



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106104370 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201580011936.7

(22)申请日 2015.03.09

(30)优先权数据

2014-057212 2014.03.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/056830 2015.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/141509 JA 2015.09.24

(71)申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 日野和幸 俵屋诚治 山本敦司

吉田智一 山本才气

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 张玉玲

(51)Int.Cl.

G02F 1/1335(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C09K 11/08(2006.01)

C09K 11/61(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

G02F 1/13357(2006.01)

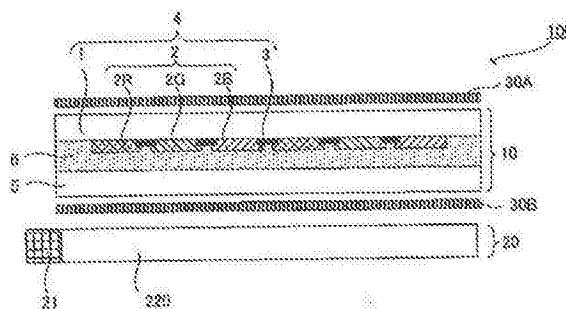
权利要求书4页 说明书36页 附图2页

(54)发明名称

液晶显示装置及其制造方法

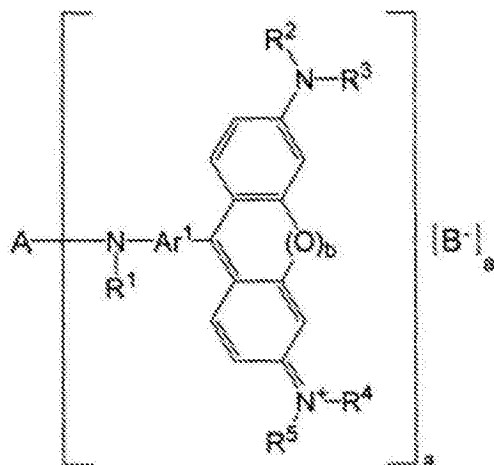
(57)摘要

本发明所提供的液晶显示装置,省电力性且显示品质高、能抑制显示品质经时性劣化。通过提供下述液晶显示装置便解决上述课题。该液晶显示装置具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部;该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;其中,上述多个色的着色层设有含特定三芳基甲烷系化合物色材的蓝色着色层;上述红色萤光体为经表面处理的 $M^1_2[M^2_{1-x}Mn^{4+}_xF_6]$ (例如 M^1 为 K^+ 、 M^2 为 Si 等)。



1. 一种液晶显示装置,其特征在于,所述液晶显示装置具有:

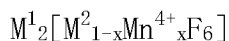
液晶单元部,其具有:透明基板、形成于所述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于所述彩色滤光片与所述对置基板间的液晶层;以及背光部,其具备具有蓝色发光元件、红色荧光体及绿色荧光体的发光装置,所述多个色的着色层设有含下述通式(I)所示的色材的蓝色着色层,所述红色荧光体为经表面处理的下述通式(II)所示的荧光体,



通式(I)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N;B表示1价阴离子,多个B可以相同也可以不同; $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构; Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基;多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同;

a表示2~4的整数;b为0或1,当b为0时则不存在键合;多个b可以相同也可以不同;

通式(II)

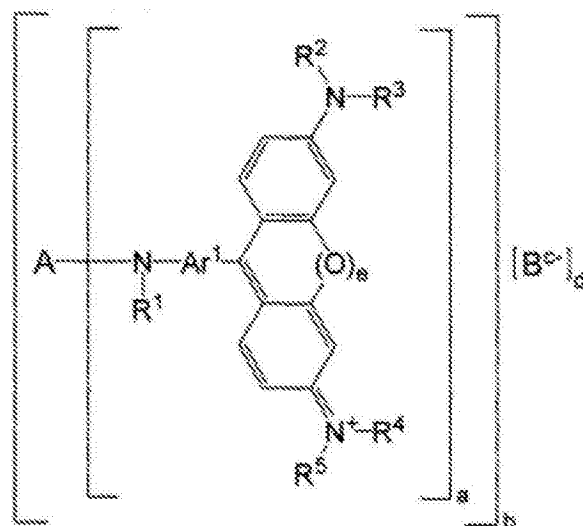


所述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所成的组中选择的至少1种;x为 $0 < x < 0.2$ 。

2. 一种液晶显示装置,其特征在于,所述液晶显示装置具有:

液晶单元部,其具有:透明基板、形成于所述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于所述彩色滤光片与所述对置基板间的液晶层;以及背光部,其具备具有蓝色发光元件、红色荧光体及绿色荧光体的发光装置,所述多个色的着色层设有含下述通式(III)所示的色材的蓝色着色层,所述红色荧光体为经表面处理的下述通式(II)所示的荧光体,

通式(III)



通式(III)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N; B^c 表示c价阴离子; $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构; Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基;多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同;

a表示2~4的整数,c表示2以上的整数,b及d表示1以上的整数;e为0或1,当e为0时则不存在键合;多个e可以相同也可以不同;

通式(II)



所述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种;x为 $0 < x < 0.2$ 。

3.根据权利要求2所述的液晶显示装置,其特征在于,

所述通式(III)的阴离子为含有钼及钨的多金属氧酸盐阴离子,所述钼与所述钨的摩尔比为0.4:99.6~15:85范围内。

4.根据权利要求2所述的液晶显示装置,其特征在于,

所述通式(III)的阴离子为至少含有钨的多金属氧酸盐阴离子,且钼相对于所述钨的摩尔比为不足0.4/99.6。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于,

所述红色萤光体的活化剂浓度为6摩尔%以下。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的液晶显示装置,其特征在于,

所述发光装置设有引线框,且使所述红色萤光体设置于距所述引线框上面起200 μ m以内。

7.一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于,其是制造具有以下所述的液晶单元部和背光部的液晶显示装置的制造方法,

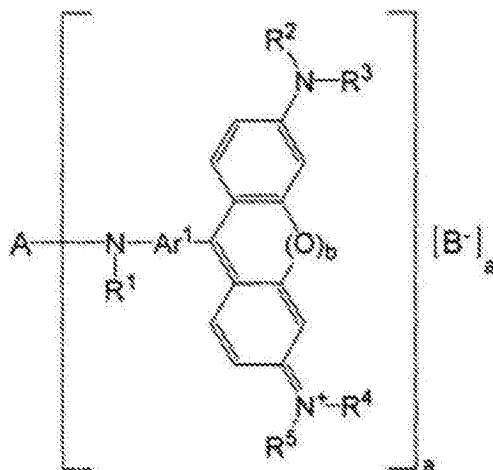
所述液晶单元部具有:透明基板、形成于所述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于所述彩色滤光片与所述对置基板间的液晶层,所述背光部具备设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体的发光装置,

所述制造方法包括:

彩色滤光片形成工序,其形成设有含下述通式(I)所示的色材的蓝色着色层的所述彩色滤光片;以及

发光装置形成工序,其形成所述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的所述发光装置,

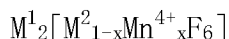
通式(I)



通式(I)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N;B⁻表示1价阴离子,多个B⁻可以相同也可以不同;R¹~R⁵各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基,R²与R³、R⁴与R⁵也可键合形成环结构;Ar¹表示可具有取代基的2价芳香族基;多个R¹~R⁵及Ar¹分别可以相同也可以不同;

a表示2~4的整数;b为0或1,当b为0时则不存在键合;多个b可以相同也可以不同;

通式(II)



所述通式(II)中,M¹为从K⁺、Li⁺、Na⁺、Rb⁺、Cs⁺及NH₄⁺所构成的组中选择的至少1种;M²为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种;x为0<x<0.2。

