) 的情况,可实现更优异的耐热性。另外,实施例 17B ~ 19B 也可实现优异的耐热性。认为其原因在于,由于在树脂溶液含有具有烯键的活性能量射线固化树脂,膜的固化性有所提高。

[0755] 由这些结果可知,使用本方式的着色组合物的抗蚀材料可实现优异的颜色特性 (光亮度) 以及高对比度及耐热性。

[0756] [实施例 27B ~ 35B 及 38B ~ 41B 以及比较例 9B ~ 10B 及 12B]

[0757] 使用所得抗蚀材料制作滤色器。

[0758] (实施例 27B :滤色器 (CF-1B))

[0759] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵,之后使用旋涂机涂布红色抗蚀材料。红色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.640$ 的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着,将该涂膜供至使用了由 0.2 质量%的碳酸钠水溶液所形成的碱显影液的喷雾显影,将未曝光部分除去,利用离子交换水洗涤。进而,在 230°C 下将该基板加热 20 分钟,形成红色滤波器节。

[0760] 接着,在该基板上利用与上述相同的方法涂布绿色抗蚀材料。绿色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $y = 0.600$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成绿色滤波器节。

[0761] 然后,在该基板上利用与上述相同的方法涂布蓝色抗蚀材料 (R-1B)。蓝色抗蚀材料 (R-1B) 按照 C 光源下的色度达到 $y = 0.06$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成蓝色滤波器节。如上所述获得滤色器 (CF-1B)。

[0762] (液晶显示器的制作)

[0763] 在滤色器 (CF-1B) 上形成由 ITO 构成的电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。另外,在另外准备的玻璃基板的一个面上形成 TFT 阵列及像素电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。

[0764] 接着,在一个玻璃基板的设有电极的面上使用密封剂形成具有将框内侧和外侧连通的通路的框状图案。接着,按照电极彼此相对、在中间夹有隔离珠粒地将这些基板贴合。

[0765] 然后,向如此获得的液晶盒的内部空间中由之前的通路注入液晶组合物。将通路密封后,在液晶盒的两面粘贴偏振片,获得液晶显示面板。

[0766] 之后,将液晶显示面板与背光单元等组合,完成液晶显示器。

[0767] (实施例 28B ~ 35B 及 38B ~ 41B 以及比较例 9B ~ 10B 及 12B :滤色器 (CF-2B) ~ (CB-9B)、(CB-12B) ~ (CB-17B) 及 (CF-19B))

[0768] 除了将抗蚀材料改变为表 12 所示的抗蚀材料之外,与滤色器 (CF-1B) 及上述液晶显示器同样地分别制作滤色器 (CF-2B) ~ (CB-9B)、(CB-12B) ~ (CB-17B) 及 (CF-19B) 及液晶显示器。图 1 表示这里所用的背光的发光光谱。

[0769] [滤色器 (CF-1B) ~ (CB-9B)、(CB-12B) ~ (CB-17B) 及 (CF-19B) 的评价]

[0770] 在上述液晶显示器上显示彩色图像,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定与红色、绿色及蓝色滤波器节相对应的区域的光亮度。由这些光亮度求得白色显示的光亮度。

[0771] 另外,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)对与红色、绿色及蓝色滤波器节相对应的区域分别测定对比度,由这些对比度求得白黑显示时的对比度。另外,可求出白黑显示时的对比度实用上为 7600 以上、优选为 7600 以上。将滤色器的评价结果示于表 12。

[0772] 表 12

[0773]

	滤色器	蓝色抗蚀材料	滤波器节的光亮度			白色显示的光亮度	滤波器节的对比度			白色显示的对比度
			红色	绿色	蓝色		红色	绿色	蓝色	
实施例 27B	CF-1B	R-1B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	4550	7619
实施例 28B	CF-2B	R-2B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	4800	7641
实施例 29B	CF-3B	R-3B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5520	7705
实施例 30B	CF-4B	R-4B	20.3	56.9	7.4	28.2	10500	7000	5510	7708
实施例 31B	CF-5B	R-5B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5350	7690
实施例 32B	CF-6B	R-6B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5510	7705
实施例 33B	CF-7B	R-7B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5510	7705
实施例 34B	CF-8B	R-8B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5500	7704
实施例 35B	CF-9B	R-9B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5500	7704
实施例 38B	CF-12B	R-12B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5500	7704
实施例 39B	CF-13B	R-13B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5500	7704
实施例 40B	CF-14B	R-14B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5510	7705
实施例 41B	CF-15B	R-15B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	5500	7704
比较例 9B	CF-16B	R-16B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	3850	7556
比较例 10B	CF-17B	R-17B	20.3	56.9	7.6	28.3	10500	7000	3790	7551
比较例 12B	CF-19B	R-19B	20.3	56.9	7.1	28.1	10500	7000	4050	7596

[0774] 比较例 9B、10B 及 12B 中使用的蓝色抗蚀材料不含含蓝色颜料 [A1] 和咕吨系染料 [A2] 的着色剂 (A) 及铜酞菁的胺化合物 (C)。实施例 27B ~ 35B 及 38B ~ 41B 与比较例 9B、10B 及 12B 相比,白黑显示时的对比度高、可实现实用性能。比较例 9B 及 10B 所实现的性能更低是由于比较例 9B 及 10B 中使用的蓝色抗蚀材料不含铜酞菁的胺化合物 (C),因此咕吨系染料所产生的荧光成分作为漏光发挥作用,其结果是,黑色表示时的亮度增高。另外,由比较例 12B 的结果可确认,当代替罗丹明系染料或咕吨系染料而使用微细颜料 (C. I. 颜料紫 23) 时,光亮度进一步降低。

[0775] 如上所述,通过并用含蓝色颜料 [A1] 和咕吨系染料 [A2] 的着色剂 (A) 与铜酞菁

的胺化合物 (C), 可获得颜色特性 (光亮度)、耐热性及对比度优异的滤色器用蓝色着色组合物和滤色器。

[0776] ○第 3 方式

[0777] 接着, 对第 3 方式进行说明。

[0778] 第 3 方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂。着色剂含蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。本方式中, 作为具有阳离子性基团的化合物, 使用胺。胺为选自伯胺、仲胺及叔胺中的至少 1 个。

[0779] 将第 3 方式所涉及的蓝色着色组合物用于滤色器的制造时, 可实现高光亮度和宽的色彩再现区域, 另外, 由于染料处于成盐产物的形态, 因此对于耐热性、耐光性及耐溶剂性也可实现优异的性能。

[0780] 另外, 以往的组合有铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料等的滤色器用蓝色着色组合物的透射光谱的峰位置位于 450nm 附近, 在 450nm 以下的短波长侧下透射率急剧降低。

[0781] 相对于此, 使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物时, 与使用铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料的组合的情况相比, 在 450nm 以下的短波长侧实现高的透射率。而且, 冷阴极管等多数背光的发光光谱例如在 425 ~ 500nm 的波长范围内或其附近具有峰波长。因此由本方式的滤色器用蓝色着色组合物获得的滤波器节可实现高光亮度。

[0782] <着色剂>

[0783] 本方式滤色器用蓝色着色组合物的着色剂含有由咕吨系酸性染料和选自伯胺、仲胺及叔胺中的至少 1 个形成的成盐产物 (A) 及蓝色颜料。

[0784] 通过并用成盐产物 (A) 和蓝色颜料, 如上所述在 425 ~ 500nm 的波长范围或其附近可实现高透射率。因此, 与组合了铜酞菁系颜料和二噁嗪系颜料的现有滤色器相比较, 可实现高光亮度和宽的色彩再现性。而且, 通过酸性染料的成盐, 除了实现高耐热性、耐光性及耐溶剂性之外, 还可实现高的溶剂溶解性。

[0785] (成盐产物 (A))

[0786] 对成盐产物 (A) 进行说明。由咕吨系酸性染料和伯胺、仲胺或叔胺的阳离子成分形成的成盐产物 (A) 所用的咕吨系酸性染料呈现红色~紫色, 具有染料的形态。

[0787] 呈现红色~紫色的咕吨系酸性染料属于 C. I. 酸性红及 C. I. 酸性紫等酸性染料或 C. I. 直接红及 C. I. 直接紫等直接染料。这里, 直接染料由于具有磺酸基, 因此本方式中作为酸性染料的一形态。

[0788] 成盐产物 (A) 属于由咕吨系酸性染料 (还包括直接染料) 和作为产生抗衡离子的抗衡成分的胺进行成盐、根据需要进行改性而得到的成盐染料。在该成盐反应中, 胺化合物在水溶液中作为铵离子存在, 与溶解于该水溶液中的酸性染料发生反应。这里, 优选使用醋酸水溶液。

[0789] [咕吨系酸性染料]

[0790] 对咕吨系酸性染料进行说明。作为咕吨系酸性染料, 可使用与第 1 方式相同的染料。

[0791] 其中, 优选使用 C. I. 酸性红 52、C. I. 酸性红 87、C. I. 酸性红 92、C. I. 酸性红 289 或 C. I. 酸性红 388。

[0792] [胺化合物]

[0793] 接着,对产生作为咕吨系酸性染料的抗衡离子的阳离子成分的胺进行说明。由于胺具有氨基,因此将其离子作为酸性染料的抗衡离子使用。

[0794] 作为成盐产物(A)的抗衡成分的胺,优选呈现无色或白色。

[0795] 这里,无色或白色是指所谓的透明的状态,定义为在可见光区域的400~700nm的总波长区域下透射率为95%以上、优选为98%以上的状态。即,上述胺必须不阻碍染料成分的发色、不会引起其颜色的改变。

[0796] 作为胺,可举出伯胺、仲胺及叔胺。其中,从耐热性及耐光性优异的方面出发,优选使用仲胺或叔胺。伯胺虽然一般来说与仲胺及叔胺相比在性能方面略差,但是通过将烷基的碳原子数最优化而成为优选的材料。

[0797] 胺的分子量优选为129~591的范围内、更优选为255~591的范围内。分子量小于129时,耐光性及耐热性降低、在溶剂中的溶解性会降低。另外,分子量大于591时,分子中的发色成分的比例降低,结果发色性降低、光亮度也降低。这里,分子量是根据结构式进行计算的,使C的原子量为12、H的原子量为1、N的原子量为14。

[0798] 另外,伯胺、仲胺及叔胺的更优选分子量如下所述。

[0799] 伯胺的分子量例如为129~297的范围、优选为255~297的范围内。分子量小于129时,有耐光性及耐热性降低、而且在溶剂中的溶解性降低的情况。而分子量大于297时,有分子中的发色成分的比例降低、发色性降低、光亮度也降低的倾向。

[0800] 仲胺的分子量例如为241~577的范围、优选为353~577的范围内。分子量小于241时,有耐光性及耐热性降低、在溶剂中的溶解性降低的情况。而分子量大于577时,有分子中的发色成分的比例降低、发色性降低、光亮度也降低的倾向。

[0801] 叔胺的分子量例如为255~591的范围、优选为311~591的范围内。分子量小于255时,有耐光性及耐热性降低、在溶剂中的溶解性降低的情况。而分子量大于591时,有分子中的发色成分的比例降低、发色性降低、光亮度也降低的倾向。

[0802] 仲胺及叔胺优选为下述通式(13)所示的化合物。

[0803] 通式(13):

[0804] $R_1R_2R_3N$

[0805] [通式(13)中, $R_1 \sim R_3$ 中的2个各自独立地表示碳原子数为8~22的烷基或苄基、1个表示氢原子或者碳原子数为1~22的烷基或苄基。]

[0806] 通过使 $R_1 \sim R_3$ 中的2个以上为碳原子数为8~22的烷基或苄基,相对于溶剂的溶解性变得良好。更优选 $R_1 \sim R_3$ 中的2个以上为碳原子数为12~22的烷基或苄基。当碳原子数小于8的烷基存在2个时,相对于溶剂的溶解性变差,易于产生涂膜异物。另外,存在碳原子数超过22的烷基时,会损害成盐产物(A)的发色性。通过存在2个碳原子数为8~22的基团,溶剂溶解性显著变得良好。

[0807] (伯胺)

[0808] 伯胺是下述通式(14)所示的物质。

[0809] 通式(14):

[0810] RNH_2

[0811] 这里,R例如为可具有取代基的脂肪族烃基或可具有取代基的芳香族烃基。伯胺

在 R 与氮原子之间可具有氧原子等。

[0812] 作为可具有取代基的脂肪族烃基或可具有取代基的芳香族烃基的上述取代基,例如可举出烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤原子、酰基氨基、酰基、烷基硫代基、芳基硫代基、羟基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、取代氨基甲酰基、取代氨基磺酰基、硝基、取代氨基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、取代烷基磺酰胺基及取代芳基磺酰胺基。

[0813] 作为伯胺,例如可举出甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺(月桂基胺)、十三烷胺、十四烷胺(肉豆蔻基胺)、十五烷胺、十六烷胺、硬脂胺、油胺、椰油烷基胺、牛油烷基胺、固化牛油烷基胺、烯丙基胺等脂肪族不饱和伯胺、苯胺及苄基胺。

[0814] 构成伯胺的烷基的碳原子数优选为 8~24 的范围内。碳原子数少于 8 时,难以溶解于有机溶剂中,另外无法实现高耐热性及耐光性。另外,碳原子数多于 24 时,作为染料的着色力会降低。碳原子数优选为 10~20 的范围内、更优选为 14~20 的范围内。

[0815] 优选的伯胺为具有辛胺的碳原子数以上的碳原子数的伯胺。这种伯胺通常作为碳原子数不同的化合物的混合物存在。即,这种伯胺具有碳原子数的分布。

[0816] 具体地说,例如可举出辛胺(碳原子数在 8~10 的范围内、碳原子数为 8 的以个数比计为 98%)、月桂基胺(碳原子数在 10~14 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 98%)、肉豆蔻基胺(碳原子数在 12~16 的范围内、碳原子数为 14 的以个数比计为 96%)、硬脂胺(碳原子数在 14~20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 93%)、椰油烷基胺、牛油烷基胺(碳原子数在 12~20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 64%)、固化牛油烷基胺(碳原子数在 12~20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 65%)及油胺(碳原子数在 14~20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 82%)。其中优选使用牛油烷基胺、固化牛油烷基胺、油胺或硬脂胺。

[0817] 作为具体可使用的市售的伯胺,例如可举出 Lion 公司制 ARMEEN 8D(辛胺)、ARMEEN 12D(月桂基胺)、ARMEEN 14D(肉豆蔻基胺)、ARMEEN18D(硬脂胺)、ARMEEN TD(牛油烷基胺)、ARMEEN HTD(固化牛油烷基胺)及 ARMEEN OD(油胺)以及花王公司制 FARMIN CS(椰子胺(Coconut Amine))、FARMIN 08D(辛胺)、FARMIN 20D(月桂基胺)、FARMIN 80(硬脂胺)、FARMIN 86T(硬脂胺)、FARMIN O(油胺)及 FARMIN T(牛油胺)。

[0818] (仲胺)

[0819] 仲胺是下述通式(15)所示的化合物。

[0820] 通式(15):

[0821] R_1R_2NH

[0822] 这里, R_1 及 R_2 例如为可具有取代基的脂肪族烃基或可具有取代基的芳香族烃基。仲胺在 R_1 或 R_2 与氮原子之间可具有氧原子等。

[0823] 作为可具有取代基的脂肪族烃基及可具有取代基的芳香族烃基的上述取代基,例如可举出烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤原子、酰基氨基、酰基、烷基硫代基、芳基硫代基、羟基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、取代氨基甲酰基、取代氨基磺酰基、硝基、取代氨基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、取代烷基磺酰胺基及取代芳基磺酰胺基。

[0824] 作为仲胺,例如可举出二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二戊胺、二烯丙基胺等脂肪族不饱和仲胺、甲基苯胺、乙基苯胺、二苄基胺、二苯基胺、二椰油烷基胺、二固

化牛油烷基胺及二硬脂胺。

[0825] 上述通式 (15) 所示的化合物中, 优选 R_1 及 R_2 为碳原子数为 8 ~ 22 的烷基或苄基的化合物。碳原子数为 8 以上的仲胺通常作为碳原子数更少的化合物和碳原子数更多的化合物的混合物存在。即, 这种仲胺通常具有碳原子数的分布。

[0826] 构成仲胺的烷基的碳原子的数量优选为 8 ~ 22 的范围内。碳原子数少于 8 时, 变得不溶于有机溶剂, 耐热性及耐光性也变差。另外, 碳原子数多于 22 时, 作为染料的着色力会降低。碳原子数优选为 12 ~ 18 的范围内、更优选为 14 ~ 18 的范围内。

[0827] 作为仲胺, 优选使用二椰油烷基胺 (碳原子数在 8 ~ 18 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 60%)、二固化牛油烷基胺 (碳原子数在 12 ~ 20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 65%) 或二硬脂胺 (碳原子数在 14 ~ 18 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 66%)。

[0828] 作为可具体使用的市售的仲胺, 例如可举出 Lion 公司制 ARMEEN 2C 及 ARMEEN 2HT 以及花王公司制 FARMIN D86。

[0829] (叔胺)

[0830] 叔胺是下述通式 (16) 所示的化合物。

[0831] 通式 (16) :

[0832] $R_1R_2R_3N$

[0833] 这里, $R_1 \sim R_3$ 例如为可具有取代基的脂肪族烃基或可具有取代基的芳香族烃基。叔胺在 $R_1 \sim R_3$ 与氮原子之间可具有氧原子等。

[0834] 作为可具有取代基的脂肪族烃基及可具有取代基的芳香族烃基的上述取代基, 例如可举出烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、卤原子、酰基氨基、酰基、烷基硫代基、芳基硫代基、羟基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、取代氨基甲酰基、取代氨基磺酰基、硝基、取代氨基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、取代烷基磺酰胺基及取代芳基磺酰胺基等。

[0835] 作为叔胺, 例如可使用三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺或三苄基胺。作为叔胺, 例如可使用下述通式 (17) 或 (18) 所示的叔胺。

[0836] 通式 (17) :

[0837] $RN(CH_3)_2$

[0838] 这里, R 是碳原子数为 8 ~ 22 的烷基或苄基。

[0839] 通式 (18) :

[0840] $R_1R_2NCH_3$

[0841] 这里, R_1 及 R_2 是碳原子数为 8 ~ 22 的烷基或苄基。

[0842] 碳原子数为 8 以上的叔胺通常作为碳原子数更少的化合物和碳原子数更多的化合物的混合物存在。即, 这种叔胺通常具有碳原子数的分布。

[0843] 构成叔胺、特别是通式 (17) 所示叔胺的烷基的碳原子的数量优选为 8 ~ 22 的范围内。碳原子数少于 8 时, 变得不溶于有机溶剂, 耐热性及耐光性也变差。另外, 碳原子数多于 22 时, 作为染料的着色力会降低。碳原子数优选为 12 ~ 18 的范围内、更优选为 14 ~ 18 的范围内。

[0844] 作为通式 (17) 所示的叔胺, 例如可举出 N- 甲基十二烷基胺 (碳原子数在 8 ~ 12 的范围内、碳原子数为 10 的以个数比计为 98%)、N- 甲基二椰油烷基胺 (碳原子数在 8 ~

18 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 60% 且碳原子数为 14 的以个数比计为 22%)、N- 甲基二固化牛油烷基甲基胺 (碳原子数在 12 ~ 20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 64% 且碳原子数为 16 的以个数比计为 30%)、N- 甲基二油基甲基胺 (碳原子数在 14 ~ 20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 84%) 及二月桂基单甲基胺 (碳原子数在 10 ~ 14 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 98%)。

[0845] 作为通式 (18) 所示的叔胺,例如可举出 N,N- 二甲基月桂基胺 (碳原子数在 10 ~ 14 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 98%)、N,N- 二甲基肉豆蔻基胺 (碳原子数在 12 ~ 16 的范围内、碳原子数为 14 的以个数比计为 96%)、N,N- 二甲基棕榈基胺 (碳原子数在 14 ~ 18 的范围内、碳原子数为 16 的以个数比计为 96%)、N,N- 二甲基硬脂基胺 (碳原子数在 14 ~ 20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 94%)、N,N- 二甲基山嵛基胺 (碳原子数在 22 ~ 24 的范围内、碳原子数为 22 的以个数比计为 92%)、N,N- 二甲基椰油烷基胺 (碳原子数在 12 ~ 16 的范围内、碳原子数为 12 的以个数比计为 61%)、N,N- 二甲基牛油烷基胺 (碳原子数在 12 ~ 16 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 65%)、N,N- 二甲基固化牛油烷基胺 (碳原子数在 12 ~ 16 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 80%) 及 N,N- 二甲基油基胺 (碳原子数在 16 ~ 20 的范围内、碳原子数为 18 的以个数比计为 93%)。

[0846] 作为通式 (17) 所示的市售的叔胺,例如可举出 Lion 公司制 ARMEENDM12D、DM14D、DM16D、DM18D、DM22D、DMCD、DMTD、DMMHTD 及 DMOD 以及花王公司制 FARMIN DM 系列。作为通式 (18) 所示的市售叔胺,例如可举出 Lion 公司制 ARMEEN M210D、M2C、M2HT 及 M20 以及花王公司制 FARMIN M2-2095 及 T-08。

[0847] 本方式中,优选使用通式 (18) 所示的叔胺,其原因在于抑制着色组合物的涂膜异物的效果优异。

[0848] [成盐化处理]

[0849] 由咕吨系酸性染料和胺化合物 (选自伯胺、仲胺及叔胺的任一个) 形成的成盐产物 (A) 可以利用以往已知的方法合成。

[0850] 举出一例,可以将胺化合物溶解于水后,在该水溶液中添加咕吨系酸性染料,对其搅拌即可。作为使胺化合物溶解于水的方法,例如优选将胺化合物与醋酸一起添加于水中,以醋酸盐的形态使其溶解于水中。溶解的胺化合物具有铵离子的形态。咕吨系酸性染料中的磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{SO}_3\text{Na}$) 与胺化合物的铵基 (NH_4^+) 发生键合,可获得成盐产物 (A)。作为溶剂,可代替水使用甲醇或乙醇。

[0851] 特别是,作为咕吨系染料的 C. I. 酸性红 289 与分子量 269 ~ 591 的胺化合物的成盐产物 (A) 的溶剂溶解性优异,与蓝色颜料并用时,可实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。将成盐产物 (A) 与蓝色颜料并用时可实现良好性能的原因在于,成盐产物 (A) 在溶解或分散于溶剂中的同时,吸附在蓝色颜料上。

[0852] (蓝色颜料)

[0853] 作为蓝色颜料,与第 1 方式相同使用酞菁系颜料及 / 或三芳基甲烷系色淀颜料。作为酞菁系颜料,优选使用铜酞菁蓝颜料。

[0854] [颜料的微细化]

[0855] 本方式的蓝色着色组合物中使用的上述蓝色颜料和可任意使用的其他颜料可以

与第 1 方式相同,进行盐磨处理实施微细化。从在着色剂载体中的分散良好的方面考虑,颜料的一次粒径优选为 20nm 以上。另外,从可形成对比度高的滤波器节的方面考虑,颜料的一次粒径优选为 100nm 以下。特别优选的范围为 25 ~ 85nm。另外,颜料的一次粒径与第 1 方式相同,通过由颜料的利用 TEM(透射型电子显微镜)获得的电子显微镜照片直接测量一次粒子大小的方法进行。

[0856] (其他的着色剂)

[0857] 本方式的蓝色着色组合物中,与第 1 方式同样,只要不影响效果的获得,则可添加其他的有机颜料。

[0858] 蓝色颜料以外的颜料的含量在使蓝色着色组合物的着色剂的总质量为 100 质量份时,优选为 20 质量份以下。多于 20 质量份时,难以满足作为蓝色所需要的色相。

[0859] <树脂>

[0860] 树脂是使着色剂、特别是成盐产物分散或使成盐产物染色或渗透的物质。作为树脂,例如可举出热塑性树脂或热固化性树脂,可以与第 1 方式同样地使用。

[0861] <溶剂>

[0862] 本方式的蓝色着色组合物中与第 1 方式同样,为了易于使着色剂充分地分散或溶解于着色剂载体中、按照干燥膜厚达到 0.2 ~ 5 μm 的方式涂布在玻璃基板等基板上而形成滤波器节,可以含有溶剂。

[0863] 作为溶剂,可使用与第 1 方式相同的溶剂。

[0864] 其中,从颜料及成盐产物(A)的分散性及溶解性良好的方面考虑,优选乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯及乙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇乙酸酯类、苄醇等芳香族醇类或环己酮等酮类。其中优选使用环己酮。

[0865] <着色组合物的制造方法>

[0866] 本方式的蓝色着色组合物可按照如下所述来制造:将由咕吨系酸性染料和胺化合物(其阳离子成分)形成的成盐产物(A)与根据情况的蓝色颜料等其他着色剂溶解或分散于由上述树脂和根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中,由此来制造。当将上述材料分散于着色剂载体中时,该蓝色着色组合物优选通过将它们与色素衍生物或树脂型分散剂等分散助剂一起供至使用了三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置的分散处理来制造。另外,本方式的蓝色着色组合物还可按照如下所述来制造:将成盐产物(A)和蓝色颜料等其他着色剂分别溶解或分散于着色剂载体中,之后对它们进行混合,由此来制造。

[0867] (分散助剂)

[0868] 将着色剂分散于着色剂载体中时,可以与第 1 方式同样,适当使用色素衍生物、树脂型分散剂及表面活性剂等分散助剂。

[0869] 本方式中,在色素衍生物中优选下述通式(19)所示的颜料衍生物。

[0870] 通式(19):

[0871] P-L_m

[0872] [这里,P 为有机颜料残基、蒽醌残基、吡啶酮残基或三嗪残基,L 为碱性取代基、酸性取代基或可具有取代基的邻苯二甲酰亚胺甲基,m 为 1 ~ 4 的整数。]

[0873] 作为构成该有机颜料残基的有机颜料,例如可举出二酮基吡咯并吡咯系颜料;偶

氮、双偶氮及多偶氮等偶氮系颜料；铜酞菁、卤化铜酞菁及无金属酞菁等酞菁系颜料；氨基蒽醌、二氨基二蒽醌、蒽嘧啶、黄烷士林、二并蒽酮、阴丹酮、皮蒽酮及蒽酮紫等蒽醌系颜料；喹吖啶酮系颜料；二噁嗪系颜料；紫环酮系颜料；花系颜料；硫蒽系颜料；异吲哚啉系颜料；异吲哚啉酮系颜料；喹酞酮系颜料；士林系颜料；以及金属络合物系颜料。

[0874] 本方式的蓝色着色组合物中，更优选使用的色素衍生物为铜酞菁的胺化合物。铜酞菁的胺化合物是指通式(19)中P为铜酞菁残基、L为碱性取代基的碱性化合物（铜酞菁磺酰胺化合物）、P为铜酞菁残基、L为酸性取代基的酸性化合物与季铵盐的成盐产物（铜酞菁磺酸铵盐化合物）、或P为铜酞菁残基、L导入有可具有取代基的邻苯二甲酰亚胺甲基的化合物。其中，最优选使用的色素衍生物为铜酞菁磺酰胺化合物。

[0875] 本方式的蓝色着色组合物还可添加光聚合性化合物及/或光聚合引发剂，作为滤色器用感光性着色组合物使用。

[0876] <光聚合性化合物>

[0877] 本方式中，可以同样地使用第1方式的光聚合性化合物。

[0878] <光聚合引发剂>

[0879] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物在通过包含利用紫外线照射使该组合物固化的步骤的光刻法来形成滤波器节时，与第1方式同样，可以添加光聚合引发剂等以溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态来调制。

[0880] <增感剂>

[0881] 进而，本方式的滤色器用蓝色着色组合物还可与第1方式同样地含有增感剂。

[0882] <流平剂>

[0883] 本方式的着色组合物中为了优化透明基板上的组合物的流平性，优选与第1方式同样地添加流平剂。

[0884] <固化剂、固化促进剂>

[0885] 另外，本方式的着色组合物中为了辅助热固化性树脂的固化，还可根据与第1方式同样地含有固化剂及固化促进剂等。

[0886] <其他的添加剂成分>

[0887] 本方式的蓝色着色组合物中为了长时间基本稳定地保持组合物的粘度，还可与第1方式同样地含有储存稳定剂。另外，为了提高与透明基板的密合性，还可与第1方式同样地含有硅烷偶联剂等密合提高剂。

[0888] <抗氧化剂>

[0889] 本方式的着色组合物中，为了提高涂膜的透射率，优选与第1方式同样地含有抗氧化剂。

[0890] <粗大粒子的除去>

[0891] 优选从本方式的着色组合物中与第1方式同样地将粗大粒子及混入的灰尘除去。

[0892] <滤色器>

[0893] 本方式的滤色器除了使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物之外，与第1方式同样地形成。

[0894] 红色滤波器节可以与第1方式同样地使用含红色颜料和着色剂载体的通常的红色着色组合物来形成。

[0895] 红色着色组合物中,可以与第1方式同样地并用橙色颜料及/或黄色颜料。

[0896] 绿色滤波器节可以与第1方式同样地使用含绿色颜料和着色剂载体的通常的绿色着色组合物来形成。

[0897] 绿色着色组合物中,可以与第1方式同样地并用黄色颜料。

[0898] <滤色器的制造方法>

[0899] 本方式的滤色器可以与第1方式同样地利用印刷法或光刻法来制造。

[0900] [实施例C]

[0901] 以下根据实施例说明本方式,但本发明并非限于此。另外,只要没有限定,则“份”表示“质量份”。另外,丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为以聚苯乙烯换算计的重均分子量(Mw)。重均分子量(Mw)的测定使用TSKgel柱(Tosoh公司制)、利用具备RI检测器的凝胶渗透色谱装置(Tosoh公司制、HLC-8120GPC)来进行。另外,作为展开溶剂,使用四氢呋喃(THF)。

[0902] 首先从实施例及比较例所用的丙烯酸树脂溶液、微细化颜料、成盐产物(A)、咕吨系化合物、颜料分散体、含成盐产物的树脂溶液、含咕吨系化合物的树脂溶液、红色抗蚀材料、绿色抗蚀材料的制造方法开始进行说明。

[0903] <丙烯酸树脂溶液1C~4C的制造方法>

[0904] (丙烯酸树脂溶液1C的调制)

[0905] 除了代替丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMAC)使用环己酮之外,利用与对于碱树脂溶液1A说明过的相同方法来调制丙烯酸树脂溶液1C。该树脂溶液1C所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为26000。

[0906] (丙烯酸树脂溶液2C的调制)

[0907] 利用与对于碱树脂溶液2A说明过的相同方法调制丙烯酸树脂溶液2C。该树脂溶液2C所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为18000。

[0908] (丙烯酸树脂溶液3C的调制)

[0909] 利用与对于碱树脂溶液3A说明过的相同方法调制丙烯酸树脂溶液3C。该树脂溶液3C所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为19000。

[0910] (丙烯酸树脂溶液4C的调制)

[0911] 利用与对于碱树脂溶液4A说明过的相同方法调制丙烯酸树脂溶液4C。该树脂溶液4C所含的丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为19000。

[0912] <微细化颜料的制造方法>

[0913] (蓝色微细颜料1C的制作)

[0914] 将作为酞菁系蓝色颜料的C.I. 颜料蓝15:6(东洋油墨制造株式会社制“LIONOL BLUE ES”、比表面积 $60\text{m}^2/\text{g}$)200份、氯化钠1400份及二甘醇360份加入不锈钢制1加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80°C 下混炼6小时。接着,将该混炼物投入到8升温水中,一边加热至 80°C 一边搅拌2小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85°C 下干燥一昼夜,获得190份的蓝色微细颜料1C。蓝色微细颜料1C的比表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0915] (蓝色微细颜料2C的制作)

[0916] 将作为三苯基甲烷系蓝色颜料的C.I. 颜料蓝1(BASF公司制“Fanal BlueD

6340”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 80℃下混炼 6 小时。接着，将该混炼物投入到 8 升温水中，一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 85℃下干燥一昼夜，获得 190 份的蓝色微细颜料 2C。蓝色微细颜料 2C 的比表面积为 65m²/g。