8.一种液晶显示装置的制造方法,其特征在于,其是制造具有以下所述的液晶单元部和背光部的液晶显示装置的制造方法,

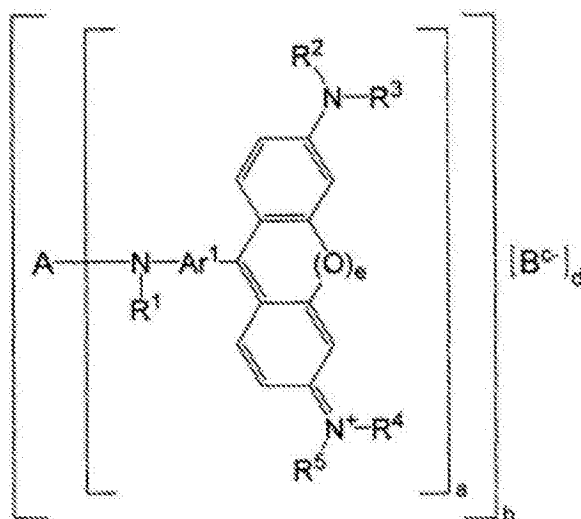
所述液晶单元部具有:透明基板、形成于所述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于所述彩色滤光片与所述对置基板间的液晶层,所述背光部具备设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体的发光装置,

所述制造方法包括:

彩色滤光片形成工序,其形成设有含下述通式(III)所示的色材的蓝色着色层的所述彩色滤光片;以及

发光装置形成工序,其形成所述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的所述发光装置,

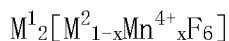
通式(III)



通式(III)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N; B° 表示c价阴离子; $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构; Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基;多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同;

a表示2~4的整数,c表示2以上的整数,b及d表示1以上的整数;e为0或1,当e为0时则不存在键合;多个e可以相同也可以不同;

通式(II)



所述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种;x为 $0 < x < 0.2$ 。

液晶显示装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及省电力性及显示品质均良好的液晶显示装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年,伴随个人电脑的发展(特别是便携用个人电脑的发展),液晶显示装置的需求正增加中。另外,最近,家庭用液晶电视的普及率也正提高中,且智能手机、平板电脑终端(tablet terminal)也广泛普及,因而液晶显示装置的市场处于日益扩大状况。

[0003] 此种液晶显示装置一般具有:彩色滤光片、对置基板、以及具有由这些挟持的液晶层的液晶单元部,更具有通称“背光源”的光源。

[0004] 近年,液晶显示装置强烈要求省电力化。另外,液晶显示装置要求更高的显示品质,具体而言,要求高对比化、高色彩再现性。

[0005] 针对上述对液晶显示装置的要求,例如背光源有就代替现有使用冷阴极管的光源,改为使用白色LED光源进行检讨,且已有部分实用化。白色LED光源具有长寿命、高效率、省电力等优点。

[0006] 作为白色LED光源,蓝色LED与黄色萤光体的组合形态,已然实用化,但就从高演色性、液晶显示装置的色彩再现性的观点,有要求蓝色LED、红色萤光体及绿色萤光体的组合形态(专利文献1)。另外,专利文献1有公开:通过红色萤光体使用 Mn^{4+} 活化 K_2MF_6 ($M=Si, Ge, Ti$)萤光体、绿色萤光体使用Eu活化 β 硅铝氮氧化物(Sialon)萤光体,当使用为液晶显示装置的背光源时,便可获得能赋予良好色彩再现性的半导体发光装置。

[0007] 再者,例如彩色滤光片为求提高背光源的利用效率,而要求提高亮度。例如专利文献2~6有公开:通过使用由三芳基甲烷系化合物构成的蓝色色材,便可提高蓝色着色层的透射率。另外,已知通过绿色色材使用三芳基甲烷系化合物、或颜料索引(C.I.; The Society of Dyers and Colourists公司出版)中被归类为颜料(Pigment)的颜料绿(以下简称“PG”)1、PG7、PG36、PG58,便可提高绿色着色层的透射率。另外,已知通过红色色材使用颜料红(以下简称“PR”)149、PR177、PR179、PR202、PR207、PR209、PR214、PR242、PR254、PR255、PR264、颜料橙38,便可提高红色着色层的透射率。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1]日本专利特开2010-93132号公报

[0011] [专利文献2]日本专利特开2008-4766号公报

[0012] [专利文献3]日本专利特开2011-7847号公报

[0013] [专利文献4]W02009/107734号公报

[0014] [专利文献5]日本专利特开2013-57053号公报

[0015] [专利文献6]日本专利特开2013-242522号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 为求液晶显示装置省电力化及显示品质的提升,本发明者等针对现有组合设有彩色滤光片的液晶单元部、与背光部的液晶显示装置进行检讨。该彩色滤光片设有起适合于高亮度化的上述色材的着色层。该背光部设有适合于高演色化的上述红色萤光体及绿色萤光体。上述液晶显示装置在初期时能呈现良好色彩再现性。另外,因为彩色滤光片着色层的膜厚可薄膜化,因而相关视野角特性也可获得良好结果。但是,随时间经过,色座标的白色点会朝绿色方向位移,导致发生较难维持显示品质的新问题。

[0018] 另外,上述色座标是指1931年由CIE(国际照明委员会)所承认标准色度系统的XYZ色度系统的色座标。

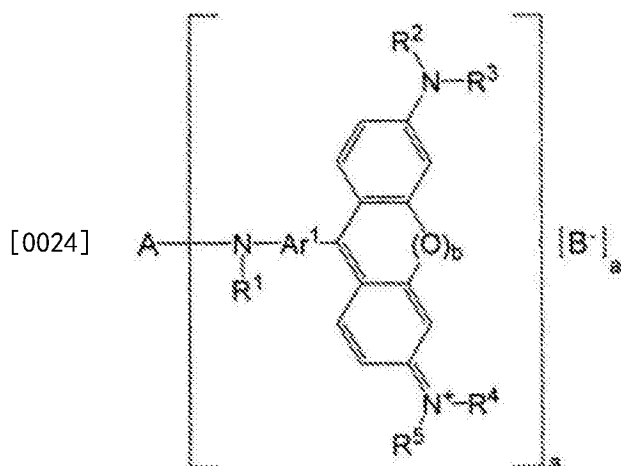
[0019] 本发明是有鉴于上述问题而完成的,主要目的在于提供:省电力性且色彩再现性高、经抑制显示品质经时性劣化的液晶显示装置。

[0020] 解决问题的技术手段

[0021] 本发明者等为了解决上述问题经深入钻研,结果从使液晶显示装置劣化的多个要因中,发现上述色座标的白色点朝绿色方向的位移,与蓝色着色层中所含色材的劣化、以及发光装置所使用红色萤光体的劣化等2项要因相关联且受大幅影响。获得上述发现的本发明者等经更深入钻研,结果发现当组合使用设有蓝色着色层,其含有三芳基甲烷系化合物中各种耐久性良好的后述通式(I)或上述通式(III)所示的色材的彩色滤光片、以及经对后述通式(II)所示化合物施行表面处理而提升耐久性的红色萤光体的发光装置时,能有效地抑制液晶显示装置的显示品质经时性劣化,遂完成本发明。

[0022] 即,本发明所提供的液晶显示装置,具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部;该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;其中,上述多个色的着色层设有含下述通式(I)所示的色材的蓝色着色层;上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体。

[0023] 通式(I)



[0025] (通式(I)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。B表示1价阴离子,多个B可以相同也可以不同。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合

形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0026] a表示2~4的整数。b为0或1,当b为0时则不存在键合。多个b可以相同也可以不同。)