[0917] （紫色微细颜料 1C 的制作）

[0918] 将作为二噁嗪系紫色颜料的 C. I. 颜料紫 23（东洋油墨制造株式会社制“LIONOGEN VIOLET RL”）200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 80℃下混炼 6 小时。接着，将该混炼物投入到 8 升温水中，一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 85℃下干燥一昼夜，获得 190 份的紫色微细颜料 1C。紫色微细颜料 1C 的比表面积为 95m²/g。

[0919] （红色微细颜料 1C 的制作）

[0920] 将作为二酮基吡咯并吡咯系红色颜料的 C. I. 颜料红 254（Ciba Japan 公司制“IRGAZIN RED 2030”）200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 80℃下混炼 6 小时。接着，将该混炼物投入到 8 升温水中，一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 85℃下干燥一昼夜，获得 190 份的红色微细颜料 1C。红色微细颜料 1C 的比表面积为 70m²/g。

[0921] （黄色微细颜料 1C 的制作）

[0922] 将作为异吡啶系黄色颜料的 C. I. 颜料黄 139（Ciba Japan 公司制“Irgaphor Yellow 2R-CF”）500 份、氯化钠 500 份及二甘醇 250 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 120℃下混炼 8 小时。接着，将该混炼物投入到 5 升温水中，一边加热至 70℃一边搅拌 1 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 80℃下干燥一昼夜，获得 490 份的黄色微细颜料 1C。黄色微细颜料 1C 的比表面积为 70m²/g。

[0923] （绿色微细颜料 1C 的制作）

[0924] 将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 36（东洋油墨制造株式会社制“Lionol green 6YK”）200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 80℃下混炼 6 小时。接着，将该混炼物投入到 8 升温水中，一边加热至 80℃一边搅拌 2 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 85℃下干燥一昼夜，获得 190 份的绿色微细颜料 1C。绿色微细颜料 1C 的比表面积为 75m²/g。

[0925] （黄色微细颜料 2C 的制作）

[0926] 将作为镍络合物系黄色颜料的 C. I. 颜料黄 150（Lanxess 公司制“E-4GN”）200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机（井上制作所制）中，在 80℃下混炼 6 小时。接着，将该混炼物投入到 8 升温水中，一边升温至 80℃一边搅拌 2 小时，制成浆料状。重复进行过滤及水洗，除去氯化钠及二甘醇后，在 85℃下干燥一昼夜，获得 190 份的黄色微细颜料 2C。黄色微细颜料 2C 的比表面积为 65m²/g。

[0927] <成盐产物 (A) 的制造方法>

[0928] （成盐产物 (A-1C)）

[0929] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和硬脂胺（花王制 FARMIN 80）（分子量 269）形成的成盐产物 (A-1C)。

[0930] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-1C)。

[0931] (成盐产物 (A-2C))

[0932] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二硬脂胺 (花王制 FARMIND80) (分子量 521) 形成的成盐产物 (A-2C)。

[0933] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-2C)。

[0934] (成盐产物 (A-3C))

[0935] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二椰油烷基胺 (分子量 353) 形成的成盐产物 (A-3C)。

[0936] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二椰油烷基胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二椰油烷基胺的成盐产物的成盐产物 (A-3C)。

[0937] (成盐产物 (A-4C))

[0938] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和 N- 甲基二癸基胺 (分子量 311) 形成的成盐产物 (A-4C)。

[0939] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加 N- 甲基二癸基胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和 N- 甲基二癸基胺的成盐产物的成盐产物 (A-4C)。

[0940] (成盐产物 (A-5C))

[0941] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和 N- 甲基二固化牛油烷基甲基胺 (分子量 367 ~ 591 的范围) 形成的成盐产物 (A-5C)。

[0942] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加 N- 甲基二固化牛油烷基甲基胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289

也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和 N- 甲基二固化牛油烷基甲基胺的成盐产物的成盐产物 (A-5C)。

[0943] (成盐产物 (A-6C))

[0944] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和 N- 丁基二甲基胺 (分子量 101) 形成的成盐产物 (A-6C)。

[0945] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加 N- 丁基二甲基胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和 N- 丁基二甲基胺的成盐产物的成盐产物 (A-6C)。

[0946] (成盐产物 (A-7C))

[0947] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和二硬脂胺 (花王制 FARMIN D80) (分子量 521) 形成的成盐产物 (A-7C)。

[0948] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 52。C. I. 酸性红 52 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 52 和二硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-7C)。

[0949] (成盐产物 (A-8C))

[0950] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 87 和二硬脂胺 (花王制 FARMIN D80) (分子量 521) 形成的成盐产物 (A-8C)。

[0951] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 87。C. I. 酸性红 87 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 87 和二硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-8C)。

[0952] (成盐产物 (A-9C))

[0953] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 92 和二硬脂胺 (花王制 FARMIN D80) (分子量 521) 形成的成盐产物 (A-9C)。

[0954] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 92。C. I. 酸性红 92 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上

滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 92 和二硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-9C)。

[0955] (成盐产物 (A-10C))

[0956] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 388 和二硬脂胺 (花王制 FARMIND80) (分子量 521) 形成的成盐产物 (A-10C)。

[0957] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二硬脂胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 388。C. I. 酸性红 388 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 388 和二硬脂胺的成盐产物的成盐产物 (A-10C)。

[0958] (成盐产物 (A-11C))

[0959] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二丙胺 (东京化成制) (分子量 101) 形成的成盐产物 (A-11C)。

[0960] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二丙胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二丙胺的成盐产物的成盐产物 (A-11C)。

[0961] (成盐产物 (A-12C))

[0962] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二山嵛基甲基胺 (分子量 647) 形成的成盐产物 (A-12C)。

[0963] 在 10 ~ 20% 的醋酸水溶液中添加二山嵛基甲基胺,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 60℃ 后,向其中一点一点地滴加 C. I. 酸性红 289。C. I. 酸性红 289 也可制成水溶液使用。滴加结束后,为了充分地使其反应,在 60℃ 下将该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二山嵛基甲基胺的成盐产物的成盐产物 (A-12C)。

[0964] < 咕吨系化合物的制造方法 >

[0965] (咕吨系化合物 (C-1C) 及 (C-2C))

[0966] 利用与咕吨系化合物 (C-1A) 及 (C-2A) 有关的上述相同的方法,分别调制咕吨系化合物 (C-1C) 及 (C-2C)。

[0967] < 颜料分散体的制造方法 >

[0968] (颜料分散体 (DP-1C) 的制作)

[0969] 均匀地搅拌下述的混合物后,使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒,利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250 MKII”) 进行 5 小时的分散处理。之后,利用 5.0 μm

的滤器过滤分散液,获得颜料分散体 (DP-1C)。

[0970] 蓝色微细颜料 1C (C. I. 颜料蓝 15:6) :9.5 份

[0971] 色素衍生物 1C (铜酞菁磺酰胺化合物) :1.5 份

[0972] 表面活性剂 1C (东邦化学公司制“Toho1 N-120” (椰子油脂肪酸单乙醇酰胺)) :0.2 份

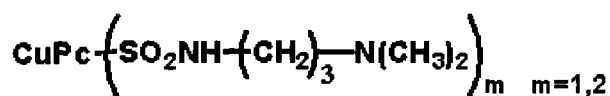
[0973] 丙烯酸树脂溶液 1C :39.8 份

[0974] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :48.0 份

[0975] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制“EFKA4300”) :1.0 份

[0976] 另外,色素衍生物 1C (铜酞菁磺酰胺化合物) 是以 65 : 35 的质量比含有下述结构式所示的化合物中 $m = 1$ 的化合物与下述结构式所示的化合物中 $m = 2$ 的化合物的混合物。

[0977]



[0978] (颜料分散体 (DP-2C) 的制作)

[0979] 均匀地搅拌下述的混合物后,使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒,利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250 MKII”) 进行 5 小时的分散处理。之后,利用 $5.0 \mu\text{m}$ 的滤器过滤分散液,获得颜料分散体 (DP-2C)。

[0980] 蓝色微细颜料 2C (C. I. 颜料蓝 1) :11.0 份

[0981] 丙烯酸树脂溶液 1C :40.0 份

[0982] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :48.0 份

[0983] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制“EFKA4300”) :1.0 份

[0984] (颜料分散体 (DP-3C) ~ (DP-7C) 的调制)

[0985] 除了将蓝色微细颜料 1C 改变为表 13 所示的颜料之外,与上述颜料分散体 (DP-2C) 同样地调制颜料分散体 (DP-3C) ~ (DP-7C)。

[0986] 表 13

颜料分散体	着色剂 (颜料)	
DP-1C	蓝色微细颜料 1C	C.I.颜料蓝 15: 6
DP-2C	蓝色微细颜料 2C	C.I.颜料蓝 1
DP-3C	紫色微细颜料 1C	C.I.颜料紫 23
DP-4C	红色微细颜料 1C	C.I.颜料红 254
DP-5C	黄色微细颜料 1C	C.I.颜料黄 139
DP-6C	绿色微细颜料 1C	C.I.颜料绿 36
DP-7C	黄色微细颜料 2C	C.I.颜料黄 150

[0987] < 含成盐产物的树脂溶液及含咕吨系化合物的树脂溶液的制造方法 >

[0988] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C) 的调制)

[0989] 均匀地搅拌下述的混合物后,使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒,利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250MKII”) 进行 5 小时的分散处理。之后,利用 $5.0 \mu\text{m}$

的滤器过滤分散液,获得含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C)。

[0991] 成盐产物 (A-1C) :11.0 份

[0992] 丙烯酸树脂溶液 1C :40.0 份

[0993] 环己酮 :49.0 份

[0994] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-2C) ~ (DA-12C) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1C) 及 (DC-2C) 的调制)

[0995] 除了将成盐产物 (A-1C) 改变为表 14 所示的成盐产物 (A) 或咕吨系化合物之外,与上述的含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C) 同样地调制含成盐产物的树脂溶液 (DA-2C) ~ (DA-12C) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1C) 及 (DC-2C)。

[0996] 表 14

[0997]

含着色剂的树脂溶液	成盐产物 (A) 或咕吨系化合物
DA-1C	成盐产物 A-1C
DA-2C	成盐产物 A-2C
DA-3C	成盐产物 A-3C
DA-4C	成盐产物 A-4C
DA-5C	成盐产物 A-5C
DA-6C	成盐产物 A-6C
DA-7C	成盐产物 A-7C
DA-8C	成盐产物 A-8C
DA-9C	成盐产物 A-9C
DA-10C	成盐产物 A-10C
DA-11C	成盐产物 A-11C
DA-12C	成盐产物 A-12C
DC-1C	咕吨系化合物 C-1C
DC-2C	咕吨系化合物 C-2C

[0998] < 红色及绿色抗蚀材料的制造方法 >

[0999] (红色抗蚀材料的调制)

[1000] 均匀地搅拌下述的混合物后,利用 1.0 μm 的滤器过滤,获得红色抗蚀材料。

[1001] 颜料分散体 (DP-4C) :50.0 份

- [1002] 颜料分散体 (DP-5C) :10.0 份
- [1003] 丙烯酸树脂溶液 1C :11.0 份
- [1004] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTER ATMPT”) :4.2 份
- [1005] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份
- [1006] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份
- [1007] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :23.2 份
- [1008] (绿色抗蚀材料的调制)
- [1009] 均匀地搅拌下述的混合物后,利用 $1.0\mu\text{m}$ 的滤器过滤,获得绿色抗蚀材料。
- [1010] 颜料分散体 (DP-6C) :45.0 份
- [1011] 颜料分散体 (DP-7C) :15.0 份
- [1012] 丙烯酸树脂溶液 1C :11.0 份
- [1013] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTERATMPT”) :4.2 份
- [1014] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份
- [1015] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份
- [1016] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :23.2 份
- [1017] [实施例 1C ~ 12C 以及比较例 1C 及 2C]
- [1018] (实施例 1C :着色组合物 (DB-1C))
- [1019] 均匀地搅拌下述的混合物后,利用 $5.0\mu\text{m}$ 的滤器过滤,获得混合着色组合物。
- [1020] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C) :2.2 份
- [1021] 颜料分散体 (DP-1C) :8.8 份
- [1022] 丙烯酸树脂溶液 1C :40.0 份
- [1023] 环己酮 :49.0 份
- [1024] (实施例 2C ~ 12C 以及比较例 1C 及 2C :着色组合物 (DB-2C) (DB-14C))
- [1025] 除了将含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C) 改变为表 15 所示的含成盐产物的树脂溶液或含咕吨系化合物的树脂溶液之外,与着色组合物 (DB-1C) 同样地调制着色组合物 (DB-2C) ~ (DB-14C)。
- [1026] (涂膜异物试验方法)
- [1027] 对上述的着色组合物评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 $2.0\mu\text{m}$ 的方式将着色组合物涂布在透明基板上,在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟,获得试验基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够观察到的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 15。
- [1028] 表 15

[1029]

	着色组合物	含成盐产物的树脂溶液或 含咕吨系化合物的树脂溶液	涂膜异物
实施例 1C	DB-1C	DA-1C	○
实施例 2C	DB-2C	DA-2C	◎
实施例 3C	DB-3C	DA-3C	◎
实施例 4C	DB-4C	DA-4C	◎
实施例 5C	DB-5C	DA-5C	◎
实施例 6C	DB-6C	DA-6C	△
实施例 7C	DB-7C	DA-7C	◎
实施例 8C	DB-8C	DA-8C	◎
实施例 9C	DB-9C	DA-9C	◎
实施例 10C	DB-10C	DA-10C	◎
实施例 11C	DB-11C	DA-11C	△
实施例 12C	DB-12C	DA-12C	◎
比较例 1C	DB-13C	DC-1C	×
比较例 2C	DB-14C	DC-2C	×

[1030] 表 15 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[1031] ◎:总粒子数小于 5 个

[1032] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1033] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1034] ×:总粒子数为 100 个以上

[1035] 总粒子数小于 20 个时,基本不会发生异物所导致的涂布不均。而总粒子数为 20 个以上且小于 100 个时,虽然异物很多,但处于使用上没有问题的水平。当总粒子数为 100 个以上时,会发生异物所导致的涂布不均(斑)。

[1036] 由本方式的含成盐产物(A)和蓝色颜料的着色组合物获得的涂膜的异物(未溶解异物)很少。另一方面,由含咕吨系化合物(C-1C)及(C-2C)的着色组合物获得的涂膜的异物非常多。即,当使咕吨系染料与伯、仲或叔胺成盐时,与取代了咕吨系染料的官能团的情况相比,可实现更优异的性能。

[1037] 实施例 6C 及 11C 中,成盐产物的阳离子部分的分子量为 101,小于实施例 1C~10C。因此,实施例 6C 及 11C 与实施例 1C~10C 相比,涂膜异物更多。但是,实施例 6C 及 11C 的涂膜异物的量超出实用水平。

[1038] 另外,实施例 1C 中使用伯胺和咕吨系染料的成盐产物、实施例 2C 及 3C 中使用仲胺和咕吨系染料的成盐产物、实施例 4C~6C 中使用叔胺和咕吨系染料的成盐产物。由于这些胺任一个均含碳原子数为 8 以上的烷基链,因此实施例 1C~6C 中,有关涂膜异物的评价结果良好。特别是仲胺的情况相比伯胺的情况可获得优异的结果,叔胺的情况下可获得更优异的结果。

[1039] [实施例 13C~32C 及比较例 3C~5C]

[1040] (实施例 13C:抗蚀材料(R-1C))

[1041] 均匀地搅拌下述的混合物后,利用 1.0 μm 的滤器过滤,获得碱显影型抗蚀材料 (R-1C)。

[1042] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1C) :12.0 份

[1043] 颜料分散体 (DP-1C) :48.0 份

[1044] 丙烯酸树脂溶液 1C :11.0 份

[1045] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTER ATMPT”) :4.2 份

[1046] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[1047] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司“EAB-F”) :0.4 份

[1048] 环己酮 :23.2 份

[1049] (实施例 14C ~ 32C 及比较例 3C ~ 5C :抗蚀材料 (R-2C) ~ (R-23C))

[1050] 除了将含着色剂的树脂溶液及颜料分散体的种类及配合量和丙烯酸树脂溶液的种类如表 16 所示地改变之外,与抗蚀材料 (R-1C) 同样地获得碱显影型抗蚀材料 (R-2C) ~ (R-23C)。

[1051] 表 16

[1052]

	抗蚀材料	抗蚀材料中的着色剂分散体的配合量						丙烯酸树脂溶液
		含成盐产物的树脂溶液(着色剂分散体)	配合量	颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量	
实施例 13C	R-1C	DA-1C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 14C	R-2C	DA-2C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 15C	R-3C	DA-3C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 16C	R-4C	DA-4C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 17C	R-5C	DA-5C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 18C	R-6C	DA-6C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 19C	R-7C	DA-7C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 20C	R-8C	DA-8C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 21C	R-9C	DA-9C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 22C	R-10C	DA-10C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 23C	R-11C	DA-11C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 24C	R-12C	DA-12C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
实施例 25C	R-13C	DA-2C	6 份	DP-1C	51 份	DP-3C	3 份	1C
实施例 26C	R-14C	DA-2C	18 份	DP-2C	42 份			1C
实施例 27C	R-15C	DA-2C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	2C
实施例 28C	R-16C	DA-2C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	3C
实施例 29C	R-17C	DA-2C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	4C
实施例 30C	R-18C	DA-5C	6 份	DP-1C	51 份	DP-3C	3 份	1C
实施例 31C	R-19C	DA-5C	18 份	DP-2C	42 份			1C
实施例 32C	R-20C	DA-5C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	2C
比较例 3C	R-21C	DC-1C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
比较例 4C	R-22C	DC-2C	12 份	DP-1C	48 份	-	-	1C
比较例 5C	R-23C	DP-3C	6 份	DP-1C	54 份	-	-	1C

[1053] (抗蚀材料的评价)

[1054] 由抗蚀材料 (R-1C) ~ (R-23C) 形成涂膜, 对这些涂膜分别利用以下方法研究色度、异物的量、耐热性、耐光性及耐溶剂性。将试验结果示于表 17。

[1055] (涂膜异物试验)

[1056] 对上述的抗蚀材料评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说, 首先按照干燥膜厚达到约 $2.5\mu\text{m}$ 的方式将抗蚀材料涂布在透明基板上, 利用紫外线对涂膜的整个面实施曝光。之后, 在烘箱中在 230°C 下对其加热 20 分钟, 进而通过放冷而获得评价基板。接着, 使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里, 倍率为 500 倍, 以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够确认的粒子数量, 求出粒子数的总和。将其结果示于表 17。

[1057] 表 17 中, “涂膜异物” 栏所记载的符号意义如下。

[1058] ◎: 总粒子数小于 5 个

[1059] ○: 总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1060] △: 总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1061] × :总粒子数为 100 个以上

[1062] (颜色特性的评价)

[1063] 在玻璃基板上涂布抗蚀材料。具体地说,将上述抗蚀材料分别按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.150$ 、 $y = 0.06$ 的膜厚进行涂布。在 230°C 下对这些基板加热 20 分钟,在基板上形成着色层。之后,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定形成有着色层的基板的光亮度 Y。将结果示于表 17。

[1064] (涂膜耐热性试验)

[1065] 在透明基板上涂布抗蚀材料使得干燥膜厚达到约 $2.5\ \mu\text{m}$,借助具有规定图案的掩模用紫外线对该涂膜进行曝光。对该涂膜喷雾碱显影液除去未固化分,从而形成所需图案。之后,在烘箱内在 230°C 下对其加热 20 分钟。放冷后,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定所得涂膜的 C 光源下的色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后,将其供至在烘箱内在 250°C 下加热 1 小时的耐热试验,进而测定 C 光源下的色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。

[1066] 使用这些色度,利用下述计算式计算色差 ΔE_{ab^*} 。根据色差 ΔE_{ab^*} ,以下述 5 个等级评价涂膜的耐热性。

$$[1067] \quad \Delta E_{ab^*} = \sqrt{[L^*(2) - L^*(1)]^2 + [a^*(2) - a^*(1)]^2 + [b^*(2) - b^*(1)]^2}$$

[1068] ◎◎ : ΔE_{ab^*} 小于 0.5

[1069] ◎ : ΔE_{ab^*} 为 0.5 以上且小于 1.5

[1070] ○ : ΔE_{ab^*} 为 1.5 以上且小于 2.5

[1071] △ : ΔE_{ab^*} 为 2.5 以上且小于 5.0

[1072] × : ΔE_{ab^*} 为 5.0 以上

[1073] 将结果示于表 17。

[1074] (涂膜耐光性试验)

[1075] 按照与涂膜耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定在 C 光源下的色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后将基板放入耐光性试验机 (TOYOSEIKI 公司制“SUNTEST CPS+”)中放置 500 小时。将基板取出后,测定 C 光源下的色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab^*} ,利用与耐热性同样的标准评价涂膜的耐光性。将结果示于表 17。

[1076] (涂膜耐溶剂性试验)

[1077] 按照与耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定在 C 光源下的色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后将基板浸渍于 N-甲基吡咯烷酮中 30 分钟。将基板取出后,测定 C 光源下的色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$),使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab^*} ,利用与耐热性同样的标准评价涂膜的耐溶剂性。将结果示于表 17。

[1078] 表 17

[1079]

	抗蚀材料	x	y	Y (光亮度)	涂膜异物	耐热性	耐光性	耐溶剂性
实施例 13C	R-1C	0.150	0.060	6.8	○	○	○	○
实施例 14C	R-2C	0.150	0.060	6.7	◎	○	○	○
实施例 15C	R-3C	0.150	0.060	6.8	◎	○	○	○
实施例 16C	R-4C	0.150	0.060	6.8	◎◎	○	○	○
实施例 17C	R-5C	0.150	0.060	6.8	◎◎	○	○	○
实施例 18C	R-6C	0.150	0.060	6.9	△	○	○	○
实施例 19C	R-7C	0.150	0.060	6.9	◎	△	△	△
实施例 20C	R-8C	0.150	0.060	6.7	◎	△	△	△
实施例 21C	R-9C	0.150	0.060	6.7	◎	△	△	△
实施例 22C	R-10C	0.150	0.060	6.8	◎	△	△	△
实施例 23C	R-11C	0.150	0.060	6.9	△	○	○	○
实施例 24C	R-12C	0.150	0.060	6.4	◎◎	○	○	○
实施例 25C	R-13C	0.150	0.060	6.5	◎	◎◎	◎◎	◎◎
实施例 26C	R-14C	0.150	0.060	7.4	○	△	△	△
实施例 27C	R-15C	0.150	0.060	6.7	◎◎	○	○	◎◎
实施例 28C	R-16C	0.150	0.060	6.7	◎◎	○	○	◎◎
实施例 29C	R-17C	0.150	0.060	6.7	◎◎	○	○	◎◎
实施例 30C	R-18C	0.150	0.060	6.6	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
实施例 31C	R-19C	0.150	0.060	7.4	◎	△	△	△
实施例 32C	R-20C	0.150	0.060	6.8	◎◎	○	○	◎◎
比较例 3C	R-21C	0.150	0.060	6.7	×	○	○	○
比较例 4C	R-22C	0.150	0.060	6.8	×	△	△	△
比较例 5C	R-23C	0.150	0.060	5.7	◎	◎	◎	◎

[1080] 由含有由咕吨系酸性染料和伯、仲或叔胺形成的成盐产物 (A) 及蓝色颜料的滤色器用蓝色着色组合物获得的着色层均是光亮度和耐受性优异、没有涂膜异物、显示出优异的结果。

[1081] 由于抗蚀材料 (R-13C) 及 (R-18C) 含有二噁嗪紫颜料, 因此由抗蚀材料 (R-13C) 及 (R-18C) 获得的着色层的光亮度虽然稍低, 但为实用水平以上。另外, 由抗蚀材料 (R-13C) 及 (R-18C) 获得的着色层的耐热性、耐光性及耐溶剂性特别优异。

[1082] 由抗蚀材料 (R-14C) 及 (R-19C) 获得的着色层的颜色特性优异。另外, 由抗蚀材料 (R-14C) 及 (R-19C) 获得的着色层虽然耐热性、耐光性及耐溶剂性稍低, 但是是用于滤色器没有问题的品质。

[1083] 抗蚀材料 (R-6C) 及 (R-11C) 由于含有分子量为 101 的胺化合物和咕吨系染料的成盐产物, 因此由它们获得的着色层的涂膜异物稍多。另一方面, 由于抗蚀材料 (R-12C) 含有分子量为 647 的胺化合物与咕吨系染料的成盐产物, 因此由它们获得的着色层的透射率稍低, 因而光亮度也稍低。但任一种均满足实用水平。

[1084] 相对于此, 由抗蚀材料 (R-21C) 及 (R-22C) 获得的着色层的异物很多。由抗蚀材料 (R-23C) 获得的着色层与由抗蚀材料 (R-1C) ~ (R-20C) 获得的着色层相比, 光亮度 (Y) 更低。

[1085] 另外,由抗蚀材料(R-15C)~(R-17C)及(R-20C)所获得的结果可知,通过使用具有烯键的活性能量射线固化树脂,涂膜异物减少、耐溶剂性提高。

[1086] [实施例 33C~52C 及比较例 6C]

[1087] (实施例 31C:滤色器(CF-1C))

[1088] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵,之后使用旋涂机涂布红色抗蚀材料。红色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.640$ 、 $y = 0.330$ 的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着,将该涂膜供至使用了由 0.2 质量%的碳酸钠水溶液所形成的碱显影液的喷雾显影,将未曝光部分除去,利用离子交换水洗涤。进而,在 230°C 下将该基板加热 20 分钟,形成红色滤波器节。

[1089] 接着,在该基板上利用与上述相同的方法涂布绿色抗蚀材料。绿色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.300$ 、 $y = 0.600$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成绿色滤波器节。

[1090] 然后,在该基板上利用与上述相同的方法涂布蓝色抗蚀材料(R-1A)。蓝色抗蚀材料(R-1A)按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成蓝色滤波器节。如上所述获得滤色器(CF-1C)。

[1091] (液晶显示器的制作)

[1092] 在滤色器(CF-1C)上形成由ITO形成的电极,在其上形成聚酰亚胺取向层。另外,在另外准备的玻璃基板的一个面上形成 TFT 阵列及像素电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。

[1093] 接着,在一个玻璃基板的设有电极的面上使用密封剂形成具有将框内侧和外侧连通的通路的框状图案。接着,按照电极彼此相对、在中间夹有隔离珠粒地将这些基板贴合。

[1094] 然后,向如此获得的液晶盒的内部空间中由之前的通路注入液晶组合物。将通路密封后,在液晶盒的两面粘贴偏振片,获得液晶显示面板。

[1095] 之后,将液晶显示面板与含 3 波长 CCFL 的背光单元等组合,完成液晶显示器。

[1096] (实施例 34C~52C 及比较例 6C)

[1097] 除了将抗蚀材料改变为表 18 所示的抗蚀材料之外,与滤色器(CF-1C)及上述液晶显示器同样地分别制作滤色器(CF-2C)~(CF-21C)及液晶显示器。其中,由于由蓝色抗蚀材料(R-21C)及(R-22C)获得的着色层的涂膜异物非常多,因此无法使用它们制作滤色器。

[1098] (滤色器(CF-1C)~(CF-21C)的评价)

[1099] 在上述液晶显示器中显示彩色图像,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定与红色、绿色及蓝色滤波器节相对应的区域的光亮度。然后由这些光亮度求得白色显示的光亮度。将结果示于表 18。

[1100] 表 18

[1101]

	滤色器	蓝色抗蚀材料	滤波器节的光亮度			白色显示的光亮度
			红色	绿色	蓝色	
实施例 33C	CF-1C	R-1C	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 34C	CF-2C	R-2C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 35C	CF-3C	R-3C	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 36C	CF-4C	R-4C	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 37C	CF-5C	R-5C	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 38C	CF-6C	R-6C	21.3	59.2	7.2	29.2
实施例 39C	CF-7C	R-7C	21.3	59.2	7.2	29.2
实施例 40C	CF-8C	R-8C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 41C	CF-9C	R-9C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 42C	CF-10C	R-10C	21.3	59.2	7.1	29.2
实施例 43C	CF-11C	R-11C	21.3	59.2	7.2	29.2
实施例 44C	CF-12C	R-12C	21.3	59.2	6.7	29.0
实施例 45C	CF-13C	R-13C	21.3	59.2	6.8	29.1
实施例 46C	CF-14C	R-14C	21.3	59.2	7.7	29.4
实施例 47C	CF-15C	R-15C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 48C	CF-16C	R-16C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 49C	CF-17C	R-17C	21.3	59.2	7.0	29.2
实施例 50C	CF-18C	R-18C	21.3	59.2	6.9	29.1
实施例 51C	CF-19C	R-19C	21.3	59.2	7.7	29.4
实施例 52C	CF-20C	R-20C	21.3	59.2	7.1	29.2
比较例 6C	CF-21C	R-23C	21.3	59.2	5.9	28.8

[1102] 滤色器 (CF-1C) ~ (CF-20C) 的蓝色着色层由含蓝色颜料和成盐产物 (A) 的抗蚀材料形成。另一方面,滤色器 (CF-21C) 的蓝色着色层由含铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料的抗蚀材料形成。如表 18 所示,含滤色器 (CF-1C) ~ (CF-20C) 的液晶显示器与含滤色器 (CF-21C) 的液晶显示器相比,能够以更高光亮度显示白色图像。

[1103] ○第 4 方式

[1104] 接着,对第 4 方式进行说明。

[1105] 第 4 方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂。着色剂含蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。本方式中,作为具有阳离子性基团的化合物,使用侧链具有阳离子性基团的树脂。

[1106] 将第 4 方式所涉及的蓝色着色组合物用于滤色器的制造时,可实现高光亮度和宽的色彩再现区域,另外,由于染料处于成盐产物的形态,因此对于耐热性、耐光性及耐溶剂性也可实现优异的性能。

[1107] 另外,现有的将铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料等组合而成的滤色器用蓝色着色组合物的透射光谱的峰位置位于 450nm 附近、在 450nm 以下的短波长侧透射率急剧降低。

[1108] 相对于此,使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物的情况与使用铜酞菁蓝颜料和二噁嗪系颜料的组合的情况相比,在 450nm 以下的短波长侧实现更高的透射率。而且,冷阴极管等多数背光的发光光谱例如在 425 ~ 500nm 的波长范围内或其附近具有峰波长。因而,由本方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物获得的滤波器节可实现高光亮度。

[1109] < 成盐产物 (A) >

[1110] (侧链具有阳离子性基团的树脂)

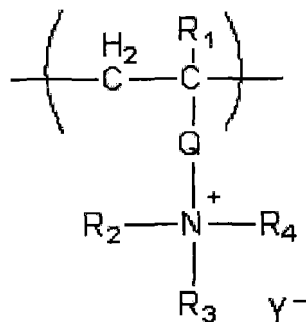
[1111] 对于用于获得本方式所用的成盐产物 (A) 的侧链具有阳离子性基团的树脂进行说明。此树脂只要侧链具有至少 1 个的鎇盐基则无特别限定。从入手性等观点出发, 鎇盐结构优选为铵盐、碘盐、铊盐、重氮鎇盐或磷盐, 考虑到保存稳定性 (热稳定性) 时, 优选为铵盐、碘盐或铊盐。更优选为铵盐。

[1112] 调制含成盐产物 (A) 的滤色器用蓝色着色组合物、使其表现作为滤色器的特性时, 优选使用与构成滤色器用蓝色着色组合物的粘合剂树脂相同的树脂。本方式中, 作为滤色器用着色组合物的粘合剂树脂优选使用丙烯酸系树脂, 因此优选用于获得成盐产物 (A) 的侧链具有阳离子性基团的树脂为丙烯酸系树脂。

[1113] 作为本方式的侧链具有阳离子性基团的树脂, 可使用含下述通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂。

[1114] 通式 (20) :

[1115]



[1116] [通式 (20) 中, R_1 表示氢原子、或者取代或无取代的烷基。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ 各自独立地表示氢原子、可被取代的烷基、可被取代的链烯基或可被取代的芳基, $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ 中的 2 个可相互键合形成环。 Q 表示亚烷基、亚芳基、 $-\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}_5-$, R_5 表示亚烷基。 Y^- 表示无机或有机的阴离子。]

[1117] 通式 (20) 中, R_1 表示氢原子、或者取代或无取代的烷基。作为 R_1 中的烷基, 例如可举出甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基及环己基。作为该烷基, 优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、更优选碳原子数为 1 ~ 8 的烷基、特别优选碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

[1118] 当 R_1 所示的烷基具有取代基时, 作为该取代基, 例如可举出羟基及烷氧基。

[1119] 上述中, 作为 R_1 , 最优选氢原子或甲基。

[1120] 通式 (20) 中, 作为 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$, 各自独立地可举出氢原子、可被取代的烷基、可被取代的链烯基或可被取代的芳基。

[1121] 这里, 作为 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ 中的烷基, 例如可举出直链烷基 (甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基及正十八烷基等)、支链烷基 (异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基、2-乙基己基及 1,1,3,3-四甲基丁基等)、环烷基 (环丙基、环丁基、环戊基及环己基等) 及交联环式烷基 (降冰片基、金刚烷基及蒎基等)。作为该烷基, 优选碳原子数为 1 ~ 18 的烷基、更优选碳原子数为 1 ~ 8 的烷基。

[1122] 作为 $R_2 \sim R_4$ 中的链烯基,例如可举出直链或支链的链烯基(乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基及 2-甲基-2-丙烯基等)及环链烯基(2-环己烯基及 3-环己烯基等)。作为该链烯基,优选碳原子数为 2~18 的链烯基、更优选碳原子数为 2~8 的链烯基。

[1123] 作为 $R_2 \sim R_4$ 中的芳基,例如可举出单环式芳基(苯基等)、缩合多环式芳基(萘基、蒽基、菲基、蒽醌基、芴基及萘醌基等)及芳香族杂环烃基(噻吩基(由噻吩衍生的基团)、呋喃基(由呋喃衍生的基团)、吡喃基(由吡喃衍生的基团)、吡啶基(由吡啶衍生的基团)、9-氧代咕吨基(由咕吨酮衍生的基团)及 9-氧代噻吨基(由噻吨酮衍生的基团)等)。

[1124] 当 $R_2 \sim R_4$ 所示的烷基、链烯基或芳基具有取代基时,作为该取代基,例如可举出选自卤原子、羟基、烷氧基、芳氧基、链烯基、酰基、烷氧基羰基、羧基及苯基等的取代基。作为该取代基,其中特别优选卤原子、羟基、烷氧基及苯基。

[1125] 作为 $R_2 \sim R_4$,从稳定性的观点出发,优选可被取代的烷基、更优选无取代的烷基。

[1126] 另外, $R_2 \sim R_4$ 中的 2 个还可相互键合形成环。

[1127] 通式 (20) 中,将丙烯基部位与铵盐基连接的 Q 的成分表示亚烷基、亚芳基、 $-\text{CONH}-R_5-$ 、 $-\text{COO}-R_5-$, R_5 表示亚烷基。其中,从聚合性及入手容易的理由出发,优选为 $-\text{CONH}-R_5-$ 、 $-\text{COO}-R_5-$ 。另外,更优选 R_5 为亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基,特别优选亚乙基。

[1128] 构成该树脂的对阴离子的通式 (20) 中的 Y^- 的成分只要是无机或有机的阴离子即可。作为对阴离子,可没有限制地采用公知的离子,具体地可举出氢氧根离子;氯离子、溴离子及碘离子等卤离子;甲酸根离子及醋酸根离子等羧酸根离子;碳酸根离子、碳酸氢根离子、硝酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、铬酸根离子、二铬酸根离子、磷酸根离子、氰根离子、高锰酸根离子、以及像六氰合铁(III)酸根离子这样的络合物离子等。从合成适合性或稳定性的观点出发,优选卤离子及羧酸根离子、最优选卤离子。对阴离子为羧酸根离子等有机酸根离子时,有机酸根离子可以共价键合在树脂中,形成分子内盐。

[1129] 作为本方式的优选方式的含通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂例如可通过将具有铵盐基的烯键式不饱和单体作为单体成分进行共聚的方法来获得。或者,该丙烯酸系树脂还可通过以下方法获得:使用具有氨基的烯键式不饱和单体作为单体成分来使其共聚,由此获得具有氨基的丙烯酸系树脂后,使鎔盐化剂反应,进行铵盐化的方法。

[1130] 以下示出用于获得含通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂所能够使用的烯键式不饱和单体的具体例子。

[1131] 作为具有季铵盐基的烯键式不饱和单体,例如可举出(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰氧基乙基三乙基氯化铵、(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基苄基氯化铵及(甲基)丙烯酰氧基乙基甲基吗啉代氯化铵等的烷基(甲基)丙烯酸酯系季铵化合物、(甲基)丙烯酰基氨基丙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰基氨基乙基三乙基氯化铵及(甲基)丙烯酰基氨基乙基二甲基苄基氯化铵等烷基(甲基)丙烯酰基酰胺系季铵化合物、甲基硫酸二甲基二烯丙基铵以及三甲基乙烯基苯基氯化铵。

[1132] 作为具有氨基的烯键式不饱和单体,例如可举出(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙

基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二叔丁基氨基乙酯、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二丙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二异丙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二异丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺及二叔丁基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等具有二烷基氨基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺;二甲基氨基苯乙烯及二甲基氨基甲基苯乙烯等具有二烷基氨基的苯乙烯类;二烯丙基甲基胺及二烯丙基胺等二烯丙基胺化合物;以及 N- 乙烯基吡咯烷、N- 乙烯基吡咯烷酮及 N- 乙烯基呋唑等含氨基的芳香族乙烯基系单体。

[1133] 作为鎔盐化剂,例如可举出硫酸二甲酯、硫酸二乙酯及硫酸二丙酯等硫酸烷基酯、对甲苯磺酸甲酯及苯磺酸甲酯等磺酸酯,甲基氯、乙基氯、丙基氯及辛基氯等烷基氯、甲基溴、乙基溴、丙基溴及辛基溴等烷基溴、以及苄基氯及苄基溴。

[1134] 具有氨基的烯键式不饱和单体与鎔盐化剂的反应通常可通过将相对于氨基为等摩尔以下的鎔盐化剂滴加到具有氨基的烯键式不饱和单体溶液中进行。铵盐化反应时的温度为 90℃ 左右以下,在对乙烯基单体进行铵盐化时特别优选 30℃ 左右以下、反应时间为 1 ~ 4 小时左右。

[1135] 作为鎔盐化剂,还可使用烷氧基羰基烷基卤化物。烷氧基羰基烷基卤化物用下述通式 (21) 表示。

[1136] 通式 (21) :

[1137] $Z-R_6-COOR_7$

[1138] [通式 (21) 中, Z 为氯及溴等卤素,优选为溴, R_6 为碳原子数为 1 ~ 6、优选碳原子数为 1 ~ 5、更优选碳原子数为 1 ~ 3 的亚烷基, R_7 为碳原子数为 1 ~ 6、优选碳原子数为 1 ~ 3 的低级烷基。]

[1139] 具有氨基的烯键式不饱和单体与烷氧基羰基烷基卤化物的反应如下获得:使相对于氨基为等摩尔以下的烷氧基羰基烷基卤化物与上述鎔盐化剂同样地反应后,将 $-COOR_7$ 水解,转变成羧酸根离子 ($-COO^-$)。由此,可获得具有通式 (21) 式所示的羧基甜菜碱结构、具有铵盐基的烯键式不饱和单体。

[1140] 作为通式 (20) 所示的结构单元以外可使用的其他烯键式不饱和单体,例如优选(甲基)丙烯酸酯类、巴豆酸酯类、乙烯基酯类、马来酸二酯类、富马酸二酯类、衣康酸二酯类、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯基醚类、乙烯醇的酯类、苯乙烯类、(甲基)丙烯腈等。

[1141] 作为这种乙烯基单体的具体例子,例如可举出以下化合物。

[1142] 作为(甲基)丙烯酸酯类的例子,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸 2- 乙基己酯、(甲基)丙烯酸叔辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸 2- 羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2- 甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2- 乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2- 甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3- 苯氧基-2- 羟基丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二甘醇单甲基醚、(甲基)丙烯酸二甘醇单乙基醚、(甲基)丙烯酸三甘醇单甲基醚、(甲基)丙烯酸三甘醇单乙基醚、(甲基)丙烯酸聚

乙二醇单甲基醚、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单乙基醚、(甲基)丙烯酸 β -苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚乙二醇、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯及(甲基)丙烯酸三溴苯基氧基乙酯等。

[1143] 作为巴豆酸酯类的例子,可举出巴豆酸丁酯及巴豆酸己酯等。

[1144] 作为乙烯基酯类的例子,可举出乙烯基乙酸酯、乙烯基丙酸酯、乙烯基丁酸酯、乙烯基甲氧基乙酸酯及苯甲酸乙烯基酯等。

[1145] 作为马来酸二酯类的例子,可举出马来酸二甲酯、马来酸二乙酯及马来酸二丁酯等。

[1146] 作为富马酸二酯类的例子,可举出富马酸二甲酯、富马酸二乙酯及富马酸二丁酯等。

[1147] 作为衣康酸二酯类的例子,可举出衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯及衣康酸二丁酯等。

[1148] 作为(甲基)丙烯酰胺类的例子,可举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-环己基(甲基)丙烯酰胺、N-(2-甲氧基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-苄基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉及二丙酮丙烯酰胺等。

[1149] 作为乙烯基醚类的例子,可举出甲基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、己基乙烯基醚及甲氧基乙基乙烯基醚等。

[1150] 作为苯乙烯类的例子,可举出苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、羟基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、氯甲基苯乙烯、由通过酸性物质可脱保护的基团(例如 t-Boc 等)保护的羟基苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯及 α -甲基苯乙烯等。

[1151] 通式(20)所示的结构单元以外可使用的其他烯键式不饱和单体还可含有来自于具有酸基的单体的共聚单元。

[1152] 作为具有酸基的单体,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 α -氯丙烯酸及肉桂酸等不饱和单羧酸类;马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐及中康酸等不饱和二羧酸或其酸酐类;3元以上的不饱和多元羧酸或其酸酐类;琥珀酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、琥珀酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯、邻苯二甲酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯及邻苯二甲酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯等2元以上的多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯类; ω -羧基-聚己内酯单丙烯酸酯及 ω -羧基-聚己内酯单甲基丙烯酸酯等两末端羧基聚合物的单(甲基)丙烯酸酯类等。

[1153] 作为获得含通式(20)所示的结构单元的丙烯酸系树脂的方法,可使用阴离子聚合、活性负离子聚合、阳离子聚合、活性正离子聚合、自由基聚合及活性自由基聚合等公知的方法。其中优选自由基聚合或活性自由基聚合。

[1154] 自由基聚合法时,优选使用聚合引发剂。作为聚合引发剂,例如可使用偶氮系化合

物或有机过氧化物。作为偶氮系化合物的例子可举出 2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷 1-腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-羟基甲基丙腈)及 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等。作为有机过氧化物的例子,可举出过氧化苯偶姻、过苯甲酸叔丁基酯、枯烯过氧化氢、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙氧基乙基)酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯、(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、二丙酰基过氧化物或二乙酰基过氧化物等。这些聚合引发剂可单独使用或组合使用 2 种以上。反应温度优选为 40 ~ 150℃、更优选为 50 ~ 110℃。反应时间优选为 3 ~ 30 小时、更优选为 5 ~ 20 小时。

[1155] 活性自由基聚合法中,抑制了在一般的自由基聚合中发生的副反应,而且均匀地发生聚合的成长。因此,可以容易地合成嵌段聚合物或分子量集中的树脂。

[1156] 其中,在能应用于大范围的单体的方面以及能够采用可适用于现有设备的聚合温度的方面,优选以有机卤化物或磺酰卤化物作为引发剂、使用过渡金属络合物作为催化剂的原子转移自由基聚合法。原子转移自由基聚合法可通过下述参考文献 1 ~ 8 等所记载的方法进行。

[1157] (参考文献 1) Fukuda 等、Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 329

[1158] (参考文献 2) Matyjaszewski 等、Chem. Re v. 2001, 101, 2921

[1159] (参考文献 3) Matyjaszewski 等、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614

[1160] (参考文献 4) Macromolecules 1995, 28, 7901, Science, 1996, 272, 866

[1161] (参考文献 5) W096/030421

[1162] (参考文献 6) W097/018247

[1163] (参考文献 7) 日本特开平 9-208616 号公报

[1164] (参考文献 8) 日本特开平 8-41117 号公报

[1165] 上述聚合优选使用有机溶剂。作为有机溶剂,并无特别限定,例如使用醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、甲苯、二甲苯、丙酮、己烷、甲基乙基酮、环己酮、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯或二甘醇单丁基醚乙酸酯。这些溶剂还可混合使用 2 种类以上。

[1166] 侧链具有阳离子性基团的树脂中所存在的阳离子性基团的量并无特别限定,优选树脂的阳离子盐值为 10 ~ 200mgKOH/g、更优选为 20 ~ 130mgKOH/g。阳离子盐值是作为鎓盐值、季铵化合物值及胺盐值表示的数值。含通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂中存在的铵盐基及胺盐基的量优选树脂的铵盐值及胺盐值为 10 ~ 200mgKOH/g、更优选为 20 ~ 130mgKOH/g。

[1167] 小于 10mgKOH/g 时,来自于咕吨系酸性染料的色素的浓度低、树脂成分增多、不会作为着色剂成分发挥功能。另外,大于 200mgKOH/g 时,染料成分增多、溶剂溶解性降低。

[1168] 含通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂的分子量并无特别限定。利用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的换算重均分子量优选为 1000 ~ 500000、更优选为 3000 ~ 15000。

[1169] 含通式 (20) 所示的结构单元的丙烯酸系树脂优选具有溶解于被广泛用于滤色器用着色组合物的溶剂的特性。由此,可获得没有异物发生的涂膜。特别优选溶解于丙二醇

单甲基醚乙酸酯。

[1170] 侧链具有阳离子性基团的树脂中,上述通式(20)所示的结构单元的总含量并无特别限定,当使侧链具有阳离子性基团的树脂所含的总结构单元为100质量份时,从成盐产物的溶剂溶解性和着色力的方面出发,优选上述通式(20)所示的结构单元的总含量为5质量份以上、更优选为10~50质量份。

[1171] (咕吨系酸性染料)

[1172] 用于获得成盐产物(A)的咕吨系酸性染料可以与第1方式同样地使用。

[1173] (盐形成)

[1174] 本方式所用的成盐产物(A)可通过对溶解有侧链具有阳离子性基团的树脂和咕吨系酸性染料的水溶液进行搅拌或振荡或者在搅拌或振荡下将侧链具有阳离子性基团的树脂的水溶液和咕吨系酸性染料的水溶液混合而容易地获得。水溶液中,树脂的阳离子性基团和咕吨系酸性染料的阴离子性基团被离子化,它们发生离子键合,该离子键合部分变为水不溶性,发生析出。相反,由树脂的对阴离子和咕吨系酸性染料的对阳离子形成的盐由于是水溶性的,因此可通过水洗等除去。作为侧链具有阳离子性基团的树脂及咕吨系酸性染料,可分别仅使用1种,也可使用结构不同的多种。

[1175] 在盐形成时,为了使侧链具有阳离子性基团的树脂及咕吨系酸性染料溶解,还可使用水和水溶性有机溶剂的混合溶液。作为水溶性有机溶剂,例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、正丁醇、异丁醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、乙二醇、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、三甘醇、三甘醇单甲基醚、聚乙二醇、甘油、四甘醇、二丙二醇、丙酮、二丙酮醇、苯胺、吡啶、醋酸乙酯、醋酸异丙酯、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃(THF)、二噁烷、2-吡咯烷酮、2-甲基吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,2-己二醇、2,4,6-己烷三醇、四糠醇及4-甲氧基-4-甲基戊酮。这些水溶性有机溶剂在使水溶液的总质量为100质量份时,优选以5~50质量份的量使用,最优选以5~20质量份的量使用。

[1176] 成盐产物(A)中的来自于咕吨系酸性染料的色素成分的含量相对于成盐产物(A)100质量份可以调整在10~60质量份的范围内、特别优选为15~55质量份的范围内。通过控制在该范围内,可获得溶剂溶解性优异的成盐产物(A)。

[1177] 成盐产物(A)所含的咕吨系酸性染料中的有效色素成分(除去碱金属离子等对离子之外的物质)的量可按照如下所述来计算:测定调整为同浓度的成盐产物(A)溶液及咕吨系酸性染料溶液的分光光谱,求出极大吸收波长的分光强度比,由此来计算。

[1178] 例如,使用能够良好地溶解成盐产物(A)和咕吨系酸性染料两者的溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮等),以某浓度调制成盐产物(A)溶液及咕吨系酸性染料溶液,使通过吸光度测定获得的成盐产物(A)溶液及咕吨系酸性染料溶液的极大吸收波长的吸光度分别作为 X_a 及 X_b 。咕吨系酸性染料中多含有碱金属离子等对离子,此时当将1分子中存在的对离子的个数设为 N_a 个、将该对离子的原子量设为 M_a 、将咕吨系酸性染料的分子量设为 M_b 时,咕吨系酸性染料中的有效色素成分的质量%使用下述式获得。

[1179] $(1 - M_a \times N_a / M_b) \times 100$ [质量%]

[1180] 然后,使用该式,利用下述式可计算成盐产物(A)中所含的咕吨系酸性染料中的有效色素成分的质量%。

[1181] $(Xa/Xb) \times (1 - Ma \times Na / Mb) \times 100$ [质量%]

[1182] (蓝色颜料)

[1183] 作为构成本方式中所用的着色剂的蓝色颜料,与第1方式同样地使用酞菁系颜料及/或三芳基甲烷系色淀颜料等。作为酞菁系颜料,优选使用铜酞菁蓝颜料。

[1184] 其中,在耐热性及发色性优异的方面,作为蓝色颜料,优选使用C. I. 颜料蓝 15:6、C. I. 颜料蓝 1。

[1185] [颜料的微细化]

[1186] 本方式的蓝色着色组合物中使用的蓝色颜料、以及可任意使用的颜料可以与第2方式同样地进行盐磨处理实施微细化。

[1187] 另外,颜料的一次粒径与第2方式相同,可通过由使用TEM(透射型电子显微镜)进行拍摄的颜料的电子显微镜照片直接测定一次粒子大小的方法求得。

[1188] 成盐产物(A)相对于蓝色颜料100质量份优选以1~800质量份的量使用。成盐产物(A)的量更优选为5~400质量份。成盐产物(A)的添加量少于1质量份时,能够再现的色度区域变窄,超过800质量份时,色相发生变化。

[1189] 考虑颜色构成进行换算时,优选成盐产物(A)中的咕吨系酸性染料的有效色素成分相对于蓝色颜料100质量份为1~400质量份。染料的有效色素成分更优选相对于蓝色颜料100质量份为5~300质量份的范围内。

[1190] 成盐产物(A)使用C. I. 酸性红 289或C. I. 酸性红 52作为咕吨系酸性染料时,显示优异的溶剂溶解性,与蓝色颜料并用时,实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。

[1191] 通过成盐产物(A)与蓝色颜料并用而实现良好性能的原因在于,成盐产物一边溶解或分散于溶剂中一边吸附在蓝色颜料上。

[1192] (其他的着色剂)

[1193] 本方式的蓝色着色组合物中,与第1方式同样,除了上述着色剂的成分之外,只要不影响效果的获得,则还可添加其他的有机颜料。

[1194] <粘合剂树脂>

[1195] 粘合剂树脂用于使着色剂、特别是成盐产物分散或者使成盐产物染色或渗透。作为粘合剂树脂,可举出热塑性树脂及热固化性树脂等,可以与第1方式的“树脂”同样地使用。

[1196] <有机溶剂>

[1197] 本方式的蓝色着色组合物中可以与第1方式同样地含有有机溶剂。

[1198] 其中,从颜料及成盐产物(A)的分散或溶解良好的方面考虑,优选使用乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯及乙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇乙酸酯类、苄醇等芳香族醇类或环己酮等酮类。特别是从安全卫生方面和低粘度化的观点出发,优选丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[1199] 这些有机溶剂可单独使用1种或混合使用2种以上。为2种以上的混合溶剂时,上述优选的有机溶剂在有机溶剂整体(100质量%)中所含的比例优选为65~95质量%。特别优选丙二醇单甲基醚乙酸酯为主成分,其占有机溶剂整体的比例优选为65~100质

量%。

[1200] 从将着色组合物调节至适当粘度、形成目标的均匀膜厚的滤波器节的方面考虑，有机溶剂优选在使着色剂的总质量为 100 质量份时，以 800 ~ 4000 质量份的量使用。

[1201] < 分散 >

[1202] 该蓝色着色组合物可按照如下所述来制造：将含有蓝色颜料及成盐产物的着色剂添加到由粘合剂树脂及根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中，优选与色素衍生物等分散助剂一起供给至使用了三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置的处理中，这里，所述成盐产物是使侧链具有阳离子性基团的树脂和咕吨系酸性染料反应而获得的成盐产物 (A)。另外，蓝色着色组合物还可通过分别使蓝色颜料、成盐产物 (A) 及其他着色剂等分散于着色剂载体中，之后将它们混合而制造。

[1203] (分散助剂)

[1204] 使着色剂分散于着色剂载体中时，可适当使用色素衍生物、树脂型分散剂及表面活性剂等分散助剂。

[1205] 为本方式的蓝色着色组合物时，作为色素衍生物，优选与第 2 方式同样地使用在酞菁颜料中导入了碱性取代基的铜酞菁的碱性化合物。作为铜酞菁的碱性化合物，优选铜酞菁的胺化合物，例如可举出铜酞菁磺酸铵盐化合物、铜酞菁叔胺及铜酞菁磺酰胺化合物。

[1206] 本方式的蓝色着色组合物中，优选铜酞菁的胺化合物与成盐产物 (A) 的质量比例 (铜酞菁的胺化合物 / 成盐产物 (A)) 为 0.3 ~ 1.5。

[1207] 质量比例为该范围内时，不会损害蓝色颜料的分散性、可以抑制由成盐产物 (A) 产生的荧光。结果可实现高光亮度及高对比度的滤色器。

[1208] 质量比例小于 0.3 时，由于荧光的抑制及铜酞菁的胺化合物的分散性不充分，因此对比度降低。另一方面，质量比例超过 1.5 时，有时颜色特性会受到影响、光亮度降低。更优选的质量比例 (铜酞菁的胺化合物 / 成盐产物 (A)) 为 0.4 ~ 1.2、最优选的质量比例 (铜酞菁的胺化合物 / 成盐产物 (A)) 为 0.5 ~ 1.1。

[1209] 本方式的蓝色着色组合物还可进一步添加光聚合性化合物及 / 或光聚合引发剂，作为滤色器用感光性着色组合物来使用。

[1210] < 光聚合性化合物 >

[1211] 本方式中，可同样地使用第 1 方式的光聚合性化合物。

[1212] < 光聚合引发剂 >

[1213] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物在通过包含利用紫外线照射使该组合物固化的步骤的光刻法形成滤波器节时，与第 1 方式同样，还可添加光聚合引发剂等以溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态进行调制。

[1214] < 增感剂 >

[1215] 进而，本方式的滤色器用蓝色着色组合物中可以与第 1 方式同样地含有增感剂。

[1216] < 流平剂 >

[1217] 本方式的蓝色着色组合物中为了优化透明基板上的组合物的流平性，优选与第 1 方式同样地添加流平剂。

[1218] < 固化剂及固化促进剂 >

[1219] 本方式的蓝色着色组合物中，为了辅助热固化性树脂的固化，还可根据需要进行第 1

方式同样地含有固化剂及固化促进剂等。

[1220] < 其他的添加剂成分 >

[1221] 本方式的蓝色着色组合物中,为了长时间地基本稳定地保持组合物的粘度,可以与第 1 方式同样地含有储存稳定剂。另外,为了提高与透明基板的密合性,可以与第 1 方式同样地含有硅烷偶联剂等密合提高剂。

[1222] < 抗氧化剂 >

[1223] 本方式的着色组合物中,为了提高涂膜的透射率,优选与第 1 方式同样地含有抗氧化剂。

[1224] < 粗大粒子的除去 >

[1225] 可以从本方式的着色组合物中与第 1 方式同样地除去粗大粒子及混入的灰尘。

[1226] < 滤色器 >

[1227] 本方式的滤色器除了使用本方式的滤色器用蓝色着色组合物之外,可以与第 1 方式同样地形成。

[1228] 红色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含红色颜料和着色剂载体的通常的红色着色组合物形成。

[1229] 红色着色组合物中可以与第 1 方式同样,并用橙色颜料及 / 或黄色颜料。

[1230] 绿色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含绿色颜料和着色剂载体的通常的绿色着色组合物形成。

[1231] 绿色着色组合物中可以与第 1 方式同样,并用黄色颜料。

[1232] 作为透明基板,可以使用碱石灰玻璃、低碱硼硅酸玻璃及无碱铝硼硅酸玻璃等玻璃板或聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂板。在玻璃板或树脂板的表面上,为了面板化后的液晶驱动,还可形成由氧化铟及氧化锡等构成的透明电极。

[1233] < 滤色器的制造方法 >

[1234] 本方式的滤色器可以与第 1 方式同样地利用印刷法或光刻法来制造。

[1235] [实施例 D]

[1236] 以下根据实施例说明本方式,本方式并不受其限定。其中,只要没有限定,则“份”表示“质量份”。另外,丙烯酸树脂的重均分子量 (M_w) 为以聚苯乙烯换算计的重均分子量 (M_w)。重均分子量 (M_w) 的测定使用 TSKgel 柱 (Tosoh 公司制)、利用具备 RI 检测器的凝胶渗透色谱装置 (Tosoh 公司制、HLC-8120GPC) 来进行。作为展开溶剂,使用四氢呋喃 (THF)。比表面积的测定使用自动蒸汽吸附量测定装置 (日本 Bel 公司制“BELSORP18”)、利用氮吸附的 BET 法来进行。

[1237] 首先从实施例及比较例所使用的丙烯酸树脂溶液 (粘合剂树脂成分)、微细化颜料、侧链具有阳离子性基团的树脂、成盐产物 (A)、咕吨系化合物、色素衍生物、颜料分散体、含成盐产物的树脂溶液、含咕吨系化合物的树脂溶液、红色抗蚀材料及绿色抗蚀材料的制造方法开始进行说明。

[1238] < 丙烯酸树脂溶液的制造方法 >

[1239] (丙烯酸树脂溶液 1D 的调制)

[1240] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 1A 说明过的相同的方法,调制丙烯酸树脂溶液 1D。

[1241] (丙烯酸树脂溶液 2D 的调制)

- [1242] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 2A 说明过的相同的方法, 调制丙烯酸树脂溶液 2D。
- [1243] (丙烯酸树脂溶液 3D 的调制)
- [1244] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 3A 说明过的相同的方法, 调制丙烯酸树脂溶液 3D。
- [1245] (丙烯酸树脂溶液 4D 的调制)
- [1246] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 4A 说明过的相同的方法, 调制丙烯酸树脂溶液 4D。
- [1247] <微细化颜料的制造方法>
- [1248] (蓝色微细颜料 1D 的制作)
- [1249] 利用与对于蓝色微细颜料 1A 说明过的相同的方法, 调制蓝色微细颜料 1D。
- [1250] (蓝色微细颜料 2D 的制作)
- [1251] 利用与对于蓝色微细颜料 2A 说明过的相同的方法, 调制蓝色微细颜料 2D。
- [1252] (紫色微细颜料 1D 的制作)
- [1253] 利用与对于紫色微细颜料 1A 说明过的相同的方法, 调制紫色微细颜料 1D。
- [1254] (红色微细颜料 1D 的制作)
- [1255] 利用与对于红色微细颜料 1A 说明过的相同的方法, 调制红色微细颜料 1D。
- [1256] (黄色微细颜料 1D 的制作)
- [1257] 利用与对于黄色微细颜料 1A 说明过的相同的方法, 调制黄色微细颜料 1D。
- [1258] (绿色微细颜料 1D 的制作)
- [1259] 利用与对于绿色微细颜料 1A 说明过的相同的方法, 调制绿色微细颜料 1D。
- [1260] (黄色微细颜料 2D 的制作)
- [1261] 利用与对于黄色微细颜料 2A 说明过的相同的方法, 调制黄色微细颜料 2D。
- [1262] <侧链具有阳离子性基团的树脂的调制方法>
- [1263] (侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的制作)
- [1264] 在具备温度计、搅拌机、蒸馏管及冷却器的 4 口可分离烧瓶中加入甲基乙基酮 67.3 份, 在氮气流下升温至 75℃。另外均匀地混合甲基丙烯酸甲酯 34.0 份、甲基丙烯酸正丁酯 28.0 份、甲基丙烯酸 2-乙基己酯 28.0 份、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 10.0 份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈) 6.5 份及甲基乙基酮 25.1 份, 将该混合液加入到滴液漏斗中。然后, 将该滴液漏斗安装在 4 口可分离烧瓶上, 用 2 小时的时间将混合液滴入到反应容器内。终止滴加后经过 2 小时, 由所产生的固体成分确认获得了聚合收率为 98% 以上、重均分子量 (Mw) 为 6830 的树脂。接着, 将含有该固体成分的液体冷却至 50℃, 向其中添加甲基氯 3.2 份及乙醇 22.0 份, 在 50℃ 下进一步反应 2 小时。之后用 1 小时的时间升温至 80℃, 进一步反应 2 小时。如此以树脂成分为 47 质量% 的树脂溶液的形态获得侧链具有阳离子性基团的树脂 1D。所得的树脂的铵盐值为 34mgKOH/g。
- [1265] 另外, 侧链具有阳离子性基团的树脂的重均分子量 (Mw) 利用以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱 (GPC) 来测定。另外, 侧链具有阳离子性基团的树脂的铵盐值是将以 5% 铬酸钾水溶液为指示剂、利用 0.1N 的硝酸银水溶液进行滴定而求得的值换算成氢氧化钾当量而得到的值, 表示固体成分的铵盐值。
- [1266] (侧链具有阳离子性基团的树脂 2D 的制作)
- [1267] 在具备温度计、搅拌机、蒸馏管及冷却器的 4 口可分离烧瓶中加入异丙醇 62.4 份, 在氮气流下升温至 75℃。另外均匀地混合甲基丙烯酸乙酯 32.1 份、甲基丙烯酸正丙酯 25.1

份、甲基丙烯酸月桂基酯 25.1 份、甲基丙烯酰基氨基丙基三甲基氯化铵 17.7 份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)5.7 份及甲基乙基酮 15.6 份,将该混合液加入到滴液漏斗中。然后,将该滴液漏斗安装在 4 口可分离烧瓶上,用 2 小时的时间将混合液滴入到反应容器内。终止滴加后经过 2 小时,由所产生的固体成分确认获得了聚合收率为 98% 以上、重均分子量(Mw) 为 7420 的树脂。接着,将含有该固体成分的液体冷却至 50℃,向其中添加异丙醇 72 份,以树脂成分为 40 质量%的树脂溶液的形态获得侧链具有阳离子性基团的树脂 2D。所得的树脂的铵盐值为 45mgKOH/g。

[1268] (侧链具有阳离子性基团的树脂 3D 的制作)

[1269] 在具备温度计、搅拌机、蒸馏管及冷却器的 4 口可分离烧瓶中加入甲基乙基酮 67.3 份,在氮气流下升温至 75℃。另外均匀地混合甲基丙烯酸异丙酯 27.5 份、甲基丙烯酸苄酯 25.0 份、丙烯酸 2-乙基己酯 27.5 份、N,N-二甲基氨基甲基苯乙烯 20.0 份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)6.7 份及甲基乙基酮 25.1 份,将该混合液加入到滴液漏斗中。将该滴液漏斗安装在 4 口可分离烧瓶上,用 2 小时的时间将混合液滴入到反应容器内。终止滴加后经过 2 小时,由所产生的固体成分确认获得了聚合收率为 98% 以上、重均分子量(Mw) 为 6770 的树脂。接着,将含有该固体成分的液体冷却至 50℃,向其中添加苄基氯 15.7 份及乙醇 22.0 份,在 50℃ 下进一步反应 2 小时。之后用 1 小时的时间升温至 80℃,进一步反应 2 小时。如此,作为侧链具有阳离子性基团的树脂 3D,获得树脂成分为 50 质量%的树脂溶液。所得的树脂的铵盐值为 60mgKOH/g。