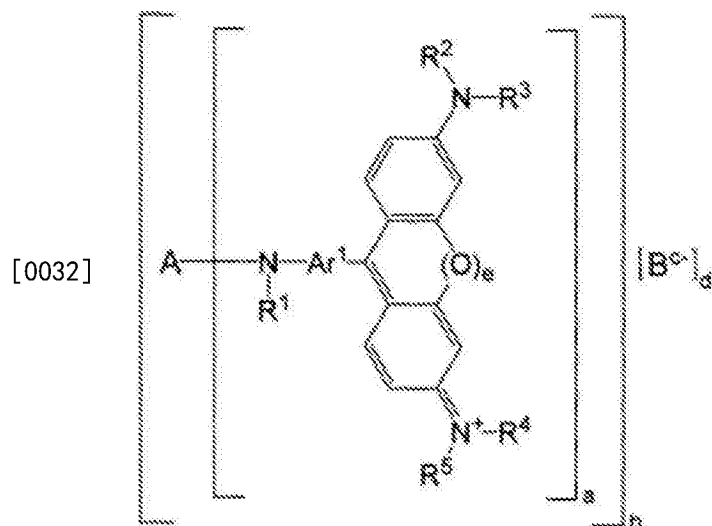
[0027] 通式(II)

[0028] $\text{M}^1_2[\text{M}^2_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{F}_6]$

[0029] (上述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0030] 再者,本发明所提供的液晶显示装置,具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部;该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色荧光体及绿色荧光体;其中,上述多个色的着色层设有含下述通式(III)所示的色材的蓝色着色层;上述红色荧光体为经表面处理的下述通式(II)所示的荧光体。

[0031] 通式(III)



[0033] (通式(III)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。 B^c 表示c价阴离子。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0034] a表示2~4的整数,c表示2以上的整数,b及d表示1以上的整数。e为0或1,当e为0时则不存在键合。多个e可以相同也可以不同。)

[0035] 通式(II)

[0036] $\text{M}^1_2[\text{M}^2_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{F}_6]$

[0037] (上述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0038] 根据本发明,通过液晶单元部的彩色滤光片的蓝色着色层为含有上述通式(I)或上述通式(III)所示的色材,且背光部的发光装置的红色荧光体为经表面处理的上述通式

(II)所示的萤光体,便可成为省电力性且显示品质高、能抑制显示品质经时劣化的液晶显示装置。

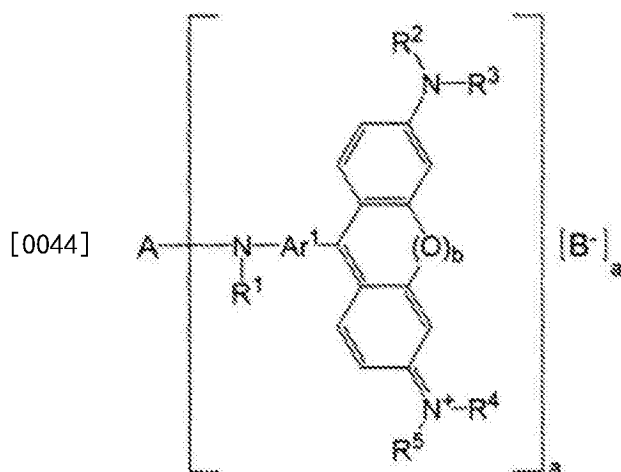
[0039] 上述发明中,优选为上述通式(III)的阴离子为含有钼及钨的多金属氧酸盐阴离子(polyoxometalate anion),上述钼与上述钨的摩尔比为0.4:99.6~15:85范围内。另外,上述发明中,优选为上述通式(III)的阴离子为至少含有钨的多金属氧酸盐阴离子,且钼相对于上述钨的摩尔比为不足0.4/99.6。理由在于能使上述色材成为耐热性及耐候性特别优异者,能适当抑制彩色滤光片经时性劣化。

[0040] 上述发明中,优选为上述红色萤光体的活化剂浓度为6摩尔%以下。理由是因为可提升红色萤光体的耐光性,因而能适当抑制发光装置的经时性劣化。

[0041] 上述发明中,优选为上述发光装置设有引线框,且使上述红色萤光体设置于距上述引线框上面在200 μ m以内。理由是因为可确保红色萤光体的散热路径,就能抑制红色萤光体劣化,因而可适当抑制发光装置的经时性劣化。

[0042] 本发明所提供的液晶显示装置的制造方法,其是制造具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部的液晶显示装置的液晶显示装置的制造方法,而,该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;该制造方法包括彩色滤光片形成工序与发光装置形成工序;而,该彩色滤光片形成工序为形成设有含下述通式(I)所示的色材的蓝色着色层的上述彩色滤光片;该发光装置形成工序为形成上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的上述发光装置。

[0043] 通式(I)



[0045] (通式(I)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。B表示1价阴离子,多个B可以相同也可以不同。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0046] a表示2~4的整数。b为0或1,当b为0时则不存在键合。多个b可以相同也可以不同。)

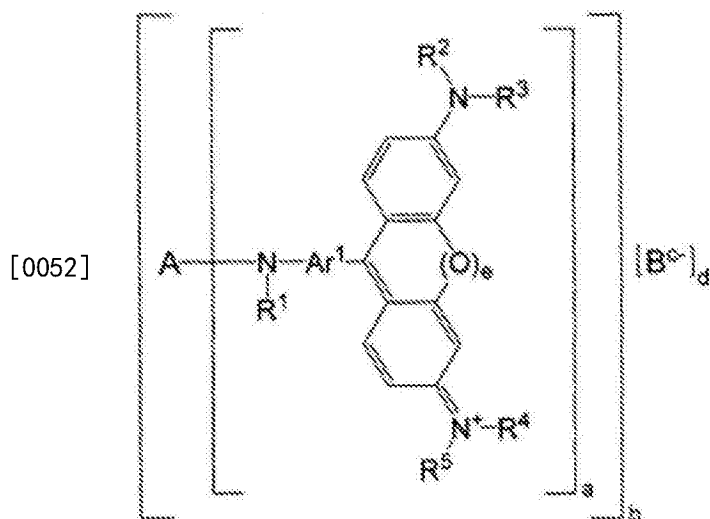
[0047] 通式(II)

[0048] $M^1_2[M^2_{1-x}Mn^{4+}_x F_6]$

[0049] (上述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0050] 本发明所提供的液晶显示装置的制造方法,其是制造具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部的液晶显示装置的液晶显示装置的制造方法,该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;该制造方法包括彩色滤光片形成工序与发光装置形成工序;该彩色滤光片形成工序为形成设有含下述通式(III)所示的色材的蓝色着色层的上述彩色滤光片;该发光装置形成工序为形成上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的上述发光装置。

[0051] 通式(III)



[0053] (通式(III)中, A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。 B^{c-} 表示c价阴离子。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0054] a表示2~4的整数, c表示2以上的整数, b及d表示1以上的整数。e为0或1, 当e为0时则不存在键合。多个e可以相同也可以不同。)

[0055] 通式(II)

[0056] $M^1_2[M^2_{1-x}Mn^{4+}_x F_6]$

[0057] (上述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0058] 根据本发明,通过设有上述彩色滤光片形成工序及发光装置形成工序,便可制造省电力性、高显示品质、且能抑制显示品质经时劣化的液晶显示装置。

[0059] 发明效果

[0060] 本发明的液晶显示装置可达省电力性及色彩再现性高、且能抑制显示品质经时性

劣化的作用效果。

附图说明

- [0061] 图1为本发明液晶显示装置一例的概略剖视图。
 [0062] 图2为通式(I)所示的色材的分子缔合(molecular association)状态示意图。
 [0063] 图3为现有染料造盐化合物的离子键示意图。
 [0064] 图4为本发明的发光装置一例概略剖视图。
 [0065] 图5为本发明液晶显示装置另一例的概略剖视图。