[1270] (侧链具有阳离子性基团的树脂 4D 的制作)

[1271] 在具备温度计、搅拌机、蒸馏管及冷却器的 4 口可分离烧瓶中加入异丙醇 62.4 份,在氮气流下升温至 75℃。另外均匀地混合甲基丙烯酸甲酯 25.0 份、甲基丙烯酸硬脂酯 25.0 份、甲基丙烯酸环己酯 20.0 份、BLENMER PE90(日油公司制、二甘醇单甲基丙烯酸酯)15.0 份、N-乙烯基吡咯烷酮 20.0 份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)4.7 份以及异丙醇 15.6 份,将该混合液加入到滴液漏斗中。将该滴液漏斗安装在 4 口可分离烧瓶上,用 2 小时的时间将混合液滴入到反应容器内。终止滴加后经过 2 小时,由所产生的固体成分确认获得了聚合收率为 98% 以上、重均分子量(Mw) 为 7550 的树脂。接着,将含有该固体成分的液体冷却至 50℃,向其中添加甲基氯 9.0 份及异丙醇 22.0 份,在 50℃ 下进一步反应 2 小时。之后用 1 小时的时间升温至 80℃,进一步反应 2 小时。之后,向该溶液添加异丙醇 50 份,如此以树脂成分为 44 质量%的树脂溶液的形态获得侧链具有阳离子性基团的树脂 4D。所得的树脂的铵盐值为 92mgKOH/g。

[1272] (侧链具有阳离子性基团的树脂 5D 的制作)

[1273] 在具备温度计、搅拌机、蒸馏管及冷却器的 4 口可分离烧瓶中加入甲基乙基酮 82.0 份,在氮气流下升温至 75℃。另外均匀地混合甲基丙烯酸乙酯 23.5 份、甲基丙烯酸叔丁酯 26.0 份、甲基丙烯酸月桂基酯 25.0 份、カヤマー PM-21(日本化药公司制、ε-己内酯 1mol 加成甲基丙烯酸 2-羟基乙酯的磷酸酯)10.0 份、甲基丙烯酸二乙基氨基丙酯 17.5 份、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)6.0 份及甲基乙基酮 25.6 份,将该混合液加入到滴液漏斗中。将该滴液漏斗安装在 4 口可分离烧瓶上,用 2 小时的时间将混合液滴入到反应容器内。终止滴加后经过 2 小时,由所产生的固体成分确认获得了聚合收率为 98% 以上、重均分子量为(Mw) 7010 的树脂。接着,将含有该固体成分的液体冷却至 50℃。如此以树脂成分为

48 质量%的树脂溶液的形态获得侧链具有阳离子性基团的树脂 5D。所得的树脂的铵盐值为 49mgKOH/g。

[1274] 另外,这里侧链具有阳离子性基团的树脂的胺值是将使用 0.1N 的盐酸水溶液通过电位差滴定法测定的值换算成氢氧化钾当量而得到的值。

[1275] <成盐产物(A)的制造方法>

[1276] (成盐产物(A-1D))

[1277] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 形成的成盐产物(A-1D)。

[1278] 在水 2000 份中添加 51 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 1D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 60℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 32 份的 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的成盐产物(A-1D)。成盐产物(A-1D)中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 29 质量%。

[1279] (成盐产物(A-2))

[1280] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 2D 形成的成盐产物(A-2D)。

[1281] 在 10%的甲醇水溶液 2000 份中添加 88 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 2D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 60℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 43 份的 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 2D 的成盐产物(A-2D)。成盐产物(A-2D)中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 22 质量%

[1282] (成盐产物(A-3D))

[1283] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 3D 形成的成盐产物(A-3D)。

[1284] 在 10%的 N,N-二甲基甲酰胺水溶液 2000 份中添加 46.7 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 3D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 70℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 70℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 29 份的 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 3D 的成盐产物(A-3D)。成盐产物(A-3D)中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 30 质量%。

[1285] (成盐产物(A-4D))

[1286] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 4D 形成的成盐产物 (A-4D)。

[1287] 在 1000 份的水中添加 20.0 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 4D, 充分地搅拌该混合液, 之后加热至 70℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 60℃ 下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得 19 份的 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 4D 的成盐产物 (A-4D)。成盐产物 (A-4D) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 53 质量%。

[1288] (成盐产物 (A-5D))

[1289] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 5D 形成的成盐产物 (A-5D)。

[1290] 在 20% 的醋酸 2000 份中添加 63.2 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 5D, 充分地搅拌该混合液, 之后加热至 60℃。由此, 将侧链的叔氨基铵盐化。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 60℃ 下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得 38 份的 C. I. 酸性红 289 和侧链具有阳离子性基团的树脂 5D 的成盐产物 (A-5D)。成盐产物 (A-5D) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 23 质量%

[1291] (成盐产物 (A-6D))

[1292] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和 Disperbyk-2000 (BYK Chemie Japan 公司制、改性丙烯酸系嵌段共聚物、铵盐值 61mgKOH/g) 形成的成盐产物 (A-6D)。

[1293] 在水 2000 份中添加 50.9 份的 Disperbyk-2000, 充分地搅拌该混合液, 之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 289 而成的水溶液。滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 60℃ 下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得 31 份的 C. I. 酸性红 289 和 Disperbyk-2000 的成盐产物 (A-6D)。成盐产物 (A-6D) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 33 质量%

[1294] (成盐产物 (A-7D))

[1295] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 形成的成盐产物 (A-7D)。

[1296] 在水 2000 份中添加 51 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 1D, 充分地搅拌该混合液, 之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 52 而成的水溶液。滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 60℃ 下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留

在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 32 份的 C. I. 酸性红 52 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的成盐产物 (A-7D)。成盐产物 (A-7D) 中来自于 C. I. 酸性红 52 的有效色素成分的含量为 30 质量%。

[1297] (成盐产物 (A-8D))

[1298] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 87 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 形成的成盐产物 (A-8D)。

[1299] 在水 2000 份中添加 51 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 1D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 87 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 60℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 32 份的 C. I. 酸性红 87 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的成盐产物 (A-8D)。成盐产物 (A-8D) 中来自于 C. I. 酸性红 87 的有效色素成分的含量为 28 质量%。

[1300] (成盐产物 (A-9D))

[1301] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 92 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 形成的成盐产物 (A-9D)。

[1302] 在水 2000 份中添加 51 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 1D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 92 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 60℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 32 份的 C. I. 酸性红 92 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的成盐产物 (A-9D)。成盐产物 (A-9D) 中来自于 C. I. 酸性红 92 的有效色素成分的含量为 29 质量%。

[1303] (成盐产物 (A-10D))

[1304] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 388 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 形成的成盐产物 (A-10D)。

[1305] 在水 2000 份中添加 51 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 1D,充分地搅拌该混合液,之后加热至 60℃。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 388 而成的水溶液。滴加结束后,为了使其充分地反应,在 60℃下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得 32 份的 C. I. 酸性红 388 和侧链具有阳离子性基团的树脂 1D 的成盐产物 (A-10D)。成盐产物 (A-10D) 中来自于 C. I. 酸性红 388 的有效色素成分的含量为 30 质量%。

[1306] (成盐产物 (A-11D))

[1307] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和侧链具有阳离子性基团的树脂 5D 形成的成盐产物 (A-11D)。

[1308] 在 20% 的醋酸 2000 份中添加 63.2 份的侧链具有阳离子性基团的树脂 5D, 充分地搅拌该混合液, 之后加热至 60℃。由此, 将侧链的叔氨基铵盐化。在该树脂溶液中一点一点地滴加在 90 份水中溶解 10 份 C. I. 酸性红 52 而成的水溶液。滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 60℃ 下对该溶液搅拌 120 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得 38 份的 C. I. 酸性红 52 和侧链具有阳离子性基团的树脂 5D 的成盐产物 (A-11D)。成盐产物 (A-11D) 中来自于 C. I. 酸性红 52 的有效色素成分的含量为 22 质量%。

[1309] < 咕吨系化合物的制造方法 >

[1310] (咕吨系化合物 (C-1D) 及 (C-2D))

[1311] 分别使用第 1 方式的咕吨系化合物 (C-1A) 及 (C-2A) 作为咕吨系化合物 (C-1D) 及 (C-2D)。

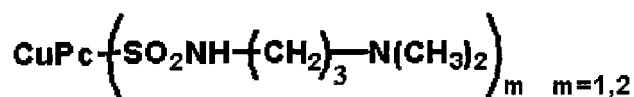
[1312] < 色素衍生物的制造方法 >

[1313] (色素衍生物 1D (铜酞菁的碱性化合物) 的制作)

[1314] 将铜酞菁 30 份添加于磺酰氯 300 份中, 使其完全地溶解。接着, 向该溶液添加亚磺酰氯 24 份, 慢慢加热, 在 101℃ 下使其反应 3 小时。接着, 将反应液注入到冰水 9000 份中, 搅拌后进行过滤及水洗。将所得的滤饼分散于水 300 份中制成浆料, 向该浆料中添加 N, N-二甲基氨基丙基胺 15 份, 在室温下搅拌 3 小时, 接着在 60℃ 下搅拌 2 小时。之后进行过滤、水洗及干燥, 获得铜酞菁磺酰胺化合物 36 份。对所得的铜酞菁磺酰胺化合物, 利用 Waters 公司制液相色谱质谱联用仪 LCZ 进行组成分析, 不含具有 3 个以上取代基的化合物, 是以 85 : 15 的质量比含有具有 1 个下述式 (22) 的取代基的铜酞菁磺酰胺化合物和具有 2 个下述式 (22) 的取代基的铜酞菁磺酰胺化合物的混合物。将该铜酞菁磺酰胺化合物作为色素衍生物 1D。

[1315] 式 (22) :

[1316]



[1317] CuPc : 铜酞菁残基

[1318] < 颜料分散体的制造方法 >

[1319] (颜料分散体 (DP-1D) 的调制)

[1320] 均匀地搅拌下述混合物后, 使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒, 利用分散机 (Eiger Japan 公司制 “MINIMODEL M-250MKII”) 分散处理 5 小时。之后利用 5.0 μm 的滤器过滤分散液, 获得颜料分散体 (DP-1)。

[1321] 蓝色微细颜料 1D (C. I. 颜料蓝 15:6) : 11.0 份

[1322] 色素衍生物 1D : 1.0 份

[1323] 丙烯酸树脂溶液 1D : 39.0 份

[1324] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) : 48.0 份

[1325] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制 “EFKA4300”) : 1.0 份

[1326] (颜料分散体 (DP-2D) ~ (DP-7D) 的调制)

[1327] 除了将蓝色微细颜料 1D 改变为表 19 所示的颜料之外,与上述的颜料分散体 (DP-1D) 同样地调制颜料分散体 (DP-2D) ~ (DP-7D)。另外,当不含色素衍生物 1D 时,丙烯酸溶液树脂为 40 份。

[1328] 表 19

颜料分散体	着色剂 (颜料)		颜料分散体中的颜料量 (重量%)	颜料分散体中的色素衍生物(重量%)
	蓝色微细颜料 1D	C.I.颜料蓝 15:6		
[1329] DP-1D	蓝色微细颜料 1D	C.I.颜料蓝 15:6	11.0%	1.0%
DP-2D	蓝色微细颜料 2D	C.I.颜料蓝 1	11.0%	1.0%
DP-3D	紫色微细颜料 1D	C.I.颜料紫 23	11.0%	0.0%
DP-4D	红色微细颜料 1D	C.I.颜料红 254	11.0%	0.0%
DP-5D	黄色微细颜料 1D	C.I.颜料黄 139	11.0%	0.0%
DP-6D	绿色微细颜料 1D	C.I.颜料绿 36	11.0%	0.0%
DP-7D	黄色微细颜料 2D	C.I.颜料黄 150	11.0%	0.0%

[1330] < 含成盐产物的树脂溶液及含咕吨系化合物的树脂溶液的制造方法 >

[1331] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1D) 的调制)

[1332] 均匀地搅拌下述的混合物,使用 5.0 μm 的滤器进行过滤,获得含成盐产物的树脂溶液 (DA-1D)。

[1333] 成盐产物 (A-1D) :11.0 份

[1334] 丙烯酸树脂溶液 1D :40.0 份

[1335] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :49.0 份

[1336] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1D) 的调制)

[1337] 除了将成盐产物 (A-1D) 改变为表 20 所示的成盐产物 (A) 或咕吨系化合物之外,与上述含成盐产物的树脂溶液 (DA-1D) 同样地调制含成盐产物的树脂溶液 (DA-2D) ~ (DA-11D) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1D) 及 (DC-2D)。将色素成分的含量示于表 20。另外,色素含量 A 表示成盐产物 (A) 或咕吨系化合物中的有效色素成分含量 (质量%)。另外,色素含量 B 表示含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分含量 (质量%)。

[1338] 表 20

[1339]

含着色剂的 树脂溶液	成盐产物 (A) 或 咕吨系化合物	色素成分含量 A (重量%) (※1)	色素成分含量 B (重量%) (※2)
DA-1D	成盐产物 A-1D	29%	3.2%
DA-2D	成盐产物 A-2D	22%	2.4%
DA-3D	成盐产物 A-3D	30%	3.3%
DA-4D	成盐产物 A-4D	53%	5.8%
DA-5D	成盐产物 A-5D	23%	2.5%
DA-6D	成盐产物 A-6D	33%	3.6%
DA-7D	成盐产物 A-7D	30%	3.3%
DA-8D	成盐产物 A-8D	28%	3.1%
DA-9D	成盐产物 A-9D	29%	3.2%
DA-10D	成盐产物 A-10D	30%	3.3%
DA-11D	成盐产物 A-11D	22%	2.4%
DC-1D	咕吨系化合物 C-1D	100%	11.0%
DC-2D	咕吨系化合物 C-2D	100%	11.0%

[1340] ※1 色素成分含量 A : 成盐产物 (A) 或咕吨系化合物的有效色素成分含量 (重量%)

[1341] ※2 色素成分含量 B : 含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分含量 (重量%)

[1342] < 红色及绿色抗蚀材料的制造方法 >

[1343] (红色抗蚀材料的调制)

[1344] 均匀地搅拌下述的混合物, 使用 1.0 μm 的滤器进行过滤, 获得红色抗蚀材料。

[1345] 颜料分散体 (DP-4D) : 50.0 份

[1346] 颜料分散体 (DP-5D) : 10.0 份

[1347] 丙烯酸树脂溶液 1D : 11.0 份

[1348] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制 “NK ESTER ATMPT”) : 4.2 份

[1349] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制 “Irgacure 907”) : 1.2 份

[1350] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制 “EAB-F”) : 0.4 份

[1351] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 : 23.2 份

[1352] (绿色抗蚀材料的调制)

[1353] 均匀地搅拌下述的混合物, 使用 1.0 μm 的滤器进行过滤, 获得绿色抗蚀材料。

[1354] 颜料分散体 (DP-6D) : 45.0 份

[1355] 颜料分散体 (DP-7D) : 15.0 份

[1356] 丙烯酸树脂溶液 1D : 11.0 份

[1357] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制 “NK ESTER ATMPT”) : 4.2 份

[1358] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制 “Irgacure 907”) : 1.2 份

[1359] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制 “EAB-F”) : 0.4 份

[1360] 乙二醇单甲基醚乙酸酯 : 23.2 份

[1361] [实施例 1D ~ 14D、比较例 1D ~ 4D]

[1362] (实施例 1D : 着色组合物 (DB-1D))

[1363] 均匀地搅拌下述的混合物,使用 $5.0\ \mu\text{m}$ 的滤器进行过滤,获得混合着色组合物。

[1364] 含着色剂的树脂溶液 (DA-1D) :2.2 份

[1365] 颜料分散体 (DP-1D) :8.8 份

[1366] 丙烯酸树脂溶液 1D :40.0 份

[1367] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :49.0 份

[1368] (实施例 2D ~ 14D、比较例 1D ~ 4D :着色组合物 (DB-2D) ~ (DB-18D))

[1369] 除了将含着色剂的树脂溶液 (DA-1D) 或其配合量按照表 21 所示改变以外,与着色组合物 (DB-1D) 同样地调制着色组合物 (DB-2D) ~ (DB-18D)。

[1370] 表 21

[1371]

	着色组合物	糊剂中的着色剂分散体的配合量			
		含着色剂的树脂溶液	配合量	着色剂分散体	配合量
实施例 1D	DB-1D	DA-1D	3.9 份	DP-1D	7.1 份
实施例 2D	DB-2D	DA-2D	4.6 份	DP-1D	6.4 份
实施例 3D	DB-3D	DA-3D	3.9 份	DP-1D	7.1 份
实施例 4D	DB-4D	DA-4D	2.6 份	DP-1D	8.4 份
实施例 5D	DB-5D	DA-5D	4.4 份	DP-1D	6.6 份
实施例 6D	DB-6D	DA-6D	3.5 份	DP-1D	7.5 份
实施例 7D	DB-7D	DA-7D	3.9 份	DP-1D	7.1 份
实施例 8D	DB-8D	DA-8D	4.0 份	DP-1D	7.0 份
实施例 9D	DB-9D	DA-9D	3.9 份	DP-1D	7.1 份
实施例 10D	DB-10D	DA-10D	3.9 份	DP-1D	7.1 份
实施例 11D	DB-11D	DA-11D	4.6 份	DP-1D	6.4 份
比较例 1D	DB-12D	DA-15D	1.5 份	DP-1D	9.5 份
比较例 2D	DB-13D	DA-16D	1.5 份	DP-1D	9.5 份
比较例 3D	DB-14D	DA-17D	1.1 份	DP-1D	9.9 份
实施例 12D	DB-15D	DA-12D	9.3 份	DP-1D	1.7 份
实施例 13D	DB-16D	DA-13D	8.3 份	DP-1D	2.7 份
实施例 14D	DB-17D	DA-14D	9.3 份	DP-1D	1.7 份
比较例 4D	DB-18D	DA-18D	9.5 份	DP-1D	1.5 份

[1372] (颜色特性的评价)

[1373] 在玻璃基板上涂布着色组合物。具体地说,按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ 的厚度涂布实施例 1D ~ 11D 及比较例 1D ~ 3D 所涉及的着色组合物。另外,按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.190$ 、 $y = 0.060$ 的厚度涂布实施例 12D ~ 14D 及比较例 4D 所涉及的着色组合物。然后,在 230°C 下将这些基板加热 20 分钟,从而在基板上形成着色层。之后使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”) 测定形成有着色层的基板的光亮度 (Y)。将结果示于表 22。

[1374] (涂膜异物试验方法)

[1375] 对上述的着色组合物评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 $2.0\mu\text{m}$ 的方式将着色组合物涂布在透明基板上,在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟,获得试验基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够观察到的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 22。

[1376] 表 22

[1377]

	着色组合物	x	y	Y (光亮度)	涂膜异物
实施例 1D	DB-1D	0.150	0.060	6.9	◎
实施例 2D	DB-2D	0.150	0.060	6.8	◎
实施例 3D	DB-3D	0.150	0.060	6.6	○
实施例 4D	DB-4D	0.150	0.060	6.7	○
实施例 5D	DB-5D	0.150	0.060	6.8	△
实施例 6D	DB-6D	0.150	0.060	6.6	△
实施例 7D	DB-7D	0.150	0.060	6.6	◎
实施例 8D	DB-8D	0.150	0.060	6.4	○
实施例 9D	DB-9D	0.150	0.060	6.5	○
实施例 10D	DB-10D	0.150	0.060	6.6	△
实施例 11D	DB-11D	0.150	0.060	6.4	△
比较例 1D	DB-12D	0.150	0.060	6.6	×
比较例 2D	DB-13D	0.150	0.060	6.5	×
比较例 3D	DB-14D	0.150	0.060	5.9	○
实施例 12D	DB-15D	0.190	0.060	6.2	○
实施例 13D	DB-16D	0.190	0.060	6.1	○
实施例 14D	DB-17D	0.190	0.060	6.2	○
比较例 4D	DB-18D	0.190	0.060	5.4	○

[1378] 表 22 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[1379] ◎:总粒子数小于 5 个

[1380] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1381] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1382] ×:总粒子数为 100 个以上

[1383] 总粒子数小于 20 个时,基本不会发生异物所导致的涂布不均。而总粒子数为 20 个以上且小于 100 个时,虽然异物很多,但处于使用上没有问题的水平。当总粒子数为 100 个以上时,会发生异物所导致的涂布不均(斑)。

[1384] 由含蓝色颜料和成盐产物(A)的着色组合物获得的涂膜的异物(未溶解异物)很少。另一方面,由含咕吨系化合物(C-1D)及(C-2D)的着色组合物获得的涂膜的异物非常多。即,使用侧链具有阳离子性基团的树脂的成盐产物时,与使用了将官能团取代而成的咕吨系染料时相比,可实现更为优异性能。

[1385] 另外,由含蓝色颜料和成盐产物(A)的着色组合物获得的涂膜的光亮度很高。而

且,比较例的涂膜与实施例的涂膜相比,光亮度更低。

[1386] [实施例 15D ~ 27D 及比较例 5D ~ 7D]

[1387] (实施例 15D :抗蚀材料 (R-1D))

[1388] 均匀地搅拌下述的混合物,使用 1.0 μm 的滤器进行过滤,获得碱显影型抗蚀材料 (R-1D)。

[1389] 含着色剂的树脂溶液 (DA-1D) :12.0 份

[1390] 颜料分散体 (DP-1D) :48.0 份

[1391] 丙烯酸树脂溶液 1D :11.0 份

[1392] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”) :4.2 份

[1393] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[1394] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份

[1395] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :23.2 份

[1396] (实施例 16D ~ 27D 及比较例 5D ~ 7D :抗蚀材料 (R-2D) ~ (R-16D))

[1397] 除了将含着色剂的树脂溶液及着色剂分散体以及它们的配合量按照表 23 所示进行改变之外,与抗蚀材料 (R-1D) 同样地获得碱显影型抗蚀材料 (R-2D) ~ (R-16D)。

[1398] 表 23

	抗蚀材料	抗蚀材料中的着色剂分散体的配合量					
		含着色剂的树脂溶液 (着色剂分散体)	配合量	着色剂分散体	配合量	着色剂分散体	配合量
实施例 15D	R-1D	DA-1D	21 份	DP-1D	39 份	-	-
实施例 16D	R-2D	DA-2D	25 份	DP-1D	35 份	-	-
实施例 17D	R-3D	DA-3D	21 份	DP-1D	39 份	-	-
实施例 18D	R-4D	DA-4D	14 份	DP-1D	46 份	-	-
实施例 19D	R-5D	DA-5D	24 份	DP-1D	36 份	-	-
[1399] 实施例 20D	R-6D	DA-6D	19 份	DP-1D	41 份	-	-
实施例 21D	R-7D	DA-7D	21 份	DP-1D	39 份	-	-
实施例 22D	R-8D	DA-8D	22 份	DP-1D	38 份	-	-
实施例 23D	R-9D	DA-9D	21 份	DP-1D	39 份	-	-
实施例 24D	R-10D	DA-10D	21 份	DP-1D	39 份	-	-
实施例 25D	R-11D	DA-11D	25 份	DP-1D	35 份	-	-
实施例 26D	R-12D	DA-8D	9 份	DP-1D	48 份	DP-3D	3 份
实施例 27D	R-13D	DA-8D	27 份	DP-2D	33 份	-	-
比较例 5D	R-14D	DC-1D	8 份	DP-1D	52 份	-	-
比较例 6D	R-15D	DC-2D	8 份	DP-1D	52 份	-	-
比较例 7D	R-16D	DP-3D	6 份	DP-1D	54 份	-	-

[1400] (实施例 28D ~ 33D :抗蚀材料 (R-17D) ~ (R-22D))

[1401] 除了将丙烯酸树脂溶液 1D 改变为丙烯酸树脂溶液 2D、3D 及 4D 之外,与抗蚀材料 (R-5D) 同样地分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-17D)、(R-18D) 及 (R-19D)。进而,除了将丙

烯酸树脂溶液 1D 改变为丙烯酸树脂溶液 2D、3D 及 4D 之外,与抗蚀材料 (R-11D) 同样地分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-20D)、(R-21D) 及 (R-22D)。

[1402] (抗蚀材料的评价)

[1403] 由抗蚀材料 (R-1D) ~ (R-22D) 形成涂膜,对这些涂膜分别利用下述方法研究色度、异物的量、耐热性、耐光性、耐溶剂性及对比度。将试验结果示于表 24。

[1404] (涂膜异物试验方法)

[1405] 对上述的抗蚀材料评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 $2.5 \mu\text{m}$ 的方式将抗蚀材料涂布在透明基板上,利用紫外线对涂膜的整个面实施曝光。之后,在烘箱中 230°C 下对其加热 20 分钟,放冷,获得评价基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够观察到的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 24。

[1406] 另外,表 24 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[1407] ◎:总粒子数小于 5 个

[1408] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1409] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1410] ×:总粒子数为 100 个以上

[1411] (颜色特性的评价)

[1412] 在玻璃基板上涂布抗蚀材料。具体地说,按照 C 光源下的色度为 $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ 的厚度涂布上述抗蚀材料。在 230°C 下将这些基板加热 20 分钟,从而在基板上形成着色层。之后使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”) 测定形成有着色层的基板的光亮度 Y。将结果示于表 24。

[1413] (涂膜耐热性试验的方法)

[1414] 在透明基板上涂布抗蚀材料使得干燥膜厚达到约 $2.5 \mu\text{m}$,借助具有规定图案的掩模用紫外线对该涂膜进行曝光。对该涂膜喷雾碱显影液除去未固化分,从而形成所需图案。之后,在烘箱内在 230°C 下对其加热 20 分钟。放冷后,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”) 测定所得涂膜的 C 光源下的色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后,将其供至在烘箱内在 250°C 下加热 1 小时的耐热试验,进而测定 C 光源下的色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。

[1415] 使用这些色度,利用下述计算式计算色差 ΔE_{ab^*} 。然后根据色差 ΔE_{ab^*} ,以下述 4 个等级评价涂膜的耐热性。

$$[1416] \quad \Delta E_{ab^*} = \sqrt{[L^*(2) - L^*(1)]^2 + [a^*(2) - a^*(1)]^2 + [b^*(2) - b^*(1)]^2}$$

[1417] ◎: ΔE_{ab^*} 小于 1.5

[1418] ○: ΔE_{ab^*} 为 1.5 以上且小于 2.5

[1419] △: ΔE_{ab^*} 为 2.5 以上且小于 5.0

[1420] ×: ΔE_{ab^*} 为 5.0 以上

[1421] 将其结果示于表 24。

[1422] (涂膜耐光性试验的方法)

[1423] 按照与涂膜耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定 C 光源下的色度 1($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后,将基板放入耐光性试验机(TOYOSEIKI 公司制“SUNTEST CPS+”)中放置 500 小时。将基板取出后,测定 C 光源下的色度 2($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$)。使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab^*} ,利用与耐热性同样的标准评价涂膜的耐光性。将结果示于表 24。

[1424] (涂膜耐溶剂性试验)

[1425] 按照与耐热性试验相同的顺序制作试验用基板,使用显微分光光度计(Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定在 C 光源下的色度 1($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$)。之后将基板浸渍于 N-甲基吡咯烷酮中 30 分钟。将基板取出后,测定在 C 光源下的色度 2($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$),使用这些色度,与涂膜耐热性试验同样地计算色差 ΔE_{ab^*} ,利用与耐热性同样的标准评价涂膜的耐溶剂性。将结果示于表 24。

[1426] (对比度评价)

[1427] 对于在颜色特性的评价中形成的着色层,通过下述方法测定对比度。将结果示于表 24。

[1428] (涂膜对比度的测定法)

[1429] 使液晶显示器用背光单元射出的光入射至第 1 偏振片,使透过第 1 偏振片的直线偏振光透过着色组合物的干燥涂膜,进而入射至第 2 偏振片。然后,在第 1 及第 2 偏振片的透射轴相互平行的情况(相当于白色显示)和第 1 及第 2 偏振片的透射轴相互垂直的情况(相当于黑色显示)的两种情况下,测定第 2 偏振片上的亮度。对比度为第 1 及第 2 偏振片的透射轴平行时的亮度与这些透射轴垂直时的亮度之比。

[1430] 这里,作为亮度计,使用色彩亮度计(TOPCON 公司制“BM-5A”),作为第 1 及第 2 偏振片,使用日东电工公司制“NPF-G1220DUN”。另外,亮度的测定为了将不必要的光阻断,将开有 1cm 见方的孔的黑色掩模重叠在第 2 偏振片上,对该孔对应的区域进行测定。

[1431] 另外,当使上述直线偏振光透过着色组合物的干燥涂膜时,例如被颜料粒子散射时,则变化成椭圆偏振光。其结果是,第 1 及第 2 偏振片的透射轴平行时,透过第 2 偏振片的光量减少,即当由于涂膜中的颜料发生散射时,透射轴平行时的亮度降低,透射轴垂直时的亮度增加,因而对比度降低。

[1432] 表 24

[1433]

	抗蚀材料	x	y	Y (光亮 度)	涂膜 异物	耐热 性	耐光 性	耐溶 剂性	对比度
实施例 15D	R-1D	0.150	0.060	6.8	◎	◎	◎	◎	9500
实施例 16D	R-2D	0.150	0.060	6.7	◎	◎	◎	○	9300
实施例 17D	R-3D	0.150	0.060	6.5	○	◎	◎	◎	8840
实施例 18D	R-4D	0.150	0.060	6.6	○	○	○	○	9250
实施例 19D	R-5D	0.150	0.060	6.7	△	○	○	○	9100
实施例 20D	R-6D	0.150	0.060	6.5	△	○	○	○	8740
实施例 21D	R-7D	0.150	0.060	6.5	◎	○	○	○	8420
实施例 22D	R-8D	0.150	0.060	6.3	○	◎	◎	◎	9410
实施例 23D	R-9D	0.150	0.060	6.4	○	○	○	○	8570
实施例 24D	R-10D	0.150	0.060	6.5	△	◎	◎	◎	8350
实施例 25D	R-11D	0.150	0.060	6.4	△	◎	◎	◎	8290
实施例 26D	R-12D	0.150	0.060	6.3	◎	◎	◎	◎	8130
实施例 27D	R-13D	0.150	0.060	7.6	○	△	△	△	9150
实施例 28D	R-17D	0.150	0.060	6.7	○	○	○	○	9250
实施例 29D	R-18D	0.150	0.060	6.7	◎	○	○	○	9310
实施例 30D	R-19D	0.150	0.060	6.7	◎	○	○	○	9340
实施例 31D	R-20D	0.150	0.060	6.4	○	◎	◎	◎	8780
实施例 32D	R-21D	0.150	0.060	6.4	◎	◎	◎	◎	9020
实施例 33D	R-22D	0.150	0.060	6.4	◎	◎	◎	◎	9080
比较例 5D	R-14D	0.150	0.060	6.5	×	○	○	○	5400
比较例 6D	R-15D	0.150	0.060	6.4	×	△	△	△	4200
比较例 7D	R-16D	0.150	0.060	5.9	◎	◎	◎	◎	7000

[1434] 由抗蚀材料 (R-1D) ~ (R-12D) 及 (R-14D) ~ (R-19D) 获得的涂膜对于对比度、光亮度及耐光性实现了良好的性能。另外,由抗蚀材料 (R-13D) 获得的涂膜虽然耐热性、耐光性及耐溶剂性稍低,但是是用于滤色器没有问题的品质,颜色特性优异。相对于此,由抗蚀材料 (R-14D) 及 (R-15D) 获得的涂膜的异物很多、对比度也低。

[1435] 由比较例 7D 的抗蚀材料 (R-16D) 获得的涂膜与实施例 15D ~ 33D 的涂膜相比,光亮度 (Y) 更低。

[1436] 另外,由抗蚀材料 (R-17D) ~ (R-22D) 的结果可知,通过使用具有烯键的活性能量射线固化树脂,可进一步减少涂膜异物。

[1437] [实施例 34D]

[1438] (滤色器 (CF-1D))

[1439] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵,之后使用旋涂机涂布红色抗蚀材料。红色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.640$ 、 $y = 0.330$ 的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着,将该涂膜供至使用了由 0.2 质量%的碳酸钠水溶液所形成的碱显影液的喷雾显影,将未曝光部分除去,利用离子交换水洗涤。进而,在 230°C 下将该基板加热 20 分钟,形成红色滤波器节。

[1440] 接着,在该基板上利用与上述相同的方法涂布绿色抗蚀材料。绿色抗蚀材料按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.300$ 、 $y = 0.600$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成绿色滤波器节。

[1441] 进而,在该基板上利用与上述相同的方法涂布蓝色抗蚀材料 (R-1D)。蓝色抗蚀材料 (R-1D) 按照 C 光源下的色度达到 $x = 0.150$ 、 $y = 0.06$ 的膜厚进行涂布。将该涂膜供至与红色滤波器节的上述内容相同的曝光、显影、洗涤及烧成,形成蓝色滤波器节。如上所述获得滤色器 (CF-1D)。

[1442] (液晶显示器的制作)

[1443] 在滤色器 (CF-1D) 上形成由 ITO 构成的电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。另外,在另外准备的玻璃基板的一个面上形成 TFT 阵列及像素电极,在其上形成由聚酰亚胺构成的取向层。

[1444] 接着,在一个玻璃基板的设有电极的面上使用密封剂形成具有将框内侧和外侧连通的通路的框状图案。接着,按照电极彼此相对、在中间夹有隔离珠粒地将这些基板贴合。

[1445] 然后,向如此获得的液晶盒的内部空间中由之前的通路注入液晶组合物。将通路密封后,在液晶盒的两面粘贴偏振片,获得液晶显示面板。

[1446] 之后,将液晶显示面板与含 3 波长 CCFL 的背光单元等组合,完成液晶显示器。

[1447] [实施例 35D ~ 52D 及比较例 8D ~ 10D]

[1448] (滤色器 (CF-2D) ~ (CF-22D))

[1449] 除了将抗蚀材料改变为表 25 所示的抗蚀材料之外,与滤色器 (CF-1D) 及上述液晶显示器同样地分别制作滤色器 (CF-2D) ~ (CF-22D) 及液晶显示器。

[1450] 在上述液晶显示器中显示彩色图像,使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP200”)测定与红色、绿色及蓝色滤波器节相对应的区域的光亮度。并且,由这些光亮度求得白色显示的光亮度。将结果示于表 25。

[1451] 表 25

[1452]

	滤色器	蓝色抗蚀材料	滤波器节的光亮度			白色显示的光亮度	白色显示的对比度
			红色	绿色	蓝色		
实施例 34D	CF-1D	R-1D	21.3	59.2	7.1	29.2	10500
实施例 35D	CF-2D	R-2D	21.3	59.2	7.0	29.2	10200
实施例 36D	CF-3D	R-3D	21.3	59.2	6.9	29.1	9730
实施例 37D	CF-4D	R-4D	21.3	59.2	6.9	29.1	10110
实施例 38D	CF-5D	R-5D	21.3	59.2	6.7	29.0	10010
实施例 39D	CF-6D	R-6D	21.3	59.2	6.8	29.1	9700
实施例 40D	CF-7D	R-7D	21.3	59.2	6.7	29.0	9240
实施例 41D	CF-8D	R-8D	21.3	59.2	7.0	29.2	10250
实施例 42D	CF-9D	R-9D	21.3	59.2	6.8	29.1	9430
实施例 43D	CF-10D	R-10D	21.3	59.2	6.9	29.1	9080
实施例 44D	CF-11D	R-11D	21.3	59.2	6.9	29.1	9150
实施例 45D	CF-12D	R-12D	21.3	59.2	6.4	29.0	9050
实施例 46D	CF-13D	R-13D	21.3	59.2	7.9	29.5	10020
实施例 47D	CF-17D	R-17D	21.3	59.2	6.9	29.1	10390
实施例 48D	CF-18D	R-18D	21.3	59.2	7.0	29.2	10270
实施例 49D	CF-19D	R-19D	21.3	59.2	7.0	29.2	10250
实施例 50D	CF-20D	R-20D	21.3	59.2	6.4	29.0	8650
实施例 51D	CF-21D	R-21D	21.3	59.2	6.4	29.0	9900
实施例 52D	CF-22D	R-22D	21.3	59.2	6.4	29.0	9870
比较例 8D	CF-14D	R-14D	21.3	59.2	6.8	29.1	5840
比较例 9D	CF-15D	R-15D	21.3	59.2	6.7	29.0	4620
比较例 10D	CF-16D	R-16D	21.3	59.2	6.1	28.8	7300

[1453] 滤色器 (CF-1D) ~ (CF-13D) 及 (CF-17D) ~ (CF-22D) 由含有蓝色颜料和成盐产物 (A) 的抗蚀材料形成。另一方面,滤色器 (CF-16D) 由含有铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料的抗蚀材料形成。由相关所得数据的比较可知,含滤色器 (CF-1D) ~ (CF-13D) 及 (CF-17D) ~ (CF-22D) 的液晶显示器与含滤色器 (CF-16D) 的液晶显示器相比较,能够以更高光亮度获得白色图像。另外,滤色器 (CF-14D) 及 (CF-15D) 虽然光亮度高,但如上所述异物很多,因此无法实用。

[1454] 在第 1 ~ 第 4 方式中说明过的技术可以相互组合。例如作为具有阳离子性基团的化合物,可以并用季铵盐、胺及具有阳离子性基团的树脂的 2 个以上。另外,第 1、第 3 及第 4 方式所涉及的蓝色着色组合还可含有在第 2 方式中说明过的铜酞菁。

[1455] (实施例 61D)

[1456] 均匀地搅拌下述的混合物,使用 1.0 μm 的滤器进行过滤,获得碱显影型抗蚀材料 (R-61D)。

[1457] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1D):12.0 份

[1458] 颜料分散体 (DP-1D):48.0 份

[1459] 丙烯酸树脂溶液 1D:10.5 份

[1460] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”) :4.2 份

[1461] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) :1.2 份

[1462] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) :0.4 份

[1463] 抗氧化剂 [季戊四醇 - 四 [3-(3,5-二叔丁基 -4-羟基苯基) 丙酸酯] :0.5 份

[1464] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :23.2 份

[1465] 除了使用该抗蚀材料 (R-61D) 之外,进行与抗蚀材料 (R-1D) 所进行的相同评价。其结果是,光亮度 (Y) 为 6.9、对比度为 9600。另外,在涂膜异物、耐热性、耐光性及耐溶剂性的全部评价中,获得了良好的结果 (◎)。对抗蚀材料 (R-61D) 及 (R-1D) 所得的结果进行比较时可知,通过使用抗氧化剂,可以提高光亮度及对比度。

[1466] ○第 5 方式

[1467] 接着,对第 5 方式进行说明。

[1468] 一直以来,在蓝色滤波器节的制造中,作为紫色颜料,使用含二噁嗪系颜料的蓝色着色组合物。为了从这种蓝色着色组合物获得薄且色纯度优异的蓝色滤波器节,在此之前对蓝色滤波器节中的颜料含量进行了增加。

[1469] 但是,为了增大与绿色滤波器节的颜色差异,按照波长 570nm 附近区域的分光透射率达到 3% 以下的方式所形成的蓝色滤波器节在波长 450nm 附近区域的分光透射率的最大值低、蓝色的色彩再现性低。如此,难以获得在蓝色的波长区域内显示高透射率且在绿色及红色的波长区域内透射率充分降低了的蓝色滤波器节。

[1470] 第 5 方式所涉及的滤色器用蓝色着色组合物含有粘合剂树脂和着色剂。着色剂含有蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。使用该蓝色着色组合物,可以容易地实现具有所需光学特性的蓝色滤波器节。

[1471] 即,由本方式的蓝色着色组合物按照波长 570nm 的分光透射率达到 3% 的方式所形成的涂膜可具有以下的分光特性:分光透射率达到 50% 的波长在 490 ~ 510nm 的范围内、波长 450nm 的分光透射率为 85% 以上、波长 540nm 的分光透射率为 11% 以下。这种涂膜与由使用作为二噁嗪系颜料的 C. I. 颜料紫 23 代替成盐产物而得到的蓝色着色组合物按照波长 570nm 的分光透射率达到 3% 的方式所形成的涂膜相比,在波长 450nm 附近的区域显示高的分光透射率、在波长 650nm 附近的区域显示低的光透射率。如此,由本方式的蓝色着色组合物形成的蓝色滤波器节在波长 450nm 附近区域的分光透射率的最大值高。因此,该蓝色滤波器节的蓝色区域的色彩再现性非常优异。

[1472] 即,为了充分降低绿色波长区域的透射率,由本方式的蓝色着色组合物按照波长 570nm 附近区域的透射率达到 3% 左右的方式形成蓝色滤波器节时,这种蓝色滤波器节在波长 650nm 附近的区域也可具有很低的透射率。

[1473] 或者,为了充分地降低绿色波长区域的透射率,由本方式的蓝色着色组合物按照波长 540nm 附近区域的透射率达到 10% 左右的方式形成蓝色滤波器节时,这种蓝色滤波器节在波长 450nm 附近的区域可具有高的透射率。

[1474] 如此,通过本方式可获得在蓝色波长区域显示高透射率且在绿色及红色的波长区域充分降低了透射率的蓝色滤波器节。

[1475] < 成盐产物 (A) >

[1476] (具有阳离子性基团的化合物 (a))

[1477] 具有阳离子性基团的化合物只要是具有至少 1 个的鎓盐基的化合物则无特别限

定。具有鎘盐基的化合物优选为铵盐化合物、碘盐化合物、铊盐化合物、重氮鎘盐化合物或鎘盐化合物。

[1478] 具有阳离子性基团的化合物优选为侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 或通式 (23) 所示的季铵化合物 (a2)。

[1479] 具有阳离子性基团的化合物 (a) 的优选方式无色或者呈现白色。这里, 无色或白色是指所谓的透明的状态, 定义为在可见光区域的 400 ~ 700nm 的总波长区域中透射率为 95% 以上、优选为 98% 以上的状态。即, 具有阳离子性基团的化合物 (a) 必须不阻碍染料成分的发色、不会引起其颜色改变。

[1480] [侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1)]

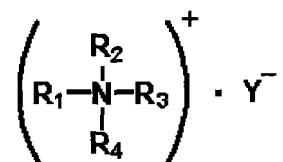
[1481] 作为侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1), 可以同样地使用第 4 方式的侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1)。

[1482] [通式 (23) 所示的季铵化合物 (a2)]

[1483] 作为通式 (23) 所示的季铵化合物 (a2), 可以同样地使用第 1 方式的季铵化合物。

[1484] 通式 (23) :

[1485]



[1486] [通式 (23) 中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示烷基或苄基。Y⁻ 表示无机或有机的阴离子。]

[1487] 其中, 通式 (23) 所示的季铵化合物 (a2) 优选 $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苄基、至少 2 个的碳原子数为 5 ~ 20。

[1488] (咕吨系酸性染料)

[1489] 作为用于获得成盐产物 (A) 的咕吨系酸性染料, 可以同样地使用第 1 方式的咕吨系酸性染料。

[1490] (成盐化处理)

[1491] [侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 与咕吨系酸性染料的盐的形成]

[1492] 由侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 和咕吨系酸性染料形成的成盐产物可以通过在第 4 方式中“(盐形成)”栏中说明过的相同方法获得。

[1493] 侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 与咕吨系酸性染料的比例在适当调制本方式成盐产物 (A) 的观点出发, 优选按照树脂的总阳离子单元与咕吨系酸性染料的总阴离子性基团的摩尔比达到 10/1 ~ 1/4 的范围内的方式进行设定, 更优选按照此摩尔比达到 2/1 ~ 1/2 的范围内的方式进行设定。

[1494] [季铵化合物 (a2) 与咕吨系酸性染料的盐的形成]

[1495] 咕吨系酸性染料与季铵化合物 (a2) 的成盐产物可以通过与第 1 方式说明过的相同方法获得。

[1496] (成盐产物 (A) 中所含有效色素成分的含量)

[1497] 成盐产物 (A) 中来自于咕吨系酸性染料的有效色素成分的含量与第 4 方式相同。

[1498] <蓝色颜料>

[1499] 作为构成着色剂的蓝色颜料,可以与第1方式同样使用酞菁系颜料及/或三芳基甲烷系色淀颜料等。作为酞菁系颜料,优选使用铜酞菁蓝颜料。

[1500] 其中,作为蓝色颜料,优选使用C. I. 颜料蓝 15:6 或 C. I. 颜料蓝 1。

[1501] (颜料的微细化)

[1502] 本方式的蓝色着色组合物中使用的蓝色颜料及任意使用的其他颜料可以与第2方式同样地进行盐磨处理实施微细化。

[1503] 另外,颜料的一次粒径与第2方式相同,通过从颜料的由TEM(透射型电子显微镜)获得的电子显微镜照片直接测量一次粒子大小的方法来进行。

[1504] 成盐产物(A)相对于蓝色颜料100质量份优选以1~800质量份的量使用、更优选以5~400质量份的量来使用。成盐产物(A)的添加量少于1质量份时,可再现的色度区域变窄。此外,其添加量超过800质量份时,色相发生变化。

[1505] 考虑到颜色构成,成盐产物(A)中的有效色素成分的含量相对于蓝色颜料100质量份优选为1~400质量份的范围内。成盐产物(A)中的有效色素成分的质量相对于蓝色颜料100质量份更优选为5~300质量份的范围内、特别优选为17~300质量份的范围内。

[1506] 特别是使用C. I. 酸性红 289 或 C. I. 酸性红 52 作为吡吨系酸性染料的成盐产物(A)的溶剂溶解性优异,与蓝色颜料并用时,实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。另外,通过成盐产物(A)与蓝色颜料相并用而实现良好性能的原因在于,成盐产物(A)一边溶解或分散于溶剂中一边吸附在蓝色颜料上。

[1507] <其他的着色剂>

[1508] 本方式的蓝色着色组合物中与第1方式同样,除了上述着色剂的成分之外,为了调色只要在获得效果的基础上不带来阻碍,则可添加其他的有机颜料。

[1509] <粘合剂树脂>

[1510] 粘合剂树脂用于使着色剂、特别是成盐产物分散或者使成盐产物染色或渗透。作为粘合剂树脂,可举出热塑性树脂及热固化性树脂等,可以与第1方式的“树脂”同样地使用。

[1511] <有机溶剂>

[1512] 本方式的蓝色着色组合物中可以与第1方式同样,为了容易地使着色剂充分地分散或溶解于着色剂载体中、按照干燥膜厚达到0.2~5 μm 的方式涂布在玻璃基板等基板上形成滤波器节,可以含有有机溶剂。

[1513] 作为有机溶剂,可以同样地使用第1方式的溶剂。

[1514] 其中,从颜料及成盐产物(A)的分散或溶解良好的方面考虑,优选使用乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯及乙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇乙酸酯类、苄醇等芳香族醇类或环己酮等酮类。特别是从安全卫生方面和低粘度化的观点出发,优选丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[1515] 这些有机溶剂可单独使用1种或混合使用2种以上。在将2种以上的溶剂混合时,上述优选的有机溶剂优选含有65~95质量%。

[1516] 在将着色组合物调节至适当粘度、形成目标的均匀膜厚的滤波器节的方面考虑,有机溶剂优选在使着色剂的总质量为100质量份时,以800~4000质量份的量使用。

[1517] <分散>

[1518] 本方式的蓝色着色组合物可按照如下所述来制造：将含蓝色颜料及使侧链具有阳离子性基团的树脂与咕吨系酸性染料发生反应而获得的成盐产物 (A) 的着色剂添加到由粘合剂树脂及根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中，优选与色素衍生物等分散助剂一起供给至利用了三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置的处理中，由此来制造。另外，本方式的蓝色着色组合物还可通过将蓝色颜料、成盐产物 (A) 或其他的着色剂等分别分散于着色剂载体中，之后将它们混合来制造。

[1519] (分散助剂)

[1520] 使着色剂分散于着色剂载体中时，可以与第 4 方式同样适当使用色素衍生物、树脂型分散剂及表面活性剂等分散助剂。

[1521] 作为色素衍生物，可同样地使用第 4 方式的色素衍生物。

[1522] 作为树脂型分散剂，可同样地使用第 1 方式的树脂型分散剂。

[1523] 作为表面活性剂，可同样地使用第 1 方式的表面活性剂。

[1524] 本方式的蓝色着色组合物还可进一步添加光聚合性化合物及 / 或光聚合引发剂，作为滤色器用感光性着色组合物来使用。

[1525] < 光聚合性化合物 >

[1526] 本方式中，可以同样地使用第 1 方式的光聚合性化合物。

[1527] < 光聚合引发剂 >

[1528] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物在通过包含利用紫外线照射使该组合物固化的步骤的光刻法来形成滤波器节时，可以与第 1 方式同样，添加光聚合引发剂等以溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀材料的形态来调制。

[1529] < 增感剂 >

[1530] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物中还可与第 1 方式同样地含有增感剂。

[1531] < 流平剂 >

[1532] 本方式的蓝色着色组合物中，为了优化在透明基板上的组合物的流平性，优选与第 1 方式同样地添加流平剂。

[1533] < 固化剂、固化促进剂 >

[1534] 本方式的蓝色着色组合物中为了辅助热固化性树脂的固化，还可根据与第 1 方式同样地含有固化剂及固化促进剂等。

[1535] < 其他的添加剂成分 >

[1536] 本方式的蓝色着色组合物中为了长时间基本稳定地保持组合物的粘度，还可与第 1 方式同样地含有储存稳定剂。另外，为了提高与透明基板的密合性，还可与第 1 方式同样地含有密合提高剂。

[1537] < 抗氧化剂 >

[1538] 本方式的着色组合物中，为了提高涂膜的透射率，优选与第 1 方式同样地含有抗氧化剂。

[1539] < 滤色器用着色组合物的制造方法 >

[1540] 本方式的滤色器用蓝色着色组合物可按照如下所述来获得：将利用双辊磨对含粘合剂树脂、着色剂及上述任意成分的混合物实施混炼制成片状物的工序重复数次，将该片状物粉碎，然后将如此获得的碎片添加到有机溶剂中，对其进行搅拌后，供至使用了珠磨机

等介质分散机的分散处理中,由此来获得。或者,本方式的滤色器用蓝色着色组合物还可按照如下所述来获得:将上述混合物供至使用了珠磨机介质分散机的分散处理中,调制蓝色着色组合物,向其中配合光聚合性化合物、光聚合引发剂及有机溶剂等,由此来获得。

[1541] 优选利用离心分离、烧结滤器及膜滤器等方法从该着色组合物中除去 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、优选 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子及混入的灰尘。

[1542] < 滤色器 >

[1543] 接着对本方式的滤色器进行说明。

[1544] 本方式的滤色器例如含有吸收光谱不同、典型地规则排列的多个滤波器节。一方式的滤色器具备至少 1 个的红色滤波器节、至少 1 个的绿色滤波器节和至少 1 个的蓝色滤波器节。本方式的滤色器中,蓝色滤波器节由上述滤色器用蓝色着色组合物形成。

[1545] 红色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含红色颜料和颜料载体的通常的红色着色组合物形成。另外,红色着色组合物中,还可与第 1 方式同样,并用橙色颜料及 / 或黄色颜料。

[1546] 绿色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含绿色颜料和颜料载体的通常的绿色着色组合物形成。另外,绿色着色组合物中,还可与第 1 方式同样,并用黄色颜料。

[1547] 作为透明基板,使用碱石灰玻璃、低碱硼硅酸玻璃及无碱铝硼硅酸玻璃等玻璃板、或聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂板。在玻璃板或树脂板的表面上为了面板化后的液晶驱动,还可形成由氧化铟及氧化锡等构成的透明电极。

[1548] < 滤色器的制造方法 >

[1549] 本方式的滤色器可以与第 1 方式同样,利用印刷法或光刻法来制造。

[1550] [实施例 E]

[1551] 以下根据实施例说明本方式,本方式并不受其限定。另外,只要没有限定,则“份”表示“质量份”。另外,丙烯酸树脂的重均分子量 (M_w) 为以聚苯乙烯换算计的重均分子量 (M_w)。重均分子量 (M_w) 的测定使用 TSKgel 柱 (Tosoh 公司制)、利用具备 RI 检测器的凝胶渗透色谱装置 (Tosoh 公司制、HLC-8120GPC) 来进行。作为展开溶剂,使用四氢呋喃 (THF)。

[1552] 另外,丙烯酸树脂的重均分子量 (M_w) 是使用 TSKgel 柱 (Tosoh 公司制)、利用具备 RI 检测器的 GPC (Tosoh 公司制、HLC-8120GPC)、使用 THF 作为展开溶剂而测定的以聚苯乙烯换算计的重均分子量 (M_w)。

[1553] 首先从实施例及比较例所使用的丙烯酸树脂溶液、微细化颜料、侧链具有阳离子性基团的树脂、成盐产物 (A)、咕吨系化合物、颜料分散体、含成盐产物的树脂溶液、含咕吨系化合物的树脂溶液、红色抗蚀材料及绿色抗蚀材料的制造方法开始进行说明。

[1554] < 丙烯酸树脂溶液的制造方法 >

[1555] (丙烯酸树脂溶液 1E 的调制)

[1556] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 1A 说明过的相同的方法,调制丙烯酸树脂溶液 1E。

[1557] (丙烯酸树脂溶液 2E 的调制)

[1558] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 2A 说明过的相同的方法,调制丙烯酸树脂溶液 2E。

[1559] (丙烯酸树脂溶液 3E 的调制)

[1560] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 3A 说明过的相同的方法,调制丙烯酸树脂溶液 3E。

[1561] (丙烯酸树脂溶液 4E 的调制)

- [1562] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 4A 说明过的相同的方法,调制丙烯酸树脂溶液 4E。
- [1563] <微细化颜料的制造方法>
- [1564] (蓝色微细颜料 1E 的制作)
- [1565] 利用与对于蓝色微细颜料 1A 说明过的相同的方法,调制蓝色微细颜料 1E。
- [1566] (蓝色微细颜料 2E 的制作)
- [1567] 利用与对于蓝色微细颜料 2A 说明过的相同的方法,调制蓝色微细颜料 2E。
- [1568] (紫色微细颜料 1E 的制作)
- [1569] 利用与对于紫色微细颜料 1A 说明过的相同的方法,调制紫色微细颜料 1E。
- [1570] <侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 的调制方法>
- [1571] (侧链具有阳离子性基团的树脂 1E 的调制)
- [1572] 利用与对于树脂 1D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 1E。
- [1573] (侧链具有阳离子性基团的树脂 2E 的调制)
- [1574] 利用与对于树脂 2D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 2E。
- [1575] (侧链具有阳离子性基团的树脂 3E 的调制)
- [1576] 利用与对于树脂 3D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 3E。
- [1577] (侧链具有阳离子性基团的树脂 4E 的调制)
- [1578] 利用与对于树脂 4D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 4E。
- [1579] (侧链具有阳离子性基团的树脂 5E 的调制)
- [1580] 利用与对于树脂 5D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 5E。
- [1581] <成盐产物的制造方法>
- [1582] (成盐产物 (A-1E))
- [1583] 利用与对于成盐产物 (A-1D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-1E)。
- [1584] (成盐产物 (A-2E))
- [1585] 利用与对于成盐产物 (A-2D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-2E)。
- [1586] (成盐产物 (A-3E))
- [1587] 利用与对于成盐产物 (A-3D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-3E)。
- [1588] (成盐产物 (A-4E))
- [1589] 利用与对于成盐产物 (A-4D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-4E)。
- [1590] (成盐产物 (A-5E))
- [1591] 利用与对于成盐产物 (A-5D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-5E)。
- [1592] (成盐产物 (A-6E))
- [1593] 利用与对于成盐产物 (A-6D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-6E)。
- [1594] (成盐产物 (A-7E))
- [1595] 利用与对于成盐产物 (A-7D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-7E)。
- [1596] (成盐产物 (A-8E))
- [1597] 利用与对于成盐产物 (A-8D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-8E)。
- [1598] (成盐产物 (A-9E))
- [1599] 利用与对于成盐产物 (A-9D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-9E)。
- [1600] (成盐产物 (A-10E))

[1601] 利用与对于成盐产物 (A-10D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-10E)。

[1602] (成盐产物 (A-11E))

[1603] 利用与对于成盐产物 (A-11D) 说明过的相同的方法,调制成盐产物 (A-11E)。

[1604] (成盐产物 (A-12E))

[1605] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-12E)。

[1606] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后,向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后,为了使其充分地反应,在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-12E)。成盐产物 (A-12E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 54 质量%。

[1607] (成盐产物 (A-13E))

[1608] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二月桂基二甲基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 382) 形成的成盐产物 (A-13E)。

[1609] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后,向其中一点一点地滴加二月桂基二甲基氯化铵。二月桂基二甲基氯化铵也可制成水溶液使用。二月桂基二甲基氯化铵滴加结束后,为了使其充分地反应,在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和二月桂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-13E)。成盐产物 (A-13E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 63 质量%。

[1610] (成盐产物 (A-14E))

[1611] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和三硬脂基单甲基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 788) 形成的成盐产物 (A-14E)。

[1612] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289,充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后,向其中一点一点地滴加三硬脂基单甲基氯化铵。三硬脂基单甲基氯化铵也可制成水溶液使用。三硬脂基单甲基氯化铵滴加结束后,为了使其充分地反应,在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即,当渗色消失时,则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤,然后进行水洗。水洗后,使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分,获得作为 C. I. 酸性红 289 和三硬脂基单甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-14E)。成盐产物 (A-14E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 45 质量%。

[1613] (成盐产物 (A-15E))

[1614] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-15E)。

[1615] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 52, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 52 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-15E)。成盐产物 (A-15E) 中来自于 C. I. 酸性红 52 的有效色素成分的含量为 50 质量%。

[1616] (成盐产物 (A-16E))

[1617] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-16E)。

[1618] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 87, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 87 和二硬脂基二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-16E)。成盐产物 (A-16E) 中来自于 C. I. 酸性红 87 的有效色素成分的含量为 55 质量%。

[1619] (成盐产物 (A-17E))

[1620] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 92 和三月桂基苄基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 612) 形成的成盐产物 (A-17E)。

[1621] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 92, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加三月桂基苄基氯化铵。三月桂基苄基氯化铵也可制成水溶液使用。三月桂基苄基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 92 和三月桂基苄基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-17E)。成盐产物 (A-17E) 中来自于 C. I. 酸性红 92 的有效色素成分的含量为 57 质量%。

[1622] (成盐产物 (A-18E))

[1623] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 388 和二硬脂基二甲基氯化铵 (Kohtamin D86P) (阳离子部分的分子量为 550) 形成的成盐产物 (A-18E)。

[1624] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 388, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Kohtamin D86P。Kohtamin D86P 也可制成水溶液使用。Kohtamin D86P 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 388 和二硬脂基二

甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-18E)。成盐产物 (A-18E) 中来自于 C. I. 酸性红 388 的有效色素成分的含量为 51 质量%。

[1625] (成盐产物 (A-19E))

[1626] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵 (Arquad 2HT-75) (阳离子部分的分子量为 438 ~ 550) 形成的成盐产物 (A-19E)。

[1627] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Arquad 2HT-75。Arquad 2HT-75 也可制成水溶液使用。Arquad 2HT-75 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-19E)。成盐产物 (A-19E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 57 质量%。

[1628] (成盐产物 (A-20E))

[1629] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 52 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵 (Arquad 2HT-75) (阳离子部分的分子量为 438 ~ 550) 形成的成盐产物 (A-20E)。

[1630] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 52, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加 Arquad 2HT-75。Arquad 2HT-75 也可制成水溶液使用。Arquad 2HT-75 滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 52 和二烷基 (烷基的碳原子数为 14 ~ 18) 二甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-20E)。成盐产物 (A-20E) 中来自于 C. I. 酸性红 52 的有效色素成分的含量为 53 质量%。

[1631] (成盐产物 (A-21E))

[1632] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和单月桂基三甲基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 228) 形成的成盐产物 (A-21E)。

[1633] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加单月桂基三甲基氯化铵。单月桂基三甲基氯化铵也可制成水溶液使用。单月桂基三甲基氯化铵滴加结束后, 为了使其充分地反应, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和单月桂基三甲基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-21E)。成盐产物 (A-21E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 74 质量%。

[1634] (成盐产物 (A-22E))

[1635] 按照以下顺序制造由 C. I. 酸性红 289 和四乙基氯化铵 (阳离子部分的分子量为 122) 形成的成盐产物 (A-22E)。

[1636] 在 7 ~ 15 摩尔%的氢氧化钠溶液中溶解 C. I. 酸性红 289, 充分地搅拌该溶液。将该溶液加热至 70 ~ 90℃后, 向其中一点一点地滴加四乙基氯化铵。四乙基氯化铵也可制成水溶液使用。四乙基氯化铵滴加结束后, 在 70 ~ 90℃下搅拌该溶液 60 分钟。反应的终点为在滤纸上滴加反应液、渗色消失的时间。即, 当渗色消失时, 则判断为获得成盐产物。一边搅拌一边放冷至室温后进行抽滤, 然后进行水洗。水洗后, 使用干燥机从残留在滤纸上的成盐产物中除去水分, 获得作为 C. I. 酸性红 289 和四乙基氯化铵的成盐产物的成盐产物 (A-22E)。成盐产物 (A-22E) 中来自于 C. I. 酸性红 289 的有效色素成分的含量为 84 质量%。

[1637] < 咕吨系化合物的制造方法 >

[1638] (咕吨系化合物 (C-1E) 及 (C-2E))

[1639] 利用与对于咕吨系化合物 (C-1A) 及 (C-2A) 说明过的相同方法, 分别调制咕吨系化合物 (C-1E) 及 (C-2E)。

[1640] < 颜料分散体的制造方法 >

[1641] (蓝色颜料分散体 (DP-1E) 的调制)

[1642] 均匀地搅拌下述混合物后, 使用直径为 0.5mm 的二氧化锆珠粒, 利用分散机 (Eiger Japan 公司制“MINIMODEL M-250MKII”) 分散处理 5 小时。之后利用 5.0 μm 的滤器过滤分散液, 获得颜料分散体 (DP-1E)。

[1643] 蓝色微细颜料 1E (C. I. 颜料蓝 15:6) :11.0 份

[1644] 丙烯酸树脂溶液 1E :40.0 份

[1645] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :48.0 份

[1646] 树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制“EFKA4300”) :1.0 份

[1647] (蓝色颜料分散体 (DP-2E) 及 (DP-3E) 的调制)

[1648] 除了将颜料按照表 26 所示进行改变之外, 与上述颜料分散体 (DP-1E)

[1649] 同样地调制颜料分散体 (DP-2E) 及 (DP-3E)。

[1650] 表 26

[1651]	颜料分散体	着色剂 (颜料)		颜料分散体中的 颜料量 (重量%)
	DP-1E	蓝色微细颜料 1E	C.I.颜料蓝 15:6	11%
	DP-2E	蓝色微细颜料 2E	C.I.颜料蓝 1	11%
	DP-3E	紫色微细颜料 1E	C.I.颜料紫 23	11%

[1652] < 含成盐产物的树脂溶液的制造方法 >

[1653] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1E) 的调制)

[1654] 均匀地搅拌下述混合物后, 使用 5.0 μm 的过滤过滤, 获得含成盐产物的树脂溶液 (DA-1E)。

[1655] 成盐产物 (A-1E) :11.0 份

[1656] 丙烯酸树脂溶液 1E :40.0 份

[1657] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :49.0 份

[1658] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-2E) ~ (DA-11E) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1E) 及 (DC-2E) 的调制)

[1659] 除了将成盐产物 (A-1E) 改变为表 27 所示成盐产物 (A) 或咕吨系化合物之外, 与上述含成盐产物的树脂溶液 (DA-1E) 同样地调制含成盐产物的树脂溶液 (DA-2E) ~ (DA-11E) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1E) 及 (DC-2E)。将色素成分的含量示于表 27。另外, 色素含量 A 表示成盐产物 (A) 或咕吨系化合物中的有效色素成分的含量 (质量%)。另外, 色素含量 B 表示含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分的含量 (质量%)。

[1660] 表 27

[1661]