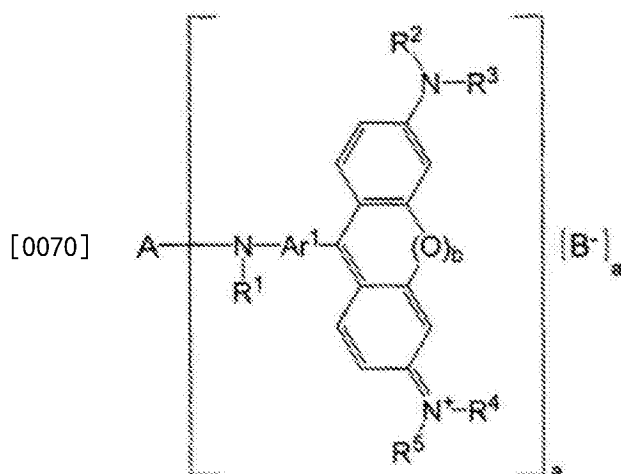
具体实施方式

[0066] 以下,针对本发明液晶显示装置及其制造方法的详细内容进行说明。

[0067] A. 液晶显示装置

[0068] 本发明所提供的液晶显示装置,具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部;该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;其中,上述多个色的着色层设有含下述通式(I)所示的色材的蓝色着色层;上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体。

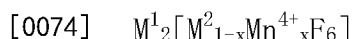
[0069] 通式(I)



[0071] (通式(I)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。 B^- 表示1价阴离子,多个 B^- 可以相同也可以不同。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0072] a表示2~4的整数。b为0或1,当b为0时则不存在键合。多个b可以相同也可以不同。)

[0073] 通式(II)

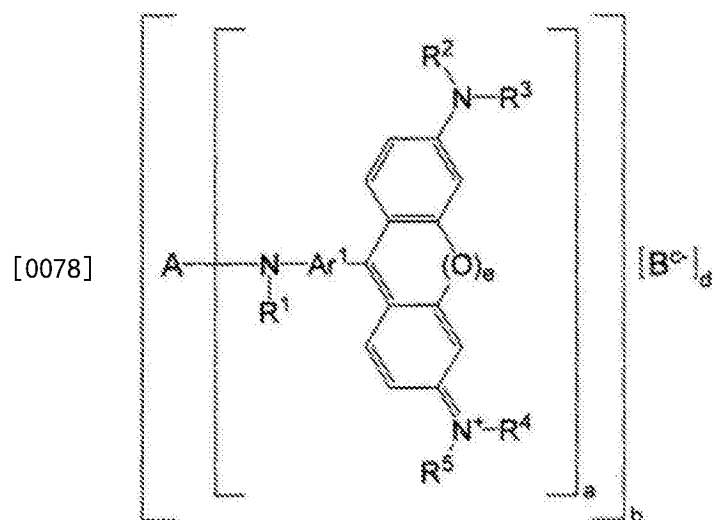


[0075] (上述通式(II)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种;

M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0076] 再者,本发明的液晶显示装置,具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部;该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;其中,上述多个色的着色层设有含下述通式(III)所示的色材的蓝色着色层;上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体。

[0077] 通式(III)



[0079] (通式(III)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。 B^c 表示c价阴离子。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0080] a表示2~4的整数,c表示2以上的整数,b及d表示1以上的整数。e为0或1,当e为0时则不存在键合。多个e可以相同也可以不同。)

[0081] 即,本发明的液晶显示装置特征在于:液晶单元部的彩色滤光片的蓝色着色层为含有上述通式(I)或上述通式(II)所示的色材;且,背光部的发光装置的红色萤光体为经表面处理的上述通式(II)所示的萤光体。

[0082] 针对本发明的液晶显示装置使用附图进行说明。

[0083] 图1为表示本发明液晶显示装置一例的概略剖视图。如图1所示,本发明的液晶显示装置100具有液晶单元部10与背光部20。该液晶单元部10具有:透明基板1、形成于透明基板1上的红色着色层2R、绿色着色层2G及蓝色着色层2B的多个色的着色层2、形成于各着色层2R、2G、2B之间且具有形成划分像素的遮光部3的彩色滤光片4、对置基板5、以及形成于彩色滤光片4与对置基板5间的液晶层6。该背光部20具有:蓝色发光元件、设有红色萤光体与绿色萤光体的发光装置21、及导光板220。另外,在液晶单元部的表面上,通常配置有偏振板30A、30B。

[0084] 根据本发明,通过液晶单元部的彩色滤光片的蓝色着色层为含有上述通式(I)或上述通式(III)所示的色材,且背光部的发光装置的红色萤光体为经表面处理的上述通式(II)所示的萤光体,便可成为省电力性、高显示品质、且能抑制显示品质经时性劣化的液晶

显示装置。

[0085] 以往组合：具备彩色滤光片（其设有适合于高亮度化的使用上述色材的着色层）的液晶单元部、及背光部（其设有适合于高演色化的上述红色萤光体与绿色萤光体）的情况，在初期时能呈良好的色彩再现性。但是，随时间经过会出现色座标的白色点朝绿色方向位移，导致较难维持显示品质，本发明者等针对为能达液晶显示装置的显示品质提升进行检讨。

[0086] 此处就液晶显示装置色彩特性经时性劣化的要因，可例如构成液晶显示装置的液晶单元部、及背光部色彩特性的经时变化。另外，造成液晶单元部色彩特性出现经时变化的要因，可例如彩色滤光片的着色层中所含色材劣化。另外，构成液晶单元部所使用彩色滤光片及对置基板的各构件，大多使用含树脂成分者，但因为树脂成分会有随经时劣化而容易变黄的倾向，此事项也可认为属于上述要因。具体可例如：彩色滤光片的保护层劣化、彩色滤光片的着色层中的树脂劣化等。

[0087] 再者，也可认为例如因液晶单元部中所含液晶劣化、或因密封液晶层的密封剂成分溶解于液晶层中，而导致液晶层遭着色。另外，因取向膜劣化而导致液晶的取向异常、或因柱状间隔件的压缩特性变化而导致液晶层厚度变化，也可认为是液晶单元部色彩特性出现经时性变化的要因。

[0088] 再者，背光部色彩特性出现经时性变化的要因，可例如发光装置的红色萤光体、绿色萤光体、蓝色发光元件分别劣化。另外，形成封装体的树脂、密封LED的密封树脂劣化、背光源构成构件（导光板、扩散片、棱镜片、增亮膜等）的劣化等均可认为属于上述要因。

[0089] 再者，液晶显示装置色彩特性的经时性劣化要因，也可认为是光学构件劣化，具体可认为偏振板、棱镜片、扩散片等的劣化。

[0090] 如上所述，液晶显示装置色彩特性的经时性劣化要因可认为有多个，另外，相关这些要因未必一定要讲求各个要因消除策略的情况，才能时发挥抑制液晶显示装置全体色彩特性经时性劣化的效果。

[0091] 本发明者等为了解决上述问题而深入钻研，结果发现从会导致液晶显示装置劣化的多个要因中，上述色座标的白色点朝绿色方向的位移，关联于下述位移造成：蓝色着色层中所含有色材劣化而导致彩色滤光片的色座标白色点朝黄色方向位移、以及发光装置所使用红色萤光体劣化而导致背光源色座标白色点朝蓝色方向的位移。

[0092] 再者，本发明者等发现导致液晶显示装置的上述色座标白色点出现朝绿色方向的位移主要原因，关联于下述2项要因发生：属于液晶单元部一构件的彩色滤光片的蓝色着色层中出现色材劣化、属于背光部一构件的发光装置的红色萤光体劣化。