含着色剂的 树脂溶液	成盐产物 (A) 或 咕吨系化合物	色素成分含量 A (重量%) (※1)	色素成分含量 B (重量%) (※2)
DA-1E	成盐产物 A-1E	29%	3.2%
DA-2E	成盐产物 A-2E	22%	2.4%
DA-3E	成盐产物 A-3E	30%	3.3%
DA-4E	成盐产物 A-4E	53%	5.8%
DA-5E	成盐产物 A-5E	23%	2.5%
DA-6E	成盐产物 A-6E	33%	3.6%
DA-7E	成盐产物 A-7E	30%	3.3%
DA-8E	成盐产物 A-8E	28%	3.1%
DA-9E	成盐产物 A-9E	29%	3.2%
DA-10E	成盐产物 A-10E	30%	3.3%
DA-11E	成盐产物 A-11E	22%	2.4%
DA-12E	成盐产物 A-12E	54%	5.9%
DA-13E	成盐产物 A-13E	63%	6.9%
DA-14E	成盐产物 A-14E	45%	5.0%
DA-15E	成盐产物 A-15E	50%	5.5%
DA-16E	成盐产物 A-16E	55%	6.1%
DA-17E	成盐产物 A-17E	57%	6.3%
DA-18E	成盐产物 A-18E	51%	5.6%
DA-19E	成盐产物 A-19E	57%	6.3%
DA-20E	成盐产物 A-20E	53%	5.8%
DA-21E	成盐产物 A-21E	74%	8.1%
DA-22E	成盐产物 A-22E	84%	9.2%
DC-1E	咕吨系化合物 C-1E	100%	11.0%
DC-2E	咕吨系化合物 C-2E	100%	11.0%

[1662] ※1 色素成分含量 A : 成盐产物 (A) 或咕吨系化合物的有效色素成分的含量 (重量%)

[1663] ※2 色素成分含量 B : 含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分的含量 (重量%)

- [1664] [实施例 1E]
- [1665] (抗蚀材料 (R-1E))
- [1666] 使用如上获得的颜料分散体及含成盐产物的树脂溶液等调制抗蚀材料,进行其评价。首先说明抗蚀剂的调制方法。
- [1667] 均匀地搅拌下述混合物后,使用 $1.0\mu\text{m}$ 的过滤过滤,获得碱显影型抗蚀材料 (R-1E)。
- [1668] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1E):21.0 份
- [1669] 颜料分散体 (DP-1E):39.0 份
- [1670] 丙烯酸树脂溶液 1E:11.0 份
- [1671] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”):4.2 份
- [1672] 光聚合引发剂(Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”):1.2 份
- [1673] 增感剂(Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”):0.4 份
- [1674] 丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMAC):23.2 份
- [1675] [实施例 2E ~ 25E 及比较例 1E ~ 3E]
- [1676] (抗蚀材料 (R-2E) ~ (R-28E))
- [1677] 除了将含着色剂的树脂溶液及颜料分散体以及它们的配合量按照表 28 所示进行改变之外,与抗蚀材料 (R-1E) 同样地获得碱显影型抗蚀材料 (R-2E) ~ (R-28E)。
- [1678] 表 28

[1679]

	抗蚀材料	抗蚀材料中的着色剂分散体的配合量					
		含着色剂的树脂溶液(着色剂分散体)	配合量	颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量
实施例 1E	R-1E	DA-1E	39 份	DP-1E	21 份	-	-
实施例 2E	R-2E	DA-2E	43 份	DP-1E	17 份	-	-
实施例 3E	R-3E	DA-3E	39 份	DP-1E	21 份	-	-
实施例 4E	R-4E	DA-4E	30 份	DP-1E	30 份	-	-
实施例 5E	R-5E	DA-5E	43 份	DP-1E	17 份	-	-
实施例 6E	R-6E	DA-6E	37 份	DP-1E	23 份	-	-
实施例 7E	R-7E	DA-7E	39 份	DP-1E	21 份	-	-
实施例 8E	R-8E	DA-8E	40 份	DP-1E	20 份	-	-
实施例 9E	R-9E	DA-9E	39 份	DP-1E	21 份	-	-
实施例 10E	R-10E	DA-10E	39 份	DP-1E	21 份	-	-
实施例 11E	R-11E	DA-11E	43 份	DP-1E	17 份	-	-
实施例 12E	R-12E	DA-12E	30 份	DP-1E	30 份		
实施例 13E	R-13E	DA-13E	28 份	DP-1E	32 份		
实施例 14E	R-14E	DA-14E	33 份	DP-1E	27 份		
实施例 15E	R-15E	DA-15E	31 份	DP-1E	29 份		
实施例 16E	R-16E	DA-16E	30 份	DP-1E	30 份		
实施例 17E	R-17E	DA-17E	29 份	DP-1E	31 份		
实施例 18E	R-18E	DA-18E	31 份	DP-1E	29 份		
实施例 19E	R-19E	DA-19E	29 份	DP-1E	31 份		
实施例 20E	R-20E	DA-20E	30 份	DP-1E	30 份		
实施例 21E	R-21E	DA-21E	25 份	DP-1E	35 份		
实施例 22E	R-22E	DA-22E	23 份	DP-1E	37 份		
实施例 23E	R-23E	DA-8E	43 份	DP-1E	13 份	DP-2E	4 份
实施例 24E	R-24E	DA-8E	16 份	DP-1E	39 份	DP-3E	5 份
实施例 25E	R-25E	DA-8E	43 份	DP-1E	17 份	-	-
比较例 1E	R-26E	DP-1E	48 份	DP-3E	12 份	-	-
比较例 2E	R-27E	DC-1E	21 份	DP-1E	39 份		
比较例 3E	R-28E	DC-2E	21 份	DP-1E	39 份		

[1680] [实施例 26E ~ 31E]

[1681] (抗蚀材料 (R-29E) ~ (R-34E))

[1682] 除了将丙烯酸树脂溶液 1E 改变为丙烯酸树脂溶液 2E、3E 及 4E 之外,与抗蚀材料 (R-5E) 同样分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-29E)、(R-30E) 及 (R-31E)。进而,除了将丙烯酸树脂溶液 1E 改变为丙烯酸树脂溶液 2E、3E 及 4E 之外,与抗蚀材料 (R-10E) 同样分别获得碱显影型抗蚀材料 (R-32E)、(R-33E) 及 (R-34E)。

[1683] (抗蚀材料的评价)

[1684] 由抗蚀材料 (R-1E) ~ (R-34E) 形成涂膜,对这些涂膜分别利用下述方法研究色彩

再现性及异物的量。

[1685] (抗蚀剂评价方法)

[1686] 利用旋涂机将抗蚀材料涂布在透明基板上。抗蚀材料按照相对于波长为 570nm 的光的着色层的透射率达到 3% 的厚度进行涂布。使用热风烘箱在 80℃ 下干燥涂膜 30 分钟,测定由此所得着色层的膜厚和分光透射率。分光透射率使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制“OSP-SP100”) 进行测定。接着,从 400nm 至 480nm 按每 5nm 累加透射率,求得值 T_1 。另外,对于未形成着色层的透明基板,同样地测定分光透射率,从 400nm 至 480nm 按每 5nm 累加透射率,求得值 T_2 。然后根据值 T_1 与值 T_2 之比 T_1/T_2 判断色彩再现性是否良好。将其结果示于表 29。

[1687] 表 29 中,“色彩再现性”栏所记载的符号意义如下。

[1688] ◎ : T_1/T_2 为 0.765 以上

[1689] × : T_1/T_2 小于 0.765

[1690] (涂膜异物试验方法)

[1691] 对上述的抗蚀材料评价因异物引起的涂布不均的发生难易性。具体地说,首先按照干燥膜厚达到约 2.5 μm 的方式将抗蚀材料涂布在透明基板上,利用紫外线对涂膜的整个面进行曝光。之后,在烘箱中在 230℃ 下对其加热 20 分钟,放冷,获得评价基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够确认的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 29。

[1692] 另外,表 29 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[1693] ◎ : 总粒子数小于 5 个

[1694] ○ : 总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1695] △ : 总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1696] × : 总粒子数为 100 个以上

[1697] 总粒子数小于 20 个时,基本不会发生异物所导致的涂布不均。而总粒子数为 20 个以上且小于 100 个时,虽然异物很多,但处于使用上没有问题的水平。当总粒子数为 100 个以上时,会发生异物所导致的涂布不均。

[1698] 表 29

[1699]

	抗蚀材料	分光透射率特性				T1/T2	色彩再现性	涂膜异物
		450nm	540nm	570nm	50%半值			
实施例 1E	R-1E	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	◎
实施例 2E	R-2E	87.5%	8.6%	3.0%	499	0.778	○	◎
实施例 3E	R-3E	87.3%	8.6%	3.0%	500	0.776	○	○
实施例 4E	R-4E	87.4%	8.6%	3.0%	499	0.776	○	○
实施例 5E	R-5E	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	△
实施例 6E	R-6E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	△
实施例 7E	R-7E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	◎
实施例 8E	R-8E	87.0%	8.7%	3.0%	499	0.770	○	○
实施例 9E	R-9E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	○
实施例 10E	R-10E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.774	○	△
实施例 11E	R-11E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	△
实施例 12E	R-12E	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	○
实施例 13E	R-13E	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	△
实施例 14E	R-14E	88.0%	8.7%	3.0%	499	0.780	○	○
实施例 15E	R-15E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	○
实施例 16E	R-16E	87.0%	8.7%	3.0%	499	0.770	○	△
实施例 17E	R-17E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	○
实施例 18E	R-18E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.774	○	○
实施例 19E	R-19E	87.4%	8.6%	3.0%	499	0.776	○	○
实施例 20E	R-20E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	△
实施例 21E	R-21E	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	○
实施例 22E	R-22E	87.3%	8.6%	3.0%	500	0.776	○	○
实施例 23E	R-23E	90.8%	9.0%	3.0%	503	0.820	○	○
实施例 24E	R-24E	86.0%	10.1%	3.0%	500	0.769	○	○
实施例 25E	R-25E	87.0%	5.7%	3.0%	507	0.766	○	○
实施例 26E	R-29E	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	○
实施例 27E	R-30E	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	◎
实施例 28E	R-31E	87.5%	8.7%	3.0%	500	0.778	○	◎
实施例 29E	R-32E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	○
实施例 30E	R-33E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	◎
实施例 31E	R-34E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.772	○	◎
比较例 1E	R-26E	82.1%	12.5%	3.0%	500	0.758	×	◎
比较例 2E	R-27E	87.3%	8.6%	3.0%	499	0.775	○	×
比较例 3E	R-28E	87.1%	8.7%	3.0%	500	0.771	○	×

[1700] 实施例 1E ~ 31E 中使用的抗蚀材料 (R-1E) ~ (R-25E) 及 (R-29E) ~ (R-34E) 含有蓝色颜料和成盐产物 (A)。而比较例 1E 所涉及的抗蚀材料 (R-26E) 含有铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料。对它们进行比较时,由抗蚀材料 (R-1E) ~ (R-25E) 及 (R-29E) ~ (R-34E) 获得的着色层与由抗蚀材料 (R-26E) 获得的着色层相比,显示为良好的透射率特性、色彩再

现性优异。另外,由实施例 26E ~ 31E 的结果可知,通过使用具有烯键的活性能量射线固化树脂,涂膜异物减少。

[1701] 由抗蚀材料 (R-27E) 及 (R-28E) 获得的着色层虽然显示良好的透射率特性、但产生了很多异物。

[1702] ○第 6 方式

[1703] 第 6 方式涉及优选用于使用了白色发光有机 EL (电致发光) 元件 (以下有时称作“有机 EL 元件”) 的彩色显示器的有机 EL 显示器用滤色器及具备该滤色器和有机 EL 元件的彩色显示器。另外,“白色”包含伪白色。

[1704] 作为使用滤色器的彩色显示器,例如可举出 (i) 包含作为光源的背光、作为光阀的液晶层和带有颜色调整功能 (颜色改变功能、颜色分解功能和颜色校正功能等) 的滤色器的组合的液晶显示器;或 (ii) 包含由 1 个以上有机 EL 元件构成的白色光源、带有颜色调整功能 (颜色改变功能、颜色分解功能和颜色校正功能等) 的滤色器的组合的有机 EL 显示器。

[1705] 液晶显示器一般认为是低耗电的。但是,在液晶显示器中,背光单元在黑色显示时也与白显示时同样地持续发光。即,液晶显示器浪费了能量。

[1706] 有机 EL 显示器对每个像素设置光源、可通过 TFT (薄膜晶体管) 等控制各光源的开/关。因此,有机 EL 显示器可通过停止向光源提供电流来进行黑色显示。另外,有机 EL 显示器中不需要液晶层及偏振片,没有伴随偏振片所带来的光吸收所导致的能量损失。因此,有机 EL 显示器在耗电方面有利。另外,有机 EL 显示器中,由于通过停止向光源提供电流进行黑色显示,因此与液晶显示器相比,能够显示更暗的黑色。因而,有机 EL 显示器在对比度方面也有利。

[1707] 另外,有机 EL 显示器例如记载于日本特开 2005-100921 号中,能够显示彩色图像的有机 EL 显示器已经上市。

[1708] 另外,能够显示彩色图像的有机 EL 显示器通常具有配置了发出红色光的有机 EL 元件、发出绿色光的有机 EL 元件及发出蓝色光的有机 EL 元件的构造。在这种有机 EL 显示器的制造中,有必要通过使用了掩模的蒸镀来形成发出红色光的有机 EL 元件的发光层图案、发出绿色光的有机 EL 元件的发光层图案、发出蓝色光的有机 EL 元件的发光层图案。因此,这种有机 EL 显示器的构造及制造工序很复杂,另外,在其制造中需要高精度的掩模对准器。因而,上述有机 EL 显示器难以以低成本制造、难以高精细化及大画面化。为了解决这些问题,提出了使发光层为后述的白色发光层、将该白色发光层与滤色器组合的方案 (参照日本特开 2004-47469 号、日本特开 2008-518400 号及日本特开平 07-220871 号)。

[1709] 在能够显示彩色图像的显示器中,色彩再现性被重视。例如,彩色液晶显示器的色彩再现性通过红、绿及蓝色滤波器所放射的光的颜色来确定,利用以下方法进行评价。即,在 x-y 色度图上标出红、绿及蓝色滤波器节的色度坐标 (xR, yR)、(xG, yG) 及 (xB, yB),求得由这 3 个点围成的三角形的面积。另外,在 x-y 色度图上标出由美国 National Television System Committee (NTSC) 规定的标准方式的 3 原色的色度坐标 (0.67, 0.33)、(0.21, 0.71) 及 (0.14, 0.08),求得由这 3 个点围成的三角形的面积。色彩再现性根据前者面积与后者面积之比 (单位为 %。以下简称为 NTSC 比) 进行评价。另外,该值一般来说在笔记本型计算机的情况下优选为 40 ~ 100 %、在台式计算机的显示器的情况下优选为 50 ~

100%、在液晶电视的情况下优选为 70 ~ 100%。

[1710] 作为液晶显示器的背光,例如有包含冷阴极管作为光源的背光、包含由无机材料构成的发光二极管或有机 EL 元件作为光源的背光、例如发光光谱具有 2 个峰的 2 波长形的伪白色背光、或发光光谱具有 3 个峰的 3 波长形背光。对于含有有机 EL 元件以外的光源的背光,从液晶显示器的显示性能、具体地通过与滤色器匹配而实现的色彩再现性及背光耐久性等方面出发,可设置明线光谱。

[1711] 在有机 EL 显示器及背光中作为白色光源使用的有机 EL 元件例如是发光光谱具有 2 个峰的 2 波长形光源、发光光谱具有 3 个峰的 3 波长形光源或发光光谱具有多个峰的光源。白色光源包含由含发出不同颜色的光的多种有机 EL 材料的混合物形成的白色发光层,或者包含发出不同颜色的光的多个发光层的层叠体作为白色发光层。

[1712] 作为白色光源的有机 EL 元件与作为白色光源使用的冷阴极管及由无机材料构成的发光二极管的发光光谱不同。例如,作为白色光源的冷阴极管或由无机材料构成的发光二极管的发光光谱在 420 ~ 430nm 或其附近具有峰。相对于此,作为白色光源的有机 EL 元件的发光光谱一般来说由于材料的特性,在 420 ~ 430nm 或其附近没有峰、在约 460nm 处具有峰。另外,作为白色光源的有机 EL 元件的发光光谱与作为白色光源使用的冷阴极管及由无机材料构成的发光二极管的发光光谱相比,峰整体上很宽。具体地说,前者与后者相比,在约 460nm ~ 约 500nm 的波长范围内的发光强度更高。由这些理由出发,含有有机 EL 元件作为白色光源的显示器中不能直接使用目前使用的滤色器。因此,有必要选择和开发在与作为白色光源的有机 EL 元件相组合时显示最佳色相及透射率特性的滤色器材料。

[1713] 例如,含有作为白色光源的有机 EL 元件和滤色器的有机 EL 显示器中,为了增大 NTSC 比,有必要增大各滤波器节的色纯度。但是,当增大色纯度时,由于光源所发射的光的利用效率(相当于光亮度 Y)很低,因此耗电增大。

[1714] 当为如便携设备那样主要通过电池驱动的制品的情况下,由于耗电受到重视,因此搭载于这种制品上的彩色液晶显示器的 NTSC 比低达 30 ~ 50%。但是,最近由于利用便携设备观看照片或动画的机会增多,因此便携机器的显示器要求增大 NTSC 比。因而,上述有机 EL 显示器优选各滤波器节的色纯度及光亮度 Y 高。

[1715] 以往,有机 EL 显示器的蓝色滤波器节一般多由含有耐受性及色调优异的酞菁颜料的着色组合物形成。已知该酞菁颜料具有铜、锌、镍、钴及铝等各种中心金属。其中,铜酞菁由于能够显示鲜艳的颜色,因此被广泛使用,另外,铜酞菁以外的化合物、例如无金属酞菁、锌酞菁及钴酞菁也被实用化。酞菁颜料具有 α 型、 β 型、 δ 型及 ϵ 型等不同的结晶型,由于任何一种均具有彩度及着色力高的优异性质,因此适于作为滤色器用的着色剂。在以往的滤色器中,通过将这些铜酞菁颜料与作为二噁嗪系颜料的 C. I. 颜料紫 23 等组合,可实现宽的色彩显示区域。

[1716] 另外,以往一直都将并用有颜料和染料的着色剂用于滤色器。例如提出了使用铜酞菁颜料、与油溶性染料、分散性染料或碱性染料来作为蓝色滤波器节(例如参照日本特开平 11-242109 号及日本特开 2001-124915 号)。

[1717] 进而,还提出了在滤色器中使用咕吨染料,已知通过将其与酸性罗丹明(C. I. 酸性红 52)及聚酰亚胺系树脂或感光性丙烯酸树脂同时使用,可获得耐热性优异的滤色器(例如参照日本特开平 6-59114 号公报)。

[1718] 但是,即便将这些技术适用于上述有机 EL 显示器也难以实现足够高的色纯度及光亮度。

[1719] 第 6 方式所涉及的滤色器具备绿色滤波器节、红色滤波器节和蓝色滤波器节。蓝色滤波器节由含有粘合剂树脂和着色剂的蓝色着色组合物形成。着色剂含有蓝色颜料和成盐产物。成盐产物由咕吨系酸性染料和具有阳离子性基团的化合物形成。

[1720] 第 6 方式所涉及的滤色器的蓝色滤波器节可具有高光亮度和宽的色彩再现区域。另外,由于染料处于成盐产物的形态,因此本方式所涉及的滤色器的蓝色滤波器节的耐热性、耐光性及耐溶剂性也可具有优异的性能。

[1721] 另外,通过将该蓝色滤波器节和分别含有特定颜料的红色及绿色滤波器节组合,可获得能够实现高白色光亮度(Y)及 NTSC 比的滤色器。因此,通过将该滤色器与作为白色发光有机 EL 元件的光源所含有的发光装置相组合,可获得白色的光亮度(Y)高、NTSC 比也高的彩色显示器。

[1722] 当使蓝色颜料的含量为 100 质量份时,当成盐产物中的有效色素成分的量处于 5 ~ 150 质量份的范围内时,可实现特别优异的性能。

[1723] 《蓝色着色组合物》

[1724] 本方式所使用的蓝色着色组合物含有使具有阳离子性基团的化合物(a)与咕吨系酸性染料反应而获得的成盐产物(A)、蓝色颜料及粘合剂树脂。该蓝色着色组合物还可根据含有后述的有机溶剂、分散助剂、光聚合性化合物、光聚合引发剂及其他添加剂。

[1725] 本方式中,着色剂由颜料成分和成盐产物(A)构成。

[1726] <成盐产物(A)>

[1727] 成盐产物(A)是使具有阳离子性基团的化合物(a)与咕吨系酸性染料反应而获得的成盐产物。

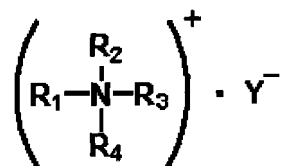
[1728] (具有阳离子性基团的化合物(a))

[1729] 具有阳离子性基团的化合物只要是具有至少 1 个的鎓盐基的化合物则无特别限定。具有鎓盐基的化合物优选为铵盐化合物、碘盐化合物、铊盐化合物、重氮鎓盐化合物或磷盐化合物。

[1730] 其中优选的具有阳离子性基团的化合物为侧链具有阳离子性基团的树脂(a1)或下述通式(24)所示的季铵化合物(a2)。

[1731] 通式(24):

[1732]



[1733] [通式(24)中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示烷基或苄基。 Y^- 表示无机或有机的阴离子。]

[1734] 具有阳离子性基团的化合物(a)的优选方式无色或呈现白色。这里,无色或白色是指所谓的透明的状态,定义为在可见光区域的 400 ~ 700nm 的总波长区域中透射率为 95% 以上、优选为 98% 以上的状态。即,具有阳离子性基团的化合物(a)优选不阻碍染料成分的发色、不引起颜色改变。

[1735] [侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1)]

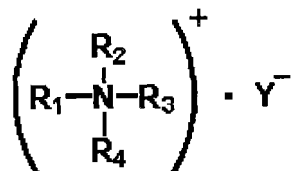
[1736] 作为侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1), 可以同样地使用第 4 方式的侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1)。

[1737] [通式 (24) 所示的季铵化合物 (a2)]

[1738] 作为通式 (24) 所示的季铵化合物 (a2), 可以同样地使用第 1 方式的季铵化合物。

[1739] 通式 (24) :

[1740]



[1741] [通式 (24) 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 各自独立地表示烷基或苄基。 Y^- 表示无机或有机的阴离子。]

[1742] 其中, 通式 (24) 所示的季铵化合物 (a2) 优选 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或苄基, 至少 2 个的碳原子数为 5 ~ 20。

[1743] (咕吨系酸性染料)

[1744] 作为用于获得成盐产物 (A) 的咕吨系酸性染料, 可以同样地使用第 1 方式的咕吨系酸性染料。

[1745] (成盐化处理)

[1746] [侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 与咕吨系酸性染料的盐的形成]

[1747] 由侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 和咕吨系酸性染料形成的成盐产物可以通过与第 4 方式中“(盐形成)”栏说明过的相同方法获得。侧链具有阳离子性基团的树脂 (a1) 与咕吨系酸性染料的比例优选与第 5 方式中说明过的相同。

[1748] [季铵化合物 (a2) 与咕吨系酸性染料的盐形成]

[1749] 咕吨系酸性染料和季铵化合物 (a2) 的成盐产物可以通过与第 1 方式中说明过的相同方法获得。

[1750] (成盐产物 (A) 中所含有效色素成分的含量)

[1751] 成盐产物 (A) 中的来自于咕吨系酸性染料的有效色素成分的含量与第 4 方式相同。

[1752] <蓝色颜料>

[1753] 作为构成着色剂的蓝色颜料, 与第 1 方式同样地使用酞菁系颜料。作为酞菁系颜料, 优选使用铜酞菁蓝颜料。

[1754] 其中, 作为蓝色颜料, 优选使用 C. I. 颜料蓝 15:6。

[1755] (颜料的微细化)

[1756] 本方式的滤色器中使用的蓝色颜料及任意使用的其他颜料可以与第 1 方式同样地进行盐磨处理而微细化。从在着色剂载体中的分散良好的方面考虑, 颜料的一次粒径优选为 20nm 以上。另外, 从可形成对比度高的滤波器节的方面考虑, 颜料的一次粒径优选为 100nm 以下。特别优选的范围为 25 ~ 85nm。

[1757] 另外, 颜料的一次粒径由颜料的利用 TEM(透射型电子显微镜) 的电子显微镜照片

求得。具体地说,首先将颜料粒子采样至栅网,制作 TEM 观察用的试样。接着,利用 TEM 观察该试样,对 100 个以上的颜料粒子分别测定一次粒子的短轴径和长轴径。然后,将它们的平均值作为颜料粒子的一次粒径。

[1758] 成盐产物 (A) 相对于蓝色颜料 100 质量份优选以 1 ~ 800 质量份的量使用、更优选以 5 ~ 400 质量份的量使用。成盐产物 (A) 的添加量少于 1 质量份时,能够再现的色度区域变窄。此外,其添加量超过 800 质量份时,色相发生变化。

[1759] 考虑到颜色构成,优选成盐产物 (A) 中的有效色素成分的含量相对于蓝色颜料 100 质量份为 1 ~ 400 质量份的范围内。成盐产物 (A) 中的有效色素成分的质量相对于蓝色颜料 100 质量份更优选为 5 ~ 150 质量份的范围内。

[1760] 使用了 C. I. 酸性红 289 或 C. I. 酸性红 52 作为咕吨系酸性染料的成盐产物 (A) 的溶剂溶解性优异,与蓝色颜料并用时,实现优异的耐热性、耐光性及耐溶剂性。另外,成盐产物 (A) 与蓝色颜料相并用实现良好性能的原因在于,成盐产物 (A) 一边溶解或分散于溶剂中一边吸附在蓝色颜料上。

[1761] < 其他的着色剂 >

[1762] 本方式的蓝色着色组合物中与第 1 方式同样,除了上述着色剂的成分之外,为了调色只要在获得效果的基础上不带来阻碍,则可添加其他的有机颜料。

[1763] < 粘合剂树脂 >

[1764] 粘合剂树脂用于使着色剂、特别是成盐产物分散、或者使成盐产物染色或渗透。作为粘合剂树脂,可举出热塑性树脂及热固化性树脂等,可以与第 1 方式的“树脂”同样地使用。

[1765] < 有机溶剂 >

[1766] 本方式的蓝色着色组合物中可以与第 1 方式同样,为了容易地使着色剂充分地分散或溶解于着色剂载体中、按照干燥膜厚达到 0.2 ~ 5 μm 的方式涂布在玻璃基板等基板上而形成滤波器节,可以含有有机溶剂。

[1767] 作为有机溶剂,可以同样地使用第 1 或第 5 方式的溶剂。

[1768] < 分散 >

[1769] 本方式的滤色器中可以使用按照如下所述制造的着色组合物:将含有蓝色颜料及使侧链具有阳离子性基团的化合物 (a) 与咕吨系酸性染料反应而获得的成盐产物 (A) 的着色剂添加到由粘合剂树脂及根据需要使用的溶剂所构成的着色剂载体中,优选与色素衍生物等分散助剂一起使用三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机及磨碎机等各种分散装置进行处理,由此来制造。另外,本方式的滤色器中,还可使用通过分别使蓝色颜料、成盐产物 (A) 或其他着色剂等分散于着色剂载体中、之后将它们混合而制造的着色组合物。

[1770] (分散助剂)

[1771] 使着色剂分散于着色剂载体中时,可以与第 4 方式同样地适当使用色素衍生物、树脂型分散剂及表面活性剂等分散助剂。

[1772] 作为色素衍生物,可以同样地使用第 4 方式的色素衍生物。

[1773] 作为色素衍生物,优选使用在酞菁颜料中导入有碱性取代基的铜酞菁的碱性化合物。作为铜酞菁的碱性化合物,优选铜酞菁的胺化合物、例如铜酞菁磺酸铵盐化合物、铜酞菁叔胺或铜酞菁磺酰胺化合物。

[1774] 通过使用铜酞菁的碱性化合物、特别是铜酞菁的胺化合物,可以实现高光亮度及高对比度的蓝色滤波器节。其原因在于,铜酞菁的碱性化合物在提高蓝色颜料的分散性的同时,抑制来自于咕吨系酸性染料的荧光的发生。特别是在蓝色着色组合物中,具有咕吨系酸性染料的成盐产物(A)与铜酞菁的碱性化合物共存具有重大意义。

[1775] 铜酞菁的碱性化合物可单独使用,也可组合使用2种以上。铜酞菁的碱性化合物相对于蓝色颜料的总量100质量份优选以0.01~200质量份的量使用、更优选以1~100质量份的量使用。

[1776] 另外,铜酞菁的碱性化合物的质量与成盐产物(A)的质量之比(铜酞菁的碱性化合物/成盐产物(A))优选为0.3~1.5。此时,能够在提高蓝色颜料的分散的同时,抑制由成盐产物(A)产生的荧光,结果获得能够实现高光亮度及高对比度的滤色器的蓝色着色组合物。

[1777] 小于0.3时,由于荧光的抑制及铜酞菁的胺化合物的分散性不足,因此对比度降低;超过1.5时,有时对颜色特性造成影响、光亮度降低。更优选的质量比例为0.4~1.2、最优选的质量比例为0.5~1.1。

[1778] 作为树脂型分散剂,可以同样地使用第1方式的树脂型分散剂。

[1779] 作为表面活性剂,可以同样地使用第1方式的表面活性剂。

[1780] 添加树脂型分散剂及/或表面活性剂时,其量在使着色剂的总量为100质量份时,优选为0.1~55质量份的范围内、更优选为0.1~45质量份的范围内。该配合量小于0.1质量份时,难以获得树脂型分散剂及/或表面活性剂的效果。配合量超过55质量份时,有时过量的分散剂会影响分散。

[1781] <光聚合性化合物>

[1782] 本方式滤色器的制造所使用的蓝色着色组合物还可添加光聚合性化合物及/或光聚合引发剂,作为滤色器用感光性蓝色着色组合物使用。作为光聚合性化合物,可以同样地使用第1方式的光聚合性化合物。

[1783] <光聚合引发剂>

[1784] 本方式中可以同样地使用第1方式的光聚合引发剂。

[1785] <增感剂>

[1786] 本方式的滤色器的制造中所使用的蓝色着色组合物还可以与第1方式同样地含有增感剂。

[1787] <流平剂>

[1788] 该蓝色着色组合物中为了优化在透明基板上的组合物的流平性,优选与第1方式同样地添加流平剂。

[1789] <固化剂、固化促进剂>

[1790] 本方式中使用的蓝色着色组合物中,为了辅助热固化性树脂的固化,还可根据需与第1方式同样地含有固化剂及固化促进剂等。

[1791] <其他的添加剂成分>

[1792] 本方式中使用的蓝色着色组合物中为了长时间基本稳定地保持组合物的粘度,还可与第1方式同样地含有储存稳定剂。另外,为了提高与透明基板的密合性,还可与第1方式同样地含有硅烷偶联剂等密合提高剂。

[1793] < 抗氧化剂 >

[1794] 本方式中使用的着色组合物中,为了提高涂膜的透射率,优选与第 1 方式同样地含有抗氧化剂。

[1795] < 粗大粒子的除去 >

[1796] 优选利用离心分离、烧结滤器及膜滤器等方法从本方式的滤色器的制造中所使用的着色组合物中除去 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、优选 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子及混入的灰尘。

[1797] 《滤色器》

[1798] 本方式所涉及的滤色器例如含有吸收光谱不同、典型地规则排列的多个滤波器节。一方式的滤色器具备至少 1 个的红色滤波器节、至少 1 个的绿色滤波器节及至少 1 个的蓝色滤波器节。本方式所涉及的滤色器中,例如蓝色滤波器节由上述滤色器用着色组合物形成。

[1799] 红色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含红色颜料和颜料载体的通常的红色着色组合物形成。另外,红色着色组合物中可与第 1 方式同样地并用橙色颜料及 / 或黄色颜料。

[1800] 从实现高光亮度和宽的色彩显示区域的观点出发,考虑到红色滤波器节的透射光谱与白色有机 EL 元件的发光光谱的匹配时,优选红色滤波器节含有选自 C. I. 颜料红 177 及 C. I. 颜料红 179 中至少 1 种的红色颜料。作为红色滤波器节中优选使用这些颜料的理由,可举出这些颜料所具有的高着色力对表现宽的色彩显示区域是有效的。