[0093] 根据上述发现，本发明者等进行更深入钻研，结果发现当使用设有蓝色着色层的彩色滤光片与设有萤光体的发光装置的情况下，便可有效地抑制液晶显示装置显示品质的经时性劣化，遂完成本发明，其中所述蓝色着色层含有三芳基甲烷系化合物中各种耐久性良好的上述通式(I)或上述通式(III)所示的色材，所述萤光体为经对上述通式(II)所示的萤光体施行表面处理而提升耐久性的萤光体。

[0094] 以下，针对本发明液晶显示装置的各构成进行说明。

[0095] I. 液晶单元部

[0096] 本发明的液晶单元部设有：彩色滤光片、对置基板、及液晶层。

[0097] 1.彩色滤光片

[0098] 本发明的彩色滤光片具有：透明基板、与多个色的着色层。

[0099] (1)多个色的着色层

[0100] 本发明的多个色的着色层至少设有蓝色着色层。另外，多个色的着色层通常设有：红色着色层、绿色着色层及蓝色着色层。

[0101] (A)蓝色着色层

[0102] 本发明所使用蓝色着色层包括：含有上述通式(I)所示的色材的形态(第1形态)、以及含有上述通式(III)所示的色材的形态(第2形态)等2种形态。以下，针对各形态的蓝色着色层进行说明。

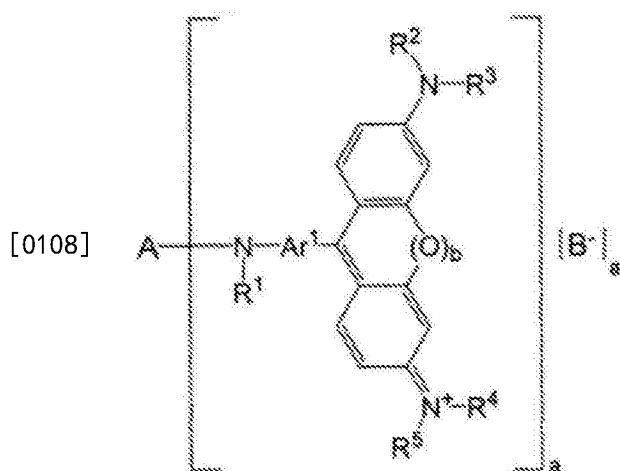
[0103] (a)第1形态

[0104] 第1形态的蓝色着色层为含有上述通式(I)所示的色材，且通常含有粘合剂树脂。

[0105] (i)色材

[0106] 本形态所使用的色材为下述通式(I)所示化合物：

[0107] 通式(I)



[0109] (通式(I)中，A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团，该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基，碳链中可含有O、S、N。B⁻表示1价阴离子，多个B⁻可以相同也可以不同。R¹~R⁵各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基，R²与R³、R⁴与R⁵也可键合形成环结构。Ar¹表示可具有取代基的2价芳香族基。多个R¹~R⁵及Ar¹分别可以相同也可以不同。

[0110] a表示2~4的整数。b为0或1，当b为0时则不存在键合。多个b可以相同也可以不同。)

[0111] (阳离子部)

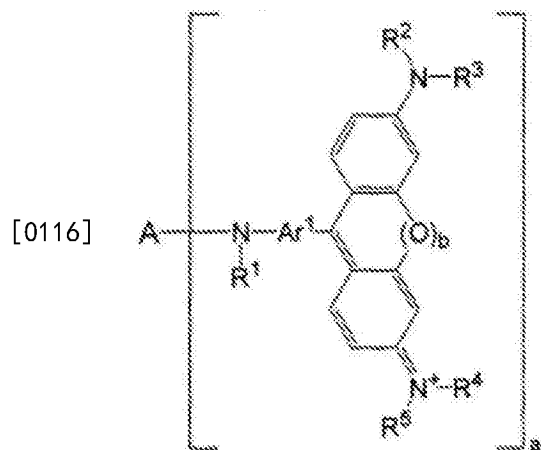
[0112] 本形态所使用色材的阳离子部为具有下述通式(IV)所示结构的2价以上阳离子。通式(IV)所示阳离子部不同于现有的三芳基甲烷系碱性染料、咕吨系碱性染料，即便其氯化物仍实质不会溶解于水中。

[0113] 通式(IV)所示结构仅由现有的1个三芳基甲烷骨架构成的阳离子，经由a价共价键相连结的2价以上阳离子。

[0114] 当考虑现仅有由1个三芳基甲烷骨架构成的单阳离子与阴离子所构成键合种

(binding species), 仅为离子键的情况, 构成本形态由2价以上阳离子所构成盐形成物的键合种, 便可认为除离子键之外, 还含有连结单阳离子彼此间的共价键合的结构。所以, 由具有下述通式(IV)所示结构的2价以上阳离子构成的盐形成物, 相较于现仅有由1个三芳基甲烷骨架构成的盐形成物之下, 构成要素全体增加更强键合种, 结果稳定性获提高, 推定不易水合。另外, 因为下述通式(IV)所示结构会因连结基A的影响而导致分子量变大, 且疏水性变为更高, 所以推定键合稳定性之外, 尚且实质不易溶解于水中。

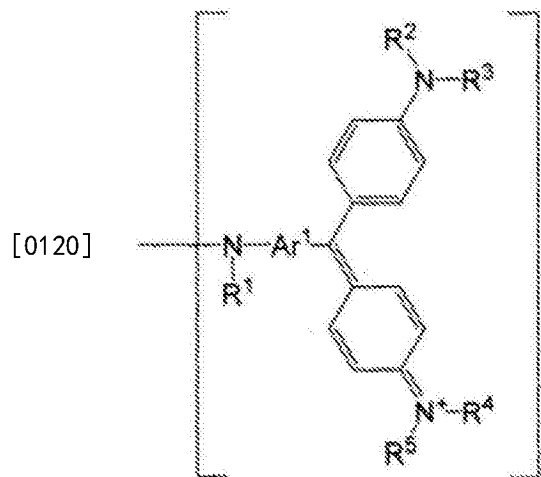
[0115] 通式(IV)



[0117] (通式(IV)中, A、R¹~R⁵、Ar¹、a及b与通式(I)相同。)

[0118] 上述通式(I)中的b为0或1的整数。当b为0的情况, 便具有下述化学式(V)所示三芳基甲烷骨架。

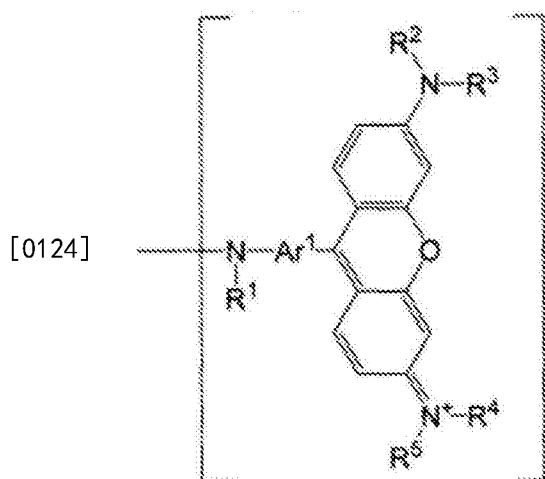
[0119] 化学式(V)



[0121] (化学式(V)中, R¹~R⁵及Ar¹与通式(I)相同。)

[0122] 再者, 当b为1的情况, 便具有下述化学式(VI)所示咕吨骨架。

[0123] 化学式(VI)



[0125] (化学式(VI)中, $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 与通式(I)相同。)

[0126] 多个个b可以相同也可以不同。即,例如可为多个具有仅三芳基甲烷骨架、或多个具有仅咕吨骨架的阳离子部,也可在1分子内含有三芳基甲烷骨架与咕吨骨架双方的阳离子部。就从色纯度的观点,优选为仅具有同一骨架的阴离子部。另一方面,通过含有三芳基甲烷骨架与咕吨骨架双方的阳离子部,且通过后述取代基的组合,便可将通式(I)所示的色材调整为所需颜色。

[0127] 上述通式(I)中的A为与N(氮原子)直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基;且,碳链中可含有O(氧原子)、S(硫原子)、N(氮原子)。因为与N(氮原子)直接键合的碳原子不具有 π 键,所以阳离子性发色部位所具有色调、透射率等色彩特性,不会受连结基A、其他发色部位的影响,可保持与单体同样的颜色。

[0128] A中,至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基,在与N直接键合的末端碳原子具有 π 键的前提下,可为直链、分支或环状中的任一者,也可为末端以外的碳原子具有不饱和键,也可具有取代基,也可碳链中含有O、S、N。例如也可含有羰基、羧基、氧羰基、酰胺基等,也可氢原子更进一步被取代为卤原子等。

[0129] 再者,A中,具有上述脂肪族烃基的芳香族基可例如至少与N直接键合的末端,具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基的单环或多环芳香族基,也可具有取代基,也可含有O、S、N的杂环。

[0130] 其中,就从骨架坚牢性的观点,A优选为含有环状脂肪族烃基或芳香族基。

[0131] 环状脂肪族烃基中,就从骨架坚牢性的观点,优选为具桥脂环式烃基。所谓“具桥脂环式烃基”是指脂肪族环内具有桥接结构,且具有多环结构的多环状脂肪族烃基,例如:降冰片烷、双环[2,2,2]辛烷、金刚烷等。具桥脂环式烃基中,优选为降冰片烷。另外,芳香族基可例如含有苯环、萘环的基,其中最好含有苯环的基团。

[0132] 就从原料取得容易度的观点,优选为A为2价。例如当A为2价的有机基团时,可例如:碳数1~20的直链、分支、或环状亚烷基、或亚苯二甲基等,经2个碳数1~20的亚烷基取代的芳香族基等。

[0133] $R^1 \sim R^5$ 的烷基并无特别的限定。例如碳数1~20的直链或分支状烷基等,其中就从制造及原料调度容易度的观点,优选为碳数1~8的直链或分支烷基,更优选为碳数1~5的直链或分支烷基。尤其特别优选为 $R^1 \sim R^5$ 的烷基为乙基或甲基。也可具有烷基的取代基并无

特别的限定,可例如:芳基、卤原子、羟基等,经取代的烷基可例如苄基等。

[0134] $R^1 \sim R^5$ 的芳基并无特别的限定。例如苯基、萘基等。芳基所可具有的取代基可例如烷基、卤原子等。

[0135] 所谓“由 R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 相键合形成环结构”,是指 R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 经由氮原子形成环结构。环结构并无特别的限定,可例如吡咯啉环、哌啶环、吗啉环等。

[0136] 其中,就从化学稳定性的观点, $R^1 \sim R^5$ 优选为各自独立的氢原子、碳数1~5的烷基、苯基、或 R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 相键合形成吡咯啉环、哌啶环、吗啉环。

[0137] $R^1 \sim R^5$ 可各自独立地成为上述结构,但就从色纯度的观点,优选 R^1 为氢原子,另外就从制造及原料调度容易度的观点,更优选为 $R^2 \sim R^5$ 全部均为相同。

[0138] Ar^1 的2价芳香族基并无特别的限定。芳香族基除由碳环构成的芳香族烃基之外,还可为杂环基。芳香族烃基的芳香族烃除苯环之外,还可为例如:萘环、四氢化萘环、茚环、芴环、蒽环、菲环等稠合多环芳香族烃;联苯、联三苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芪等链状多环式烃。该链状多环式烃中,也可如二苯醚等在链状骨架中具有O、S、N。另一方面,杂环基的杂环可为例如:呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、咪唑、吡唑等五元杂环;吡喃、吡喃酮、吡啶、吡喃酮、哒嗪、嘧啶、吡嗪等六元杂环;苯并呋喃、硫茚、吲哚、咔唑、香豆素、苯并-吡喃酮、喹啉、异喹啉、吡啶、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉等稠合多环式杂环。这些芳香族基也可具有取代基。

[0139] 芳香族基所可具有的取代基可为例如碳数1~5的烷基、卤原子等。

[0140] Ar^1 优选为碳数6~20的芳香族基、更优选为由碳数10~14得稠合多环式碳环构成的芳香族基。其中,就从结构单纯且原料廉价的观点,特别优选为亚苯基、亚萘基。

[0141] 1分子内多个具有的 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 可以相同也可以不同。当多个具有的 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别相同的情况,因为发色部位呈相同发色,因而能重现与发色部位单体同样的颜色,就从色纯度的观点属优选。另一方面,当 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 中至少有1个为不同取代基的情况,可重现由多个种单体混合的颜色,便可调整为所需颜色。

[0142] (阴离子部)

[0143] 本形态的色材中,阴离子部为具有(B⁻)所示结构的1价阴离子。通过上述色材具有1价阴离子,也可制备出对醇系溶剂、酮系溶剂等的溶解度高、且高浓度的色材溶液,可使用于各种基材的上染。

[0144] B⁻在属于1价阴离子的前提下,其余并无特别的限定,可为有机阴离子、也可为无机阴离子。此处所谓“有机阴离子”表示至少含有1个碳原子的阴离子。另外,所谓“无机阴离子”表示未含有碳原子的阴离子,例如:氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子等卤化物离子、或者硝酸根离子(NO⁻)、过氯酸根离子(ClO₄⁻)等。

[0145] B⁻为有机阴离子的情况,就结构并无特别的限定。其中,优选为具有阴离子性取代基的有机基团。

[0146] 阴离子性取代基可例如:-SO₂N⁻SO₂CH₃、-SO₂N⁻COCH₃、-SO₂N⁻SO₂CF₃、-SO₂N⁻COCF₃、-CF₂SO₂N⁻SO₂CH₃、-CF₂SO₂N⁻COCH₃、-CF₂SO₂N⁻SO₂CF₃、-CF₂SO₂N⁻COCF₃等酰亚胺酸基;-SO₃⁻、-CF₂SO₃⁻、-COO⁻、-CF₂COO⁻等取代基。

[0147] 其中,就从原材料取得容易度、制造成本、以及利用高酸性度使阳离子稳定化而维持发色状态的效果较高的观点,优选为酰亚胺酸基、-SO₃⁻、-CF₂SO₃⁻,更优选为-SO₃⁻(磺酸盐基)。

[0148] 阴离子性取代基所取代的有机基团并无特别的限定。该有机基团可例如：直链、分支、或环状饱和或不饱和烃基、单环或多环芳香族基、及这些所组合的基团，这些也可在碳链中含有O、S、N等异种原子，也可含有羰基、羧基、氧羰基、酰胺基，且氢原子被取代也可。有机基团所可具有的取代基可为例如卤原子等。

[0149] 上述阴离子性取代基所取代的有机基团可为例如：环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、降冰片烷、双环[2,2,2]己烷、双环[3,2,3]辛烷、金刚烷等烃；苯、萘、蒽、菲、芘、三亚苯、芴、呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、吡啶、嘌呤、嘧啶、喹啉、异喹啉、咕吨、呔唑等芳香族化合物，也可更进一步具有卤原子、烷基等取代基。