[1801] 绿色滤波器节可以与第 1 方式同样,使用含绿色颜料和颜料载体的通常的绿色着色组合物形成。另外,绿色着色组合物中可与第 1 方式同样地并用黄色颜料。

[1802] 从实现高光亮度和宽的色彩显示区域的观点出发,考虑到绿色滤波器节的透射光谱与白色有机 EL 元件的发光光谱的匹配时,优选绿色滤波器节含有选自 C. I. 颜料绿 7 及 C. I. 颜料绿 36 中至少 1 种的绿色颜料和选自 C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 150 及 C. I. 颜料黄 185 中的至少 1 种黄色颜料。作为绿色滤波器节中优选使用这些颜料的理由,可举出这些颜料所具有的高着色力对表现宽的色彩显示区域是有效的。

[1803] 作为透明基板,使用碱石灰玻璃、低碱硼硅酸玻璃及无碱铝硼硅酸玻璃等玻璃板或聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂板。在玻璃板或树脂板的表面上,为了面板化后的液晶驱动,可以形成由氧化铟及氧化锡等构成的透明电极。

[1804] < 滤色器的制造方法 >

[1805] 本方式的滤色器例如可以通过印刷法、光刻法、电沉积法、转印法或喷墨法等制造。本方式中使用的着色组合物还可以适用于任何方法。

[1806] 利用印刷法时,仅通过对作为印刷油墨而调制的着色组合物的印刷和干燥进行重复,即可形成图案化的滤波器节。因此,印刷法为低成本、量产性优异。进而,由于印刷技术的发展,还可利用印刷形成具有高尺寸精度和平滑度的微细图案。

[1807] 印刷中所使用的油墨优选具有在印刷版或毡(blanket)上不会干燥和固化的组成。另外,印刷法中,印刷机上的油墨流动性的控制是重要的。油墨的流动性可以通过使用分散剂或体质颜料调整油墨粘度来进行控制。

[1808] 利用光刻法时,与印刷法相比,能够以更高精度制造滤色器。

[1809] 利用光刻法形成滤波器节时,将上述作为溶剂显影型或碱显影型着色抗蚀剂而调制的着色组合物利用喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法、辊涂法等涂布方法以使干燥膜厚达到例如 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内的方式涂布在透明基板上。根据需要干燥涂膜,通过以与该涂膜接触或非接触状态设计的具有规定图案的掩模,利用紫外线对该涂膜曝光。之后,将涂膜浸渍于溶剂或碱显影液中、或者将溶剂或碱显影液喷雾至涂膜,从涂膜除去未固化部。由此获得对应于某色的滤波器节的薄膜图案。除了使用其他颜色的滤波器节用着色组合物之外,重复与上述相同的操作,形成对应于剩余的滤波器节的薄膜图案。之后,通过根据需要对这些薄膜图案进行烧成,获得滤色器。其中,烧成可以在每次形成薄膜图案时进行。

[1810] 在显影时,作为碱显影液,例如使用碳酸钠及氢氧化钠等水溶液。还可使用二甲基苄基胺及三乙醇胺等有机碱。另外,还可在显影液中添加消泡剂或表面活性剂。

[1811] 另外,为了提高紫外线曝光感度,还可在涂布上述着色抗蚀剂并进行干燥而成的着色抗蚀剂膜上涂布水溶性或碱可溶性树脂、例如聚乙烯醇或水溶性丙烯酸树脂,对该涂膜进行干燥,之后进行紫外线曝光。由水溶性或碱可溶性树脂构成的涂膜防止着色抗蚀剂膜的聚合被氧阻碍。

[1812] 在利用电沉积法的滤色器的制造中,准备在一个主面上设有透明导电膜的基板,将该透明导电膜作为电极使用,使胶体粒子向透明导电膜上电泳,由此形成滤波器节。

[1813] 另外,在利用转印法的滤色器的制造中,在一个主面具有脱模性的转印基底片的上述主面上预先形成滤波器节,将该滤波器节从转印基底片转印至基板。

[1814] 还可以在透明基板上形成滤波器节之前,形成作为遮光图案的黑色矩阵。作为黑色矩阵,例如可以使用铬膜等金属膜、铬/氧化铬膜等多层膜、氮化钛膜等无机化合物膜或在树脂中分散遮光材料而成的树脂膜。

[1815] 还可以在形成滤色器之前,在透明基板上形成电路、例如含有薄膜晶体管(TFT)的有源矩阵电路。另外,还可以在滤色器上根据需要进一步形成盖涂(over coat)膜及透明导电膜等其他层。通过在TFT基板上形成滤波器节,可以提高显示面板的开口率、提高亮度。

[1816] 《彩色显示器》

[1817] 本方式的彩色显示器包含具备由蓝色着色组合物形成的蓝色滤波器节的滤色器和作为光源的白色发光有机EL元件(以下称为有机EL元件),其中所述的蓝色着色组合物含有使具有阳离子性基团的化合物(a)与咕吨系酸性染料反应而获得的成盐产物(A)及蓝色颜料。

[1818] (有机EL元件(白色发光有机EL元件))

[1819] 本方式中使用的有机EL元件的发光光谱在波长 $400 \sim 700\text{nm}$ 的范围内具有2个以上的极大值、在波长 $430 \sim 485\text{nm}$ 的范围内和波长 $580 \sim 620\text{nm}$ 的范围内分别具有发光强度为极大值的峰波长 λ_1 及 λ_2 、波长 λ_2 的发光强度 I_2 与波长 λ_1 的发光强度 I_1 之比 I_2/I_1 优选为 $0.4 \sim 0.9$ 、更优选为 $0.5 \sim 0.8$ 、特别优选为 $0.5 \sim 0.7$ 。

[1820] 有机EL元件的发光光谱在 $530\text{nm} \sim 650\text{nm}$ 的波长范围内优选具有发光强度的极大值或具有肩峰(shoulder)。

[1821] 峰波长 λ_1 处于 $430\text{nm} \sim 485\text{nm}$ 的波长范围内在具备上述滤色器的彩色显示器以高色彩再现性显示蓝色的方面有利。峰波长 λ_1 更优选为 $430\text{nm} \sim 475\text{nm}$ 的范围内。

[1822] 通过使用满足而由这些构成的有机 EL 元件和上述滤色器,可获得色彩再现区域宽、高光亮度且高对比度的彩色显示器。

[1823] 有机 EL 元件由在阳极与阴极间形成有一层或多层有机层的元件构成。这里,一层型有机 EL 元件是指在阳极与阴极之间仅由发光层构成的元件。另一方面,多层型有机 EL 元件是指除了发光层之外,为了使空穴或电子向发光层的注入变得容易、或顺畅地进行发光层内的空穴与电子的再结合,层叠了空穴注入层、空穴输送层、空穴阻挡层及电子注入层等。作为多层型有机 EL 元件的代表性元件构成,可举出 (1) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 阴极、(2) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极、(3) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极、(4) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极、(5) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子注入层 / 阴极、(6) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子注入层 / 阴极、(7) 阳极 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子注入层 / 阴极、及 (8) 阳极 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极等。但本方式中使用的有机 EL 元件的构成并非限定于这些。

[1824] 另外,上述各有机层还可具有二层以上的层叠构造。此时,还可重复地层叠多个层。作为这种例子,近年来提出了为了提高出光效率,将上述多层型有机 EL 元件的一部分层多层化的被称作“多光子发射”的元件构成。作为这种元件构成之一例,可举出在玻璃基板 / 阳极 / 空穴输送层 / 电子输送性发光层 / 电子注入层 / 电荷发生层 / 发光单元 / 阴极所构成的有机 EL 元件中将电荷发生层和发光单元的部分层叠多层的构成。

[1825] 以下具体地示出可用于这些层的材料。但本发明中可使用的材料并非限定于这些。

[1826] 作为可用于空穴注入层的材料,优选酞菁系化合物。作为酞菁系化合物,例如可举出铜酞菁 (CuPc) 及钒氧酞菁 (VOPc)。另外,还可使用对导电性高分子化合物实施了化学掺杂的材料,作为这种材料,例如可举出在聚乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 中掺杂了聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的材料。另外,还可使用聚苯胺 (PANI)。此外,作为空穴注入层,也可使用由氧化钼 (MoO_x)、氧化钒 (VO_x) 及氧化镍 (NiO_x) 等无机半导体形成的薄膜或者由氧化铝 (Al_2O_3) 等无机绝缘体形成的超薄膜。另外,也可使用 4,4',4''-三 (N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺 (TDATA)、4,4',4''-三 [N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯基胺 (MTDATA)、N,N'-双 (3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺 (TPD)、4,4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯 (α -NTPD) 及 4,4'-双 [N-(4-(N,N-二-间甲苯基)氨基)苯基-N-苯基氨基]联苯 (DNTPD) 等芳香族胺系化合物。这些芳香族胺系化合物中还可添加相对于其显示受主性的物质。例如可使用在 VOPc 中添加有作为受主的 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷 (F4-TCNQ) 的物质或者在 α -NPD 中添加有作为受主的 MoO_x 的物质。

[1827] 作为空穴输送层的材料,优选芳香族胺系化合物,例如可使用在空穴注入材料中提到的 TDATA、MTDATA、TPD、 α -NPD 及 DNTPD 等。

[1828] 作为电子输送层的材料,例如可使用三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq_3)、三 (4-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (Almq_3)、双 (10-羟基苯并 [h] 喹啉) 铍 (BeBq_2)、双 (2-甲基-8-羟基喹啉) (4-苯基苯酚) 铝 (BA1q)、双 [2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑] 锌 ($\text{Zn}(\text{BOX})_2$) 及双 [2-(2-羟基苯基) 苯并噻唑] 锌 ($\text{Zn}(\text{BTZ})_2$) 等金属络合物。另外,还可使用 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD) 及 1,3-双 [5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁

二唑-2-基]苯(OXD-7)等噁二唑衍生物、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)及3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(对EtTA Z)等三唑衍生物、2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)等咪唑衍生物或红菲绕啉(BPhen)及浴铜灵(BCP)等邻菲罗啉衍生物。

[1829] 作为电子注入层的材料,例如可使用上述的Alq₃、Almq₃、BeBq₂、BAIq、Zn(BOX)₂、Zn(BTZ)₂、PBD、OXD-7、TAZ、p-EtTAZ、TPBI、BPhen及BCP等电子输送材料。作为电子注入层,还可使用绝缘体的超薄膜,例如由LiF及CsF等碱金属卤化物、CaF₂等碱土类卤化物或Li₂O等碱金属氧化物所形成的超薄膜。另外,还可使用乙酰丙酮锂(Li(acac))或8-羟基喹啉锂(Liq)等碱金属络合物。还可在这些电子注入材料中添加相对于其显示供体性的物质,作为供体,例如可使用碱金属、碱土类金属或稀土类金属。例如可使用在BCP中添加了作为供体的锂的物质或者在Alq₃中添加了作为供体的锂的物质。

[1830] 作为空穴阻挡层的材料,可使用薄膜形成性优异、可防止通过发光层的空穴到达电子注入层的材料。作为这种材料的例子,可举出(8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝等铝络合物化合物、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)镓等镓络合物化合物及2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(BCP)等含氮缩合芳香族化合物。

[1831] 作为发白色光的发光层并无特别限定,例如可使用下述发光层。即,如欧洲专利第0390551号公报等中所记载的那样的白色发光有机EL元件,其将各层的能级最佳化、利用隧道注入进行发光;同样是利用隧道注入的元件的、在日本特开平3-230584号公报的实施例中所记载的白色发光有机EL元件;如日本特开平2-220390号公报及日本特开平2-216790号公报等中所记载的那样的含有二层结构的发光层的白色发光有机EL元件;如日本特开平4-51491号公报等中所记载的那样的白色发光有机EL元件,其将发光层分割成多个部分、用发光波长不同的材料构成这些部分;如日本特开平6-207170号公报中所记载的那样的白色发光有机EL元件,其将蓝色发光层(荧光峰380~480nm)与绿色发光层(480~580nm)层叠、进而含有红色荧光体;以及,如日本特开平7-142169号公报中所记载的那样的白色发光有机EL元件的发光层,其包含蓝色发光层与绿色发光层的层叠体,蓝色发光层由蓝色发光材料形成,任意地掺杂了蓝色荧光色素,绿色发光层由绿色发光材料形成,其中一部分掺杂了红色荧光色素,另一部分任意地掺杂了绿色荧光色素。

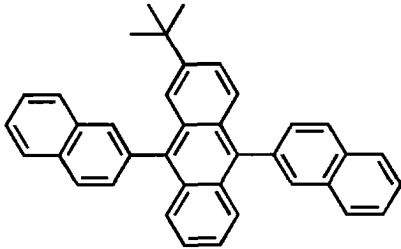
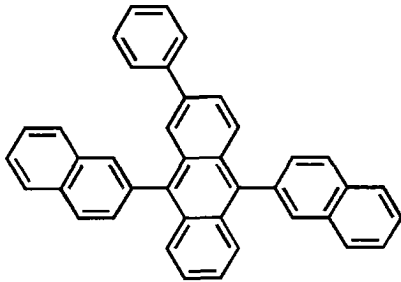
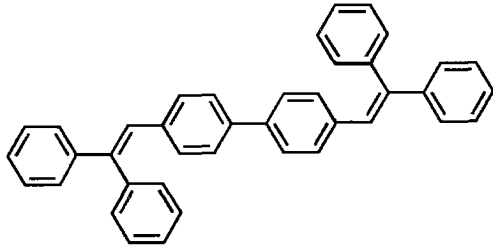
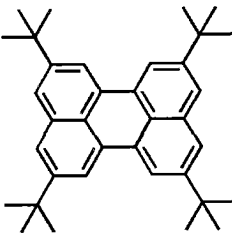
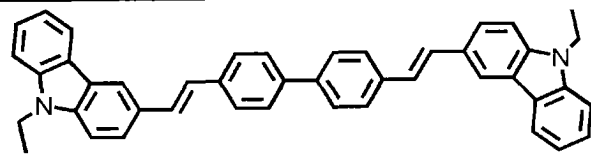
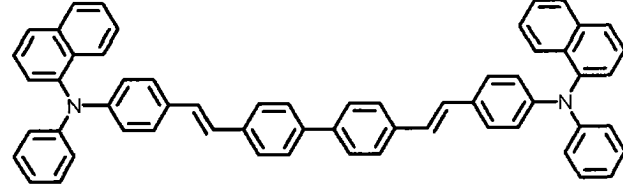
[1832] 作为发光材料,可以使用作为发光材料众所周知的材料。以下举出用于蓝色、绿色及橙色~红色发光而优选使用的化合物。另外,发光材料并非限定于以下具体示例的材料。

[1833] 蓝色发光例如可通过使用花、2,5,8,11-四-叔丁基花(TBP)及9,10-二苯基蒽衍生物等作为客体材料而获得。另外,蓝色发光还可由4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(DPVBi)等苯乙烯基亚芳基衍生物、或9,10-二-2-萘基蒽(DNA)及9,10-双(2-萘基)-2-叔丁基蒽(t-BuDNA)等蒽衍生物获得。另外,还可使用聚(9,9-二辛基芴)等聚合物。

[1834] 将更优选的具体例子示于表30。

[1835] 表30

[1836]

化合物编号	化学结构
(B- 1)	
(B- 2)	
(B- 3)	
(B- 4)	
(B- 5)	
(B- 6)	

[1837] 绿色发光例如通过使用香豆素 30 及香豆素 6 等香豆素系色素或双 [2-(2,4-二氟苯基)吡啶]吡啶甲酰合铱 (FIrpic) 及乙酰丙酮酸二 (2-苯基吡啶) 铱 (Ir(PPy)(acac))

等作为客体材料而获得。另外,绿色发光还可由三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、 BAIq 、 $\text{Zn}(\text{BTZ})$ 及双(2-甲基-8-羟基喹啉)氯化镓($\text{Ga}(\text{mq})_2\text{Cl}$)等金属络合物获得。另外,还可使用聚对亚苯基亚乙烯基等聚合物。

[1838] 将更优选的具体例子示于表 31。

[1839] 表 31

[1840]

化合物编号	化学结构
G-1	
G-2	
G-3	
G-4	

[1841] 橙色~红色发光例如通过使用红荧烯、4-(二氰基亚甲基)-2-[对(二甲基氨基)苯乙烯基]-6-甲基-4H-吡喃(DCM1)、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(9-久洛尼定基)乙炔基-4H-吡喃(DCM2)、4-(二氰基亚甲基)-2,6-双[对(二甲基氨基)苯乙烯基]-4H-吡喃(BisDCM)、乙酰丙酮酸二[2-(2-噻吩基)吡啶]铱($\text{Ir}(\text{thp})_2(\text{acac})$)及乙酰丙酮酸二(2-苯基喹啉)铱($\text{Ir}(\text{pq})(\text{acac})$)等作为客体材料而获得。橙色~红色发光还可由双(8-羟基喹啉)锌(Znq_2)或双[2-肉桂酰基-8-羟基喹啉]锌(Znsq_2)等金属络合物获得。另外,还可使用聚(2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)等聚合物。

[1842] 更优选的具体例子示于表 32。

[1843] 表 32

[1844]

化合物编号	化学结构
(R- 1)	
(R- 2)	
(R- 3)	
(R- 4)	
(R- 5)	
(R- 6)	
(R- 7)	

[1845] 作为有机 EL 元件的阳极的材料, 优选使用功函大的 (4eV 以上) 金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。作为这种电极物质的具体例子, 可举出 Au 等金属以及 CuI、ITO、

SnO_2 及 ZnO 等导电性材料。阳极可通过利用蒸镀法或溅射法等方法形成由这些电极物质构成的薄膜来获得。在从阳极取出来自上述发光层的光时,阳极优选对于来自发光层的光的透射率大于 10%。另外,优选阳极的薄膜电阻为数百 Ω/cm^2 以下。阳极的膜厚虽然依赖于材料,但通常在 $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围内、优选在 $10 \sim 200\text{nm}$ 的范围内选择。

[1846] 作为有机 EL 元件的阴极的材料,使用功函小的 (4eV 以下) 金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。作为这种电极物质的具体例子,例如可举出钠、钠-钾合金、镁、锂、镁·银合金、铝/氧化铝、铝·锂合金、铟及稀土类金属等。阴极可通过蒸镀或溅射等方法形成由这些电极物质构成的薄膜而获得。在从阴极取出来自上述发光层的光时,阴极优选对于来自发光层的光的透射率大于 10%。另外,优选阴极的薄膜电阻为数百 Ω/cm^2 以下。阴极的膜厚通常在 $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围内、优选在 $50 \sim 200\text{nm}$ 的范围内。

[1847] 有机 EL 元件例如可使用上述材料及方法形成阳极、发光层、根据需要的空穴注入层及根据需要的电子注入层,最后形成阴极。另外,有机 EL 元件还可逆转该层叠顺序进行制作。

[1848] 有机 EL 元件例如制作于透光性的基板上。透光性基板是支撑有机 EL 元件的基板,优选在 $400 \sim 700\text{nm}$ 的可见区域的整个区域内透射率为 50% 以上、更优选为 90% 以上。另外,优选使用平滑的基板。

[1849] 透光性基板只要具有机械强度及热强度、透明,则无特别限定。作为透光性基板,例如优选使用玻璃板或合成树脂板。作为玻璃板,例如可举出由碱石灰玻璃、含钡·锶的玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃或石英形成的板。另外,作为合成树脂板,例如可举出由聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚醚硫化物树脂或聚砜树脂形成的板。

[1850] 有机 EL 元件的各层可通过下述方法来形成:例如,真空蒸镀、电子束照射、溅射、等离子体及离子镀等干式成膜法;旋涂法、浸渍法、流涂法及喷墨法等湿式成膜法;将发光体蒸镀在供体膜上的方法;日本特表 2002-534782 号公报或 S. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002) 中所记载的 LITI (Laser Induced Thermal Imaging, 激光热转印) 法、印刷 (胶印、挠性印刷、凹版印刷、丝网印刷) 法或喷墨法。

[1851] 有机层特别优选分子堆积膜。这里,分子堆积膜是指通过将气相状态的化合物堆积而形成的薄膜或者将溶液状态或液相状态的化合物固化而形成的膜。通常来说,该分子堆积膜与利用 LB 法形成的薄膜 (分子累积膜) 通过凝集结构或高级结构的不同、或由此引起的功能的不同来进行区分。另外,如日本特开昭 57-51781 号公报所公开的,也可以通过将树脂等粘结剂和材料化合物溶解于溶剂中制成溶液后,利用旋涂法将其薄膜化来形成有机层。各层的膜厚并无特别限定,但膜厚过厚时,为了获得一定的光输出,需要很大的施加电压、效率变差;而膜厚过薄时,会发生针孔等,即便施加电场也难以获得充分的发光亮度。因而,各层的膜厚优选为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $10\text{nm} \sim 0.2\mu\text{m}$ 的范围。

[1852] 另外,为了提高有机 EL 元件相对于温度、湿度及环境等的稳定性,还可在元件的表面设置保护层,还可用树脂等将整个元件被覆或密封。特别是将整个元件被覆或密封时,优选使用通过光发生固化的光固化性树脂。

[1853] 施加于有机 EL 元件的电流通常为直流,但也可使用脉冲电流或交流。电流值及电压值只要在不破坏元件的范围内并无特别限定,考虑到元件的耗电或寿命时,优选以尽量

小的电能高效地使其发光。

[1854] 有机 EL 元件的驱动方法不仅限于无源矩阵法,还可用有源矩阵法进行驱动。另外,从有机 EL 元件取出光的方法可以从阳极侧将光取出的底部发射,也可以是从阴极侧将光取出的顶部发射。这些方法或技术记载于城户淳二著的《有機 EL のすべて》、日本实业出版社(2003 年发行)。

[1855] 本方式中,还可利用滤色器进行彩色显示、例如全彩色显示。滤色器方式是通过将白色发光有机 EL 元件所发出的白色光入射至滤色器,从而将 3 原色的光取出的方式。除了这些 3 原色之外,当原样地将白色光的一部分取出用于发光时,还可提高元件整体的发光效率。

[1856] 有机 EL 元件还可采用微腔构造。有机 EL 元件是将发光层夹在阳极和阴极之间的构造,所发出的光在阳极和阴极之间可产生多重干涉。通过适当选择阳极及阴极的光学特性、例如反射率及透射率、和夹在它们之间的有机层的膜厚,对于规定波长的光可产生相长干涉。由此,还可改善发光色度。该多重干涉效果的机理记载于 J. Yamada 等人的 AM-LCD Digest of Technical Papers, 0D-2, p. 77 ~ 80 (2002)。

[1857] 含滤色器的有机 EL 显示器例如通过在基板上形成滤色器层、在其上设置上述有机 EL 元件而获得。该显示器中,当在各像素上设置含 TFT 的规定电路时,可实现特别高的对比度。

[1858] [实施例 F]

[1859] 以下根据实施例说明本方式,但本方式并不受其限定。其中,只要没有限定。另外,实施例中,“份”及“%”分别表示“质量份”及“质量%”。另外,丙烯酸树脂的重均分子量(Mw)为以聚苯乙烯换算计的重均分子量(Mw)。重均分子量(Mw)的测定使用 TSKgel 柱(Tosoh 公司制)、利用具备 RI 检测器的凝胶渗透色谱装置(Tosoh 公司制、HLC-8120GPC)来进行。作为展开溶剂,使用四氢呋喃(THF)。

[1860] 首先说明实施例及比较例中所使用的有机 EL 元件、丙烯酸树脂溶液、微细化颜料、侧链具有阳离子性基团的树脂(a)、成盐产物(A)、咕吨系化合物、颜料分散体、含成盐产物的树脂溶液、含咕吨系化合物的树脂溶液、蓝色抗蚀材料、红色抗蚀材料及绿色抗蚀材料的制造方法,然后对本方式的实施例及比较例详细地进行说明。

[1861] < 有机 EL 元件的制造例 >

[1862] 以下示出作为白色光源使用的有机 EL 元件的制造例。在有机 EL 元件的制造例中,只要无特别说明,则混合比全部表示质量比。蒸镀(真空蒸镀)是在 10^{-6} Torr 的真空中、不进行基板加热及冷却等温度控制的条件下来进行。另外,在元件的发光特性评价中,测定电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的有机 EL 元件的特性。

[1863] (有机 EL 元件(EL-1)的制造)

[1864] 利用氧等离子体对清洁过的带 ITO 电极的玻璃板处理约 1 分钟后,在其上真空蒸镀 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD),获得膜厚为 150nm 的空穴注入层。在该空穴注入层上以 100 : 2 的组成比共蒸镀表 3 的化合物(R-2)和化合物(R-3),形成膜厚为 10nm 的第 1 发光层。接着,在第 1 发光层上以 100 : 3 的组成比共蒸镀表 1 的化合物(B-1)和化合物(B-4),形成膜厚为 20nm 的第 2 发光层。接着,在第 2 发光层上真空蒸镀 5nm 厚度的 α -NPD、真空蒸镀 20nm 厚度的表 2 的化合物(G-3),形成第 3 发光层。如此

获得由第 1～第 3 发光层形成的发光层。

[1865] 接着,在该发光层上真空蒸镀三(8-羟基喹啉)铝络合物,制作膜厚为 35nm 的电子注入层。接着,在电子注入层上真空蒸镀 1nm 厚度的氟化锂、进而蒸镀 200nm 厚度的铝,形成电极。如此获得有机 EL 元件 (EL-1)。

[1866] 然后,为了保护该有机 EL 元件 (EL-1) 免受周围环境的损害,在填充有纯氮的干燥手套箱内进行气密密封。在电极间施加 5V 的直流电压 5V、使有机 EL 元件 (EL-1) 发光时,获得发光亮度为 950cd/m²、最大发光亮度为 55000cd/m² 及发光效率为 3.91m/W 的白色发光。图 2 示出其发光光谱。

[1867] (有机 EL 元件 (EL-2) 的制造)

[1868] 在与有机 EL 元件 (EL-1) 的制造中进行了同样处理的带 ITO 电极的玻璃板上真空蒸镀 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD),获得膜厚 50nm 的空穴注入层。在该空穴注入层上以 100:0.5 的组成比共蒸镀表 3 的化合物 (R-2) 和化合物 (R-3),形成膜厚为 20nm 的第 1 发光层。接着,在第 1 发光层上以 100:2 的组成比共蒸镀表 1 的化合物 (B-3) 和化合物 (B-4),形成膜厚为 40nm 的第 2 发光层。接着,在第 2 发光层上真空蒸镀 30nm 厚度的三(8-羟基喹啉)铝络合物,形成膜厚为 30nm 的第 3 发光层。如此获得由第 1～第 3 发光层形成的发光层。

[1869] 接着,在该发光层上真空蒸镀 5nm 厚度的 α -NPD、真空蒸镀三(8-羟基喹啉)铝络合物,制作膜厚为 20nm 的电子注入层。接着,在电子注入层上真空蒸镀 1nm 厚度的氟化锂、进而蒸镀 300nm 厚度的铝,形成电极。如此获得有机 EL 元件 (EL-2)。

[1870] 然后,为了保护该有机 EL 元件 (EL-2) 免受周围环境的损害,在填充有纯氮的干燥储藏箱内进行气密密封。在电极间施加 5V 的直流电压 5V、使有机 EL 元件 (EL-2) 发光时,获得发光亮度为 1500cd/m²、最大发光亮度为 68000cd/m² 及发光效率为 3.11m/W 的白色发光。图 3 示出其发光光谱。

[1871] 另外,对有机 EL 元件 (EL-1) 及 (EL-2) 而言,分别将其发光光谱在 430nm～485nm 的波长范围内的峰波长 λ_1 和在 580nm～620nm 的波长范围内的峰波长 λ_2 示于表 33。并且,将波长 λ_2 的发光强度 I₂ 与波长 λ_1 的发光强度 I₁ 之比 I₂/I₁ 也示于表 33。

[1872] 表 33

[1873]		λ_1	λ_2	I ₁	I ₂
	波长及发光强度的相对值 (EL-1)	455nm	595nm	1	0.66
	波长及发光强度的相对值 (EL-2)	455nm	605nm	1	0.56

[1874] <丙烯酸树脂溶液的制造方法>

[1875] (丙烯酸树脂溶液 1F 的调制)

[1876] 利用与对于丙烯酸树脂溶液 1A 说明过的相同方法调制丙烯酸树脂溶液 1F。

[1877] (蓝色微细颜料的制作)

[1878] 将作为酞菁系蓝色颜料的 C. I. 颜料蓝 15:6(东洋油墨制造株式会社制“LIONOL BLUE ES”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃ 下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃ 一

边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃ 下干燥一昼夜,获得 190 份的蓝色微细颜料。

[1879] (紫色微细颜料的制作)

[1880] 将作为二噁嗪系紫色颜料的 C. I. 颜料紫 23(东洋油墨制造株式会社制“LIONOGEN VIOLET RL”)200 份、氯化钠 1400 份及二甘醇 360 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 80℃ 下混炼 6 小时。接着,将该混炼物投入到 8 升温水中,一边加热至 80℃ 一边搅拌 2 小时,制成浆料状。重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 85℃ 下干燥一昼夜,获得 190 份的紫色微细颜料。

[1881] (红色微细颜料 1F 的制作)

[1882] 将作为红色颜料的 C. I. 颜料红 177(Ciba Japan 公司制“CROMOPHTALRED A2B”)152 份、8 份表 5 所示的色素衍生物 A-2、氯化钠 1600 份及二甘醇(东京化成公司制)190 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 60℃ 下混炼 1 小时。接着,将该混炼物投入到 5 升温水中,一边加热至 70℃ 一边利用高速混合机搅拌约 1 小时,制成浆料状。之后,重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 80℃ 下干燥 24 小时,获得 156 份的红色微细颜料 1F。

[1883] (红色微细颜料 2F 的制作)

[1884] 将作为红色颜料的 C. I. 颜料红 179 颜料(BASF Japan 株式会社制“Paliogen Maroon L-3920”)500 份、氯化钠 500 份及二甘醇 250 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 120℃ 下混炼 8 小时。接着,将该混炼物投入到 5 升温水中,一边加热至 70℃ 一边搅拌 1 小时,制成浆料状。之后,重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 80℃ 下干燥一昼夜,获得 490 份的红色微细颜料 2F。

[1885] (绿色微细颜料 1F 的制作)

[1886] 将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 7(东洋油墨制造株式会社制“Lionol green YS-07”)500 份、氯化钠 500 份及二甘醇 250 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 120℃ 下混炼 4 小时。接着,将该混炼物投入到 5 升温水中,一边加热至 70℃ 一边搅拌 1 小时,制成浆料状。之后,重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 80℃ 下干燥一昼夜,获得 490 份的绿色微细颜料 1F。

[1887] (绿色微细颜料 2F 的制作)

[1888] 将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 36(东洋油墨制造株式会社制“Lionol green 6YK”)500 份、氯化钠 500 份及二甘醇 250 份加入不锈钢制 1 加仑捏合机(井上制作所制)中,在 120℃ 下混炼 4 小时。接着,将该混炼物投入到 5 升温水中,一边加热至 70℃ 一边搅拌 1 小时,制成浆料状。之后,重复进行过滤及水洗,除去氯化钠及二甘醇后,在 80℃ 下干燥一昼夜,获得 490 份的绿色微细颜料 2F。

[1889] (黄色微细颜料 1F 的制作)

[1890] 除了将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 7 改变为作为异吲哚啉系黄色颜料的 C. I. 颜料黄 150(Lanxess 公司制“E-4GN”)、将混炼时间从 4 小时改变为 8 小时之外,与绿色微细颜料 1F 的调制同样地获得 490 份的黄色微细颜料 1F。

[1891] (黄色微细颜料 2F 的制作)

[1892] 除了将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 7 改变为作为异吲哚啉系黄色颜料的

C. I. 颜料黄 139(Ciba Japan 公司制“Irgaphor Yellow 2R-CF”)、将混炼时间从 4 小时改变为 8 小时之外,与绿色微细颜料 1F 的调制同样地获得 490 份的黄色微细颜料 2F。

[1893] (黄色微细颜料 3F 的制作)