[0150] 阴离子性取代基所取代的有机基团，就从阴离子性取代基导入较为容易的观点，优选为单环或多环芳香族烃基、及由这些组合的基团。

[0151] 在不会因阴离子而出现颜色变化的目的下，最好使用在400nm以下波长区域具有最大吸收的有机基团。在400nm以下波长区域具有最大吸收的有机基团可例如：由萘、四氢化萘、茚、芴、蒽、菲等稠合多环式碳环构成的有机基团；由联苯、联三苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芘等链状多环式烃构成的有机基团；由呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、咪唑、吡唑等五元杂环构成的有机基团；由吡喃、吡喃酮、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪等六元杂环构成的芳香族化合物；由苯并呋喃、硫茚、吡啶、呔唑、香豆素、苯并-吡喃酮、喹啉、异喹啉、吡啶、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉等稠合多环式杂环构成的有机基团等。

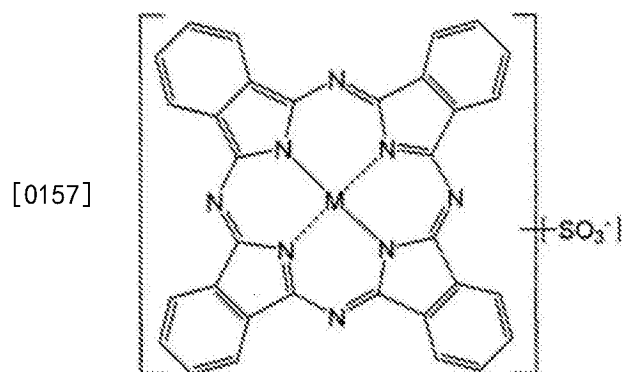
[0152] 再者，阴离子性取代基所取代的有机基团也可使用由属于有机化合物或有机金属化合物的偶氮染料、蒽醌染料、三苯甲烷染料、咕吨染料、酞菁染料、及靛蓝染料所衍生的骨架。或者，也可使用现有公知的酸性染料、直接染料、酸性媒染染料。

[0153] 当使用由染料衍生的骨架、或酸性染料、直接染料、酸性媒染染料等的情况，所获得色材的色调会变化，便可将上述通式(1)所示的色材的色调调整为所需状态。

[0154] 具有由染料所衍生骨架的阴离子中，就从提升耐热性的观点，优选为下述通式(V11)所示阴离子。

[0155] 当上述色材的阴离子部使用通式(V11)所示阴离子的情况，通过与上述阳离子部的组合，便可将色材调整为所需颜色。

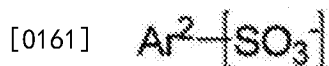
[0156] 通式(V11)



[0158] (通式(V11)中，M表示2个氢原子、或Cu、Mg、Al、Ni、Co、Fe、或Zn。磺酸盐基(-SO₃⁻基)也可取代为芳香环。)

[0159] 再者，本形态的色材就从提升耐热性的观点，最好上述有机阴离子为下述通式(V111)所示阴离子。

[0160] 通式(V111)



[0162] (通式(V111)中, Ar^2 为可具有取代基的1价芳香族基。)

[0163] 当上述色材的阴离子部使用上述通式(V111)所示阴离子的情况,因为阴离子为无色或淡黄色,因而生成的色材具有较容易保持通式(1)所示阳离子具有的固有颜色的特征。

[0164] Ar^2 的芳香族基并无特别的限定。芳香族基除由碳环构成的芳香族烃基之外,也可作为杂环。芳香族烃基除苯环之外,也可例如:萘环、四氢化萘环、茚环、茈环、蒽环、菲环等稠合多环芳香族烃基;联苯、联三苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芪等链状多环式烃基。该链状多环式烃基中,也可例如二苯醚等在链状骨架中具有O、S等杂原子。另一方面,杂环可为例如:呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、咪唑、吡唑等五元杂环;吡喃、吡喃酮、吡啶、吡喃酮、哒嗪、嘧啶、吡嗪等六元杂环;苯并呋喃、硫茚、吲哚、咔唑、香豆素、苯并-吡喃酮、喹啉、异喹啉、吡啶、酞嗪、喹唑啉、喹喔啉等稠合多环式杂环。这些芳香族基也可具有取代基。

[0165] 芳香族基所具有的取代基可为例如碳数1~5的烷基、卤原子等。

[0166] Ar^2 优选为碳数6~20的芳香族基、更优选为由碳数10~14的稠合多环式碳环构成的芳香族基。其中,就从结构单纯、原料廉价的观点,更优选为亚苯基、亚萘基。

[0167] 上述色材中,多个阴离子(B^-)可以相同也可以不同,也可组合使用有机阴离子与无机阴离子。

[0168] 上述色材的平均粒径在能形成蓝色着色层的前提下,其余并无特别的限定,优选为10nm~300nm范围内、更优选为20nm~200nm范围内、特别优选为30nm~100nm范围内。

[0169] 理由在于若上述色材的平均粒径偏小,则变为较容易凝聚,导致会有较难均匀分散于蓝色着色层中的可能性。另外,理由在于若色材的平均粒径过大,则会有较难形成具有所需亮度蓝色着色层的可能性。

[0170] 上述色材的平均粒径分散于至少含有溶剂的分散介质中的色材粒子分散粒径,利用激光光散射粒度分布仪测定。利用激光光散射粒度分布仪进行的粒径测定,制备经分散上述色材的蓝色分散液,再将蓝色分散液适当稀释(例如1000倍等)为激光光散射粒度分布仪可测定的浓度,便可使用激光光散射粒度分布仪(例如高浓度粒径分析仪FPAR-1000),依照动态光散射法于23℃下进行测定。此处的“平均分散粒径”是指体积平均粒径。蓝色分散液例如通过相对于色材5重量份,使用聚磺酸型高分子分散剂3重量份、醋酸-3-甲氧基丁酯80重量份便可制备。

[0171] 蓝色着色层中的上述色材含量,可配合本形态液晶显示装置的用途等再行适当选择,并无特别的限定,优选为5质量%~50质量%范围内,尤其更优选为10质量%~40质量%范围内、特别优选为15质量%~35质量%范围内。

[0172] 理由在于若上述色材的含量偏少,便会有液晶显示装置的显示品质降低的可能性,相反,若上述色材的含量偏多,则会有较难形成蓝色着色层本身的可能性。

[0173] 相关上述色材的形成方法,可采用日本专利第5223980号公报、及日本专利第5403175号公报所记载的阳离子部的氯化物形成方法。

[0174] (ii)其他材料

[0175] (粘合剂树脂)

[0176] 本形态所使用的蓝色着色层通常含有粘合剂树脂。

[0177] 本形态所使用的粘合剂树脂可设为与一般彩色滤光片的着色层所使用者相同,例如固化性树脂、感光性树脂等。粘合剂树脂可适当使用日本专利第5223980号公报、及日本专利第5403175号公报所记载的着色层树脂组合物中,经使其所使用感光性粘合剂成分、固化性粘合剂成分固化者。

[0178] (其他成分)

[0179] 本形态的蓝色着色层通常含有上述色材、与粘合剂树脂,视需要也可适当选择含有其他成分。

[0180] 此种成分可为例如抗氧化剂。通过添加上述抗氧化剂,便可使蓝色着色层的耐热性、耐光性更良好。抗氧化剂可例如:具有游离基捕捉功能的一级抗氧化剂(primary antioxidant)、具有过氧化物分解功能的助抗氧化剂(secondary antioxidant)等,可仅使用其中一者,也可二者均使用。

[0181] 一级抗氧化剂可为例如:2,6-二叔丁基酚(分子量206)、2,6-二叔丁基对甲酚(分子量220)(商品名:YOSHINOX BHT(API Corporation公司制))、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基酚)(分子量383)(商品名:YOSHINOX BB(API Corporation公司制))、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)(分子量341)(商品名:YOSHINOX 2246G(API Corporation公司制))、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚)(分子量369)(商品名:YOSHINOX 425(API Corporation公司制))、2,6-二叔丁基-4-乙基酚(分子量234)(商品名:YOSHINOX 250(API Corporation公司制))、1,1,3-三(2-甲基-4-羟-5-叔丁基苯基)丁烷(分子量545)(商品名:YOSHINOX 930(API Corporation公司制))、正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯(分子量531)(商品名:TOMINOX SS(API Corporation公司制)、商品名:1RGANOX 1076(日本汽巴股份有限公司制))、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]甲烷(分子量1178)(商品名:TOMINOX TT(API Corporation公司制)、商品名:1RGANOX 1010(日本汽巴股份有限公司制))、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟-5-甲基苯基)丙酸酯](分子量587)(商品名:TOMINOX 917(API Corporation公司制)、商品名:1RGANOX 245(日本汽巴股份有限公司制))、异三聚氰酸三(3,5-二叔丁基-4-羟苄酯)(分子量784)(商品名:YOSHINOX 314(API Corporation公司制)、商品名:1RGANOX 3114(日本汽巴股份有限公司制))、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四螺[5,5]-十一烷(分子量741)(商品名:Sumilizer GA-80(住友化学制))、2,2-硫-二仲乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯](分子量643)(商品名:1RGANOX 1035(日本汽巴股份有限公司制))、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟-氢桂皮酰胺)(分子量637)(商品名:1RGANOX 1098(日本汽巴股份有限公司制))、异辛基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯(分子量391)(商品名:1RGANOX 1135(日本汽巴股份有限公司制))、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)苯(分子量775)(商品名:1RGANOX 1330(日本汽巴股份有限公司制))、2,4-双(十二烷硫基甲基)-6-甲基酚(分子量537)(商品名:1RGANOX 1726(日本汽巴股份有限公司制))、双(3,5-二叔丁基-4-羟苄基膦酸乙基)钙与聚乙烯蜡的混合物(分子量695)(商品名:1RGANOX 1425(日本汽巴股份有限公司制))、2,4-双[(辛硫基)甲基]邻甲酚(分子量425)(商品名:1RGANOX 1520(日本汽巴股份有限公司制))、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯](分子量639)(商品名:1RGANOX 259(日本汽巴股份有限公司制))、

2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪(分子量589)(商品名:IRGANOX 565(日本汽巴股份有限公司制))、磷酸二乙基((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)甲酯)(分子量356)(商品名:IRGAMOD 295(日本汽巴股份有限公司制))等。

[0182] 助抗氧化剂可为例如:6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂环庚烷(分子量661)(商品名:Sumikizer GP(住友化学制))、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)(分子量647)(商品名:IRGAFOS 168(日本汽巴股份有限公司制))、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂环庚烷-6-基]氧基]-N,N-双[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂环庚烷-6-基]氧基]-乙基]乙胺(分子量1465)(商品名:IRGAFOS 12(日本汽巴股份有限公司制))、磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯(分子量514)(商品名:IRGAFOS 38(日本汽巴股份有限公司制))、硫代二丙酸二月桂酯(分子量515)(商品名:DLTP“YOSHITOMI”(API Corporation公司制)、商品名:IRGANOX PS 800FD(日本汽巴股份有限公司制))、硫代二丙酸二硬脂酯(分子量683)(商品名:DSTP“YOSHITOMI”(API Corporation公司制)、商品名:IRGANOX PS 802FD(日本汽巴股份有限公司制))、硫代二丙酸二肉豆蔻酯(分子量571)(商品名:DMTP“YOSHITOMI”(API Corporation公司制)、商品名:Sumilizer TPM(住友化学制))、硫代二丙酸二(十三烷基酯)(分子量543)(商品名:DTTP(API Corporation公司制)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)(分子量1162)(商品名:Sumilizer TP-D(住友化学制))等。

[0183] 蓝色着色层中的抗氧化剂含量,可配合抗氧化剂的种类等再行适当选择,并无特别的限定,例如0.001质量%~5质量%范围内,尤其优选为0.01质量%~1质量%范围内、更优选为0.05质量%~0.5质量%范围内。

[0184] (iii)其他

[0185] 相关蓝色着色层的厚度、排列及形成方法,因为在后述“(c)多个着色层”项中有说明,故省略其说明。

[0186] (b)第2形态

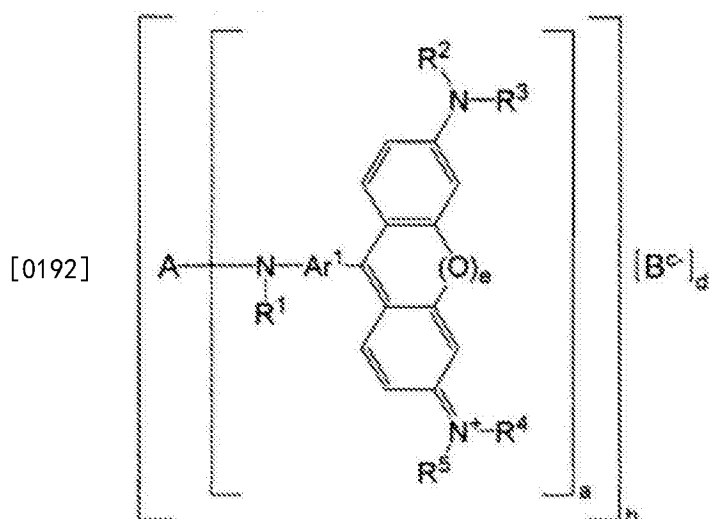
[0187] 第2形态的蓝色着色层为含有上述通式(111)所示的色材,且通常含有粘合剂树脂。

[0188] 第2形态的蓝色着色层除含有通式(111)所示的色材之外,其余均与第1形态的蓝色着色层具有同样构成。

[0189] 以下,针对本形态所使用色材进行说明。

[0190] 本形态所使用色材为下述通式(111)所示化合物:

[0191] 通式(111)



[0193] (通式(111)中,A表示与N直接键合的碳原子不具有 π 键的a价有机基团,该有机基团表示至少与N直接键合的末端具有饱和脂肪族烃基的脂肪族烃基、或具有该脂肪族烃基的芳香族基,碳链中可含有O、S、N。 B^c 表示c价阴离子。 $R^1 \sim R^5$ 各自独立地表示氢原子、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基, R^2 与 R^3 、 R^4 与 R^5 也可键合形成环结构。 Ar^1 表示可具有取代基的2价芳香族基。多个 $R^1 \sim R^5$ 及 Ar^1 分别可以相同也可以不同。

[0194] a表示2~4的整数,c表示2以上的整数,b及d表示1以上的整数。e为0或1,当e为0时则不存在键合。多个e可以相同也可以不同。)

[0195] 通过使用通式(111)所示的色材,便可使彩色滤光片的着色层成为高对比、且耐溶剂性及电气可靠度均优异。

[0196] 现有一般染料较容易溶解于溶剂中。降低溶解性的手段可采取形成造盐化合物的手法。例如将三芳基甲烷染料施行造盐的手法,有如使用共轭阴离子的2价阴离子的手法(例如专利文献3)。根据此种手法,如图3所示,因为2价共轭阴离子202可形成2个染料阳离子205与离子键204,因而相较于仅有染料的情况下,会降低对溶剂的溶解性。然而,即便使用依此种手法所获得造盐化合物的着色层,会因取向膜形成等时所使用的溶剂,导致染料溶解,造成电气可靠度也降低。另外,因离子性杂