[1894] 除了将作为酞菁系绿色颜料的 C. I. 颜料绿 7 改变为作为异吲哚啉系黄色颜料的 C. I. 颜料黄 185(BASF 公司制“Paliogen yellow D1155”)、将混炼时间从 4 小时改变为 8 小时之外,与绿色微细颜料 1F 的调制同样地获得 490 份的黄色微细颜料 3F。

[1895] <侧链具有阳离子性基团的树脂(a1)的调制方法>

[1896] (侧链具有阳离子性基团的树脂 1F 的调制)

[1897] 利用与对于树脂 1D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 1F。

[1898] (侧链具有阳离子性基团的树脂 2F 的调制)

[1899] 利用与对于树脂 2D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 2F。

[1900] (侧链具有阳离子性基团的树脂 3F 的调制)

[1901] 利用与对于树脂 3D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 3F。

[1902] (侧链具有阳离子性基团的树脂 4F 的调制)

[1903] 利用与对于树脂 4D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 4F。

[1904] (侧链具有阳离子性基团的树脂 5F 的调制)

[1905] 利用与对于树脂 5D 说明过的相同的方法,调制侧链具有阳离子性基团的树脂 5F。

[1906] <成盐产物的制造方法>

[1907] (成盐产物(A-1F))

[1908] 利用与对于成盐产物(A-1D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-1F)。

[1909] (成盐产物(A-2F))

[1910] 利用与对于成盐产物(A-2D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-2F)。

[1911] (成盐产物(A-3F))

[1912] 利用与对于成盐产物(A-3D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-3F)。

[1913] (成盐产物(A-4F))

[1914] 利用与对于成盐产物(A-4D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-4F)。

[1915] (成盐产物(A-5F))

[1916] 利用与对于成盐产物(A-5D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-5F)。

[1917] (成盐产物(A-6F))

[1918] 利用与对于成盐产物(A-6D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-6F)。

[1919] (成盐产物(A-7F))

[1920] 利用与对于成盐产物(A-7D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-7F)。

[1921] (成盐产物(A-8F))

[1922] 利用与对于成盐产物(A-8D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-8F)。

[1923] (成盐产物(A-9F))

[1924] 利用与对于成盐产物(A-9D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-9F)。

[1925] (成盐产物(A-10F))

[1926] 利用与对于成盐产物(A-10D)说明过的相同的方法,调制成盐产物(A-10F)。

[1927] (成盐产物(A-11F))

[1928] 利用与对于成盐产物 (A-11D) 说明过的相同的方法, 调制成盐产物 (A-11F)。

[1929] (成盐产物 (A-12F))

[1930] 利用与对于成盐产物 (A-19E) 说明过的相同的方法, 调制成盐产物 (A-12F)。

[1931] < 咕吨系化合物的制造方法 >

[1932] (咕吨系化合物 (C-1F) 及 (C-2F))

[1933] 利用与对于咕吨系化合物 (C-1A) 及 (C-2A) 说明过的相同的方法, 分别调制咕吨系化合物 (C-1F) 及 (C-2F)。

[1934] < 颜料分散体的制造方法 >

[1935] [颜料分散体 (BP-1F)、(BP-2F)、(VP-1F)、(RP-1F)、(RP-2F)、(GP-1F)、(GP-2F)、(YP-1F)、(YP-2F) 及 (YP-3F) 的调制]

[1936] 以表 35 所记载的配比均匀地搅拌表 34 所记载的色素衍生物、颜料、丙烯酸树脂溶液 1F、树脂型分散剂 (Ciba Japan 公司制“EFKA4300”) 及有机溶剂的混合物后, 使用直径为 1mm 的二氧化锆珠粒利用分散机 (EigerJapan 公司制“MINIMODEL M-250 MKII”) 分散处理 5 小时。之后, 在分散液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 (以下有时略记为 PGMAc) 30.0 份, 用 5 μ m 的滤器进行过滤, 获得颜料分散体。

[1937] 表 34

[1938]

色素衍生物	化学结构
D-1F	
D-2F	
D-3F	$\text{Cu} - \text{Pc} - \text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ CuPc: 铜酞菁残基

[1939] 表 35

[1940]

颜料分散体		BP-1F	VP-1F	RP-1F	RP-2F	GP-1F	GP-2F	YP-1F	YP-2F	YP-3F
颜料		蓝色 微细 颜料	紫色 微细 颜料	红色 微细 颜料 1F	红色 微细 颜料 2F	绿色 微细 颜料 1F	绿色 微细 颜料 2F	黄色 微细 颜料 1F	黄色 微细 颜料 2F	黄色 微细 颜料 3F
色素衍生物		D-3F	D-3F	D-2F	D-1F	D-3F	D-3F	D-1F	D-1F	D-1F
组成 (份)	颜料	9.5	9.5	10.5	10.2	9.90	9.90	9.9	10.5	10.5
	色素衍生物	1.5	1.5	0.5	0.8	1.10	1.10	1.1	0.5	0.5
	丙烯酸树脂 溶液 1F	40.0	40.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	EFKA4300	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	PGMAc	48.0	48.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0
	总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[1941] < 含成盐产物的树脂溶液的制造方法 >

[1942] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-1F) 的调制)

[1943] 均匀地搅拌下述的混合物后,利用 5.0 μm 的滤器进行过滤,获得含成盐产物的树脂溶液 (DA-1F)。

[1944] 成盐产物 (A-1F) :11.0 份

[1945] 丙烯酸树脂溶液 1F :40.0 份

[1946] 环己酮 :49.0 份

[1947] (含成盐产物的树脂溶液 (DA-2F) ~ (DA-12F)、含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1F)、(DC-2F) 的调制)

[1948] 除了将成盐产物 (A-1F) 改变为表 36 所示的成盐产物 (A) 或咕吨系化合物之外,与上述含成盐产物的树脂溶液 (DA-1F) 同样地调制含成盐产物的树脂溶液 (DA-2F) ~ (DA-12F) 以及含咕吨系化合物的树脂溶液 (DC-1F) 及 (DC-2F)。将色素成分的含量示于表 36。另外,色素含量 A 表示成盐产物 (A) 或咕吨系化合物中的有效色素成分的含量 (质量%)。色素含量 B 表示含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分的含量 (质量%)。

[1949] 表 36

[1950]

含着色剂的 树脂溶液	成盐产物 (A) 或 咕吨系化合物	色素成分含量 A (重量%) (※1)	色素成分含量 B (重量%) (※2)
DA-1F	成盐产物 A-1F	29%	3.2%
DA-2F	成盐产物 A-2F	22%	2.4%
DA-3F	成盐产物 A-3F	30%	3.3%
DA-4F	成盐产物 A-4F	53%	5.8%
DA-5F	成盐产物 A-5F	23%	2.5%
DA-6F	成盐产物 A-6F	33%	3.6%
DA-7F	成盐产物 A-7F	30%	3.3%
DA-8F	成盐产物 A-8F	28%	3.1%
DA-9F	成盐产物 A-9F	29%	3.2%
DA-10F	成盐产物 A-10F	30%	3.3%
DA-11F	成盐产物 A-11F	22%	2.4%
DA-12F	成盐产物 A-12F	57%	6.3%
DC-1F	咕吨系化合物 C-1F	100%	11.0%
DC-2F	咕吨系化合物 C-2F	100%	11.0%
※1 色素成分含量 A: 成盐产物 (A) 或咕吨系化合物的有效色素成分的含量(重量%)			
※2 色素成分含量 B: 含着色剂的树脂溶液中的有效色素成分的含量(重量%)			

[1951] < 蓝色抗蚀材料 (蓝色着色组合物) (BR-1F) ~ (BR-21F) 的制作 >

[1952] (蓝色抗蚀材料 (BR-1F))

[1953] 均匀地搅拌下述的混合物后, 利用 1.0 μm 的滤器进行过滤, 获得碱显影型蓝色抗蚀材料 (BR-1F)。

[1954] 含成盐产物的树脂溶液 (DA-1F) : 21.0 份

[1955] 颜料分散体 (BP-1F) : 39.0 份

[1956] 丙烯酸树脂溶液 1F : 11.0 份

[1957] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制“NK ESTER ATMP”) : 4.2 份

[1958] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制“Irgacure 907”) : 1.2 份

[1959] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制“EAB-F”) : 0.4 份

[1960] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) : 23.2 份

[1961] (蓝色抗蚀材料 (BR-2F) ~ (BR-21F))

[1962] 除了将含着色剂的树脂溶液及颜料分散体以及它们的配合量按照表 37 所示进行改变之外, 与蓝色抗蚀材料 (BR-1F) 同样地获得碱显影型蓝色抗蚀材料 (BR-2F) ~ (BR-21F)。

[1963] 表 37

[1964]

抗蚀材料	抗蚀材料中的着色剂分散体的配合量					
	含着色剂的树脂溶液 (着色剂分散体)	配合量	颜料分散体	配合量	颜料分散体	配合量
BR-1F	DA-1F	42 份	BP-1F	18 份	-	-
BR-2F	DA-2F	45 份	BP-1F	15 份	-	-
BR-3F	DA-3F	41 份	BP-1F	19 份	-	-
BR-4F	DA-4F	33 份	BP-1F	27 份	-	-
BR-5F	DA-5F	45 份	BP-1F	15 份	-	-
BR-6F	DA-6F	40 份	BP-1F	20 份	-	-
BR-7F	DA-7F	41 份	BP-1F	19 份	-	-
BR-8F	DA-8F	42 份	BP-1F	18 份	-	-
BR-9F	DA-9F	42 份	BP-1F	18 份	-	-
BR-10F	DA-10F	41 份	BP-1F	19 份	-	-
BR-11F	DA-11F	45 份	BP-1F	15 份	-	-
BR-12F	DA-12F	33 份	BP-1F	27 份		
BR-13F	DA-8F	16 份	BP-1F	38 份	VP-1F	6 份
BR-14F	DA-8F	48 份	BP-1F	12 份	-	-
BR-15F	BP-1F	40 份	VP-1F	20 份	-	-
BR-16F	DC-1F	24 份	BP-1F	39 份		
BR-17F	DC-2F	24 份	BP-1F	39 份		
BR-18F	DA-1F	40 份	BP-1F	20 份	-	-
BR-19F	DA-2F	43 份	BP-1F	17 份	-	-
BR-20F	DA-8F	16 份	BP-1F	40 份	VP-1F	4 份
BR-21F	BP-1F	41 份	VP-1F	19 份	-	-

[1965] (抗蚀材料的特性)

[1966] 由抗蚀材料 (BR-1F) ~ (BR-21F) 形成涂膜, 利用下述方法研究这些涂膜的色度及异物的量。

[1967] (蓝色滤波器节的制作)

[1968] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵, 之后使用旋涂机涂布表 38 所示的蓝色抗蚀材料。蓝色抗蚀材料按照在将由该蓝色抗蚀材料获得的蓝色滤波器节与有机 EL 元件 (EL-1) 或 (EL-2) 组合时、色度 x 及 y 达到表 38 所示的数值的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着, 将该涂膜供至喷雾显影, 将未曝光部分除去, 利用离子交换水洗涤。这里, 作为显影液, 使用由碳酸钠 0.15 质量份、碳酸氢钠 0.05 质量份、阴离子系表面活性剂 (花王公司制“PELEX NBL”) 0.1 质量份和水 99.7 质量份构成的碱显影液。之后, 在 230°C 下将该基板加热 20 分钟, 获得蓝色滤波器节。

[1969] (色度)

[1970] 将使蓝色滤波器节与有机 EL 元件 (EL-1) 或 (EL-2) 相组合时的色度示于表 38。

[1971] (涂膜异物试验方法)

[1972] 按照干燥膜厚达到约 $2.5\mu\text{m}$ 的方式将蓝色抗蚀材料涂布在透明基板上,利用紫外线对涂膜的整个面进行曝光。之后,通过在烘箱中在 230°C 下对其加热 20 分钟,进而放冷,由此获得评价基板。接着,使用 Olympus-system 公司制金属显微镜“BX60”对各试验基板的表面进行观察。这里,倍率为 500 倍,以透射模式进行观察。然后对任意的 5 个视野计算能够确认的粒子数量,求出粒子数的总和。将其结果示于表 38。

[1973] 表 38 中,“涂膜异物”栏所记载的符号意义如下。

[1974] ◎:总粒子数小于 5 个

[1975] ○:总粒子数为 5 个以上且小于 20 个

[1976] △:总粒子数为 20 个以上且小于 100 个

[1977] ×:总粒子数为 100 个以上

[1978] 表 38

[1979]

抗蚀材料	EL 元件	x	y	Y	着色组合物中的染料色素成分与蓝色颜料的重量比		涂膜异物
					染料色素	蓝色颜料	
BR-1F	EL-1	0.140	0.080	6.4	40%	60%	◎
BR-2F		0.140	0.080	6.3	40%	60%	◎
BR-3F		0.140	0.080	6.3	39%	61%	○
BR-4F		0.140	0.080	6.3	39%	61%	○
BR-5F		0.140	0.080	6.4	41%	59%	△
BR-6F		0.140	0.080	6.2	40%	60%	△
BR-7F		0.140	0.080	6.2	39%	61%	◎
BR-8F		0.140	0.080	6.3	40%	60%	○
BR-9F		0.140	0.080	6.4	40%	60%	○
BR-10F		0.140	0.080	6.3	39%	61%	△
BR-11F		0.140	0.080	6.4	40%	60%	△
BR-12F		0.140	0.080	6.4	41%	59%	◎
BR-13F		0.155	0.080	6.2	11%	89%	○
BR-14F		0.135	0.080	6.3	53%	47%	◎
BR-15F		0.140	0.080	5.6	0%	100%	◎
BR-16F		0.140	0.080	6.4	40%	60%	×
BR-17F		0.140	0.080	6.3	40%	60%	×
BR-18F	EL-2	0.140	0.080	9.8	37%	63%	◎
BR-19F		0.140	0.080	9.8	36%	64%	◎
BR-20F		0.140	0.080	9.3	10%	90%	○
BR-21F		0.140	0.080	9.0	0%	100%	◎

[1980] 由蓝色抗蚀材料 (BR-1F) ~ (BR-14F) 形成的蓝色滤波器节与由蓝色抗蚀材料 (BR-15F) 形成的蓝色滤波器节相比,光亮度 Y 更高。由蓝色抗蚀材料 (BR-16F) 及 (BR-17F) 形成的蓝色滤波器节虽然光亮度 Y 很高,但涂膜异物非常多。另外,对于与有机 EL 元件

(EL-1) 的发光光谱不同的有机 EL 元件 (EL-2) 而言, 由含有蓝色颜料和成盐产物 (A) 的抗蚀材料形成的蓝色滤波器节显示高光亮度 Y。

[1981] < 红色抗蚀材料 (RR-1F) 及绿色抗蚀材料 (GR-1F) ~ (GR-4F) 的制造方法 >

[1982] (红色抗蚀材料 (RR-1F) 的制作)

[1983] 均匀地搅拌下述的混合物后, 利用 $1.0\ \mu\text{m}$ 的滤器进行过滤, 获得碱显影型抗蚀材料 (RR-1F)。

[1984] 颜料分散体 (RP-1F) :30.0 份

[1985] 颜料分散体 (RP-2F) :30.0 份

[1986] 丙烯酸树脂溶液 1F :11.0 份

[1987] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学公司制 “NK ESTER ATMPT”) :4.2 份

[1988] 光聚合引发剂 (Ciba Japan 公司制 “Irgacure 907”) :1.2 份

[1989] 增感剂 (Hodogaya Chemical 公司制 “EAB-F”) :0.4 份

[1990] 丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMAC) :23.2 份

[1991] (绿色抗蚀材料 (GR-1F) ~ (GR-4F) 的制作)

[1992] 除了将着色剂分散体及其配合量按照表 39 所示进行改变之外, 与红色抗蚀材料 (RR-1F) 同样地获得绿色抗蚀材料 (GR-1F) ~ (GR-4F)。

[1993] 表 39

[1994]

抗蚀材料	抗蚀材料中的着色剂分散体的配合量					
	着色剂分散体	配合量	着色剂分散体	配合量	着色剂分散体	配合量
RR-1F	RP-1F	30 份	RP-2F	30 份	-	-
GR-1F	GP-1F	39 份	YP-3F	18 份	YP-2F	3 份
GR-2F	GP-1F	34 份	YP-3F	20 份	YP-1F	16 份
GR-3F	GP-2F	51 份	YP-3F	9 份	-	-
GR-4F	GP-1F	37 份	YP-3F	18 份	YP-2F	5 份

[1995] [实施例 1F]

[1996] (滤色器 (CF-1F) 的制作)

[1997] 在玻璃基板上形成作为遮光图案的黑色矩阵, 之后使用旋涂机涂布红色抗蚀材料 (RR-1F)。红色抗蚀材料 (RR-1F) 按照在将由该抗蚀材料获得的滤波器节与有机 EL 元件 (EL-1) 相组合时色度 x 及 y 达到表 41 所示数值的膜厚进行涂布。使用超高压汞灯借助光掩模以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对该涂膜照射紫外线。接着, 将该涂膜供至使用了由 0.2 质量% 的碳酸钠水溶液所形成的碱显影液的喷雾显影, 将未曝光部分除去, 利用离子交换水洗涤。进而, 在 230°C 下将该基板加热 20 分钟, 形成红色滤波器节。

[1998] 接着, 在该玻璃基板上利用旋涂机涂布绿色抗蚀材料 (GR-1F)。绿色抗蚀材料 (GR-1F) 按照在将由该抗蚀材料获得的滤波器节与有机 EL 元件 (EL-1) 相组合时色度 x 及 y 达到表 41 所示数值的膜厚进行涂布。之后, 进行与对于红色滤波器节进行了说明的相同的曝光、显影、洗涤及加热, 形成绿色滤波器节。

[1999] 然后, 在该玻璃基板上利用旋涂机涂布蓝色抗蚀材料 (BR-1F)。蓝色抗蚀材料

(BR-1F) 按照在将由该抗蚀材料获得的滤波器节与有机 EL 元件 (EL-1) 相组合时色度 x 及 y 达到表 41 所示数值的膜厚进行涂布。之后, 进行与对于红色滤波器节进行了说明的相同的曝光、显影、洗涤及加热, 形成蓝色滤波器节。

[2000] 如上所述, 获得滤色器 (CF-1F)。

[2001] [实施例 2F ~ 19F 及比较例 1F ~ 4F]

[2002] (滤色器 (CF-2F) ~ (CF-23F) 的制作)

[2003] 除了将红、绿及蓝色抗蚀材料以及有机 EL 元件按照表 40 所示改变之外, 与滤色器 (CF-1F) 同样地制作滤色器 (CF-2F) ~ (CF-19F)。

[2004] 另外, 除了将红、绿及蓝色抗蚀材料以及有机 EL 元件按照表 40 所示进行改变、将各抗蚀材料按照在使由这些抗蚀材料获得的滤波器节与有机 EL 元件 (EL-2) 相组合时色度 x 及 y 达到表 41 所示数值的膜厚进行涂布之外, 与滤色器 (CF-1F) 同样地制作滤色器 (CF-20F) ~ (CF-23F)。

[2005] 表 40

[2006]

		红色抗蚀材料	绿色抗蚀材料	蓝色抗蚀材料	EL 元件
实施例 1F	CF-1F	RR-1F	GR-1F	BR-1F	EL-1
实施例 2F	CF-2F			BR-2F	
实施例 3F	CF-3F			BR-3F	
实施例 4F	CF-4F			BR-4F	
实施例 5F	CF-5F			BR-5F	
实施例 6F	CF-6F			BR-6F	
实施例 7F	CF-7F			BR-7F	
实施例 8F	CF-8F			BR-8F	
实施例 9F	CF-9F			BR-9F	
实施例 10F	CF-10F			BR-10F	
实施例 11F	CF-11F			BR-11F	
实施例 12F	CF-12F			BR-12F	
实施例 13F	CF-13F			BR-13F	
实施例 14F	CF-14F			BR-14F	
实施例 15F	CF-15F		GR-2F	BR-1F	EL-2
实施例 16F	CF-16F		GR-3F	BR-1F	
比较例 1F	CF-17F		GR-1F	BR-15F	
比较例 2F	CF-18F			BR-16F	
比较例 3F	CF-19F			BR-17F	
实施例 17F	CF-20F		GR-4F	BR-18F	
实施例 18F	CF-21F			BR-19F	
实施例 19F	CF-22F			BR-20F	
比较例 4F	CF-23F			BR-21F	

[2007] [滤色器的色相评价]

[2008] 按照表 40 所示, 将实施例及比较例中制作的滤色器与有机 EL 元件 (EL-1) 及 (EL-2) 组合。然后使有机 EL 元件发光, 使用显微分光光度计 (Olympus 光学公司制 “OSP-SP100”) 测定滤色器的颜色特性。将各滤波器节的 CIE 表色系的色度坐标 (x , y)、

NTSC 比及白色显示时的光亮度 (Y 值) 示于表 41。

[2009] 表 41

[2010]

		EL 元件	红色滤波器节			绿色滤波器节			蓝色滤波器节			白色	
			x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y	Y	NTSC 比
实施例 1F	CF-1F	EL-1	0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
实施例 2F	CF-2F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 3F	CF-3F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 4F	CF-4F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 5F	CF-5F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
实施例 6F	CF-6F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.2	15.5	100.0%
实施例 7F	CF-7F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.2	15.5	100.0%
实施例 8F	CF-8F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 9F	CF-9F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
实施例 10F	CF-10F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 11F	CF-11F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
实施例 12F	CF-12F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
实施例 13F	CF-13F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.155	0.080	6.2	15.5	100.0%
实施例 14F	CF-14F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.135	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 15F	CF-15F		0.670	0.323	12.4	0.201	0.705	30.6	0.140	0.080	6.4	16.5	99.9%
实施例 16F	CF-16F		0.670	0.323	12.4	0.256	0.655	44.2	0.140	0.080	6.4	21.0	87.3%
比较例 1F	CF-17F	EL-2	0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	5.6	15.3	100.0%
比较例 2F	CF-18F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.4	15.6	100.0%
比较例 3F	CF-19F		0.670	0.323	12.4	0.200	0.705	27.9	0.140	0.080	6.3	15.5	100.0%
实施例 17F	CF-20F		0.670	0.321	16.7	0.200	0.705	18.0	0.140	0.080	9.8	14.9	100.1%
实施例 18F	CF-21F		0.670	0.321	16.7	0.200	0.705	18.0	0.140	0.080	9.8	14.8	100.1%
实施例 19F	CF-22F		0.670	0.321	16.7	0.200	0.705	18.0	0.140	0.080	9.3	14.7	100.1%
比较例 4F	CF-23F		0.670	0.321	16.7	0.200	0.705	18.0	0.140	0.080	9.0	14.6	100.1%

[2011] 对实施例 1F ~ 16F 与比较例 1F 进行, 当由含蓝色颜料和成盐产物 (A) 的着色组合物形成蓝色滤波器节时, 与由含铜酞菁颜料和二噁嗪系颜料的着色组合物形成蓝色滤波器节时相比, 白色显示时的光亮度高、NTSC 比大、色彩再现性良好。另外, 比较例 2F 及 3F 虽然白色显示时的光亮度很高, 但如上所述产生很多异物。

[2012] 另外, 由实施例 17F ~ 19F 及比较例 4F 的结果可知, 即便将有机 EL 元件从发光光谱不同的元件 (EL-1) 改变为元件 (EL-2), 与由含蓝色颜料和成盐产物 (A) 的着色组合物形成蓝色滤波器节时相比, 也能实现良好的性能。

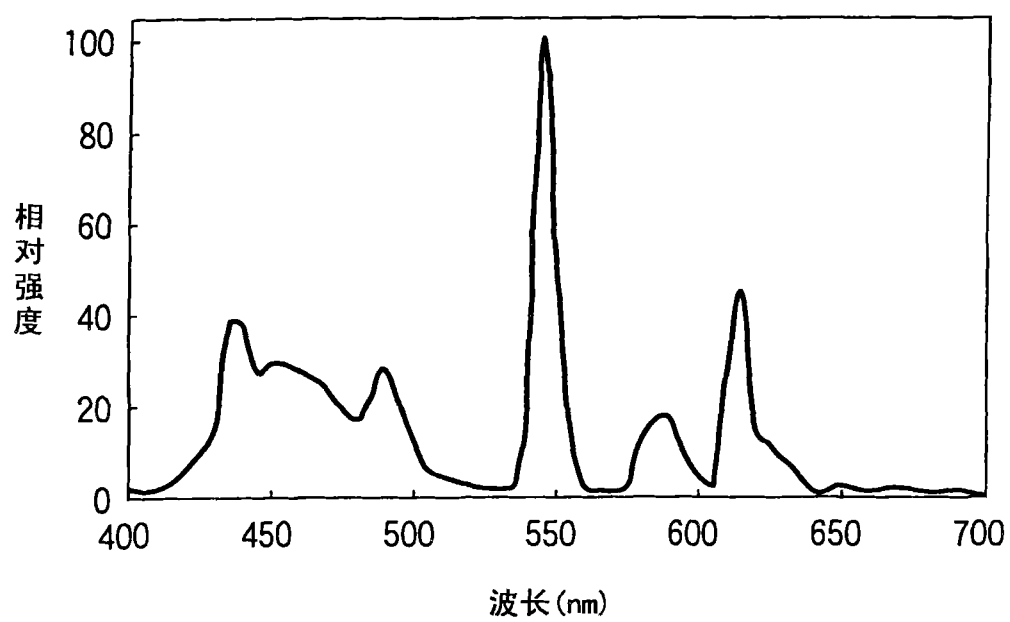


图 1

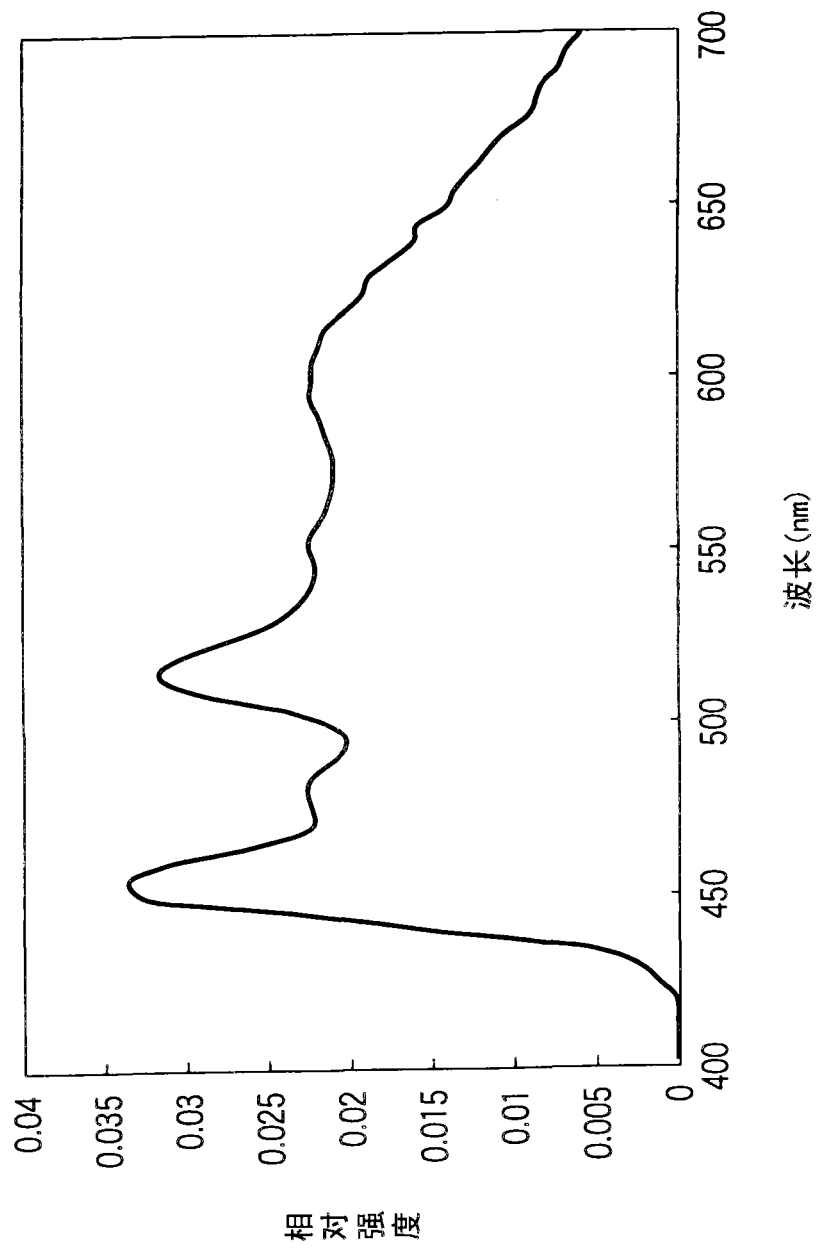


图 2

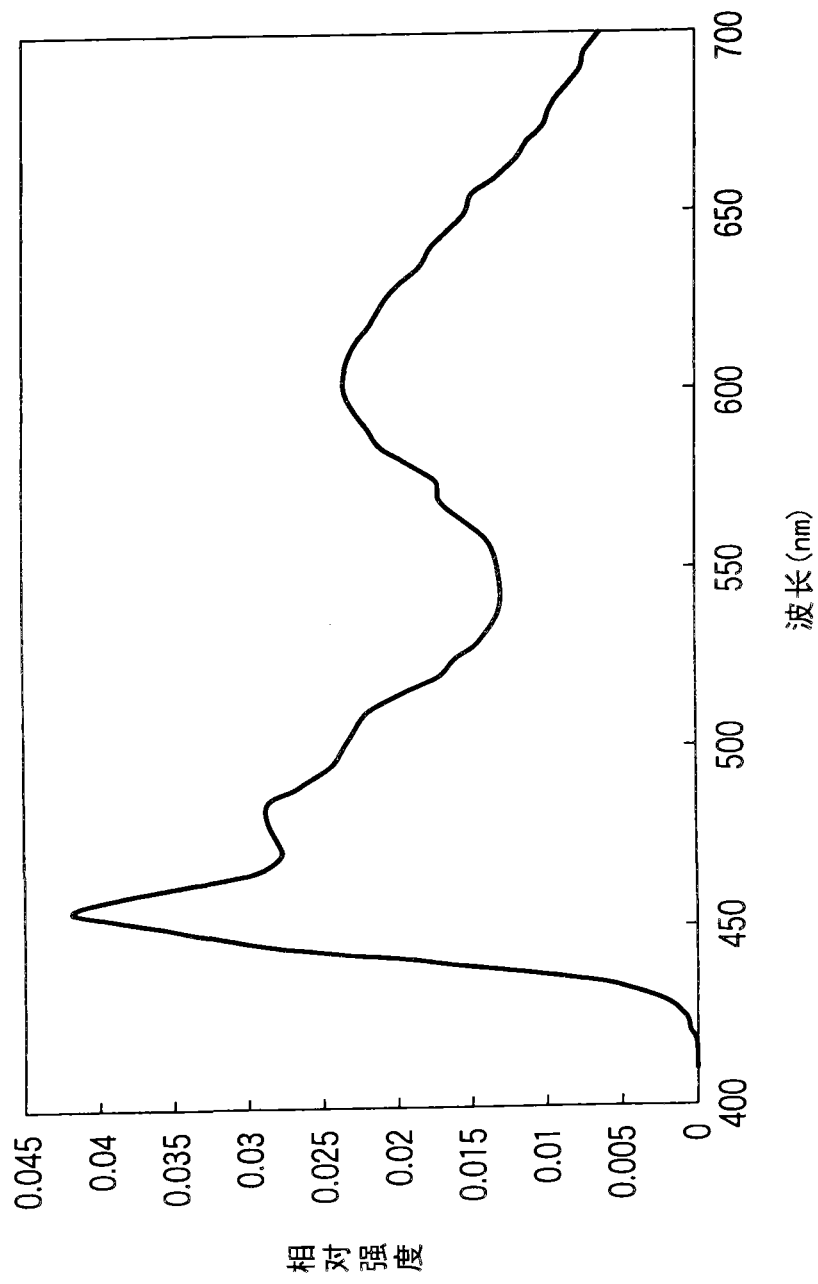


图 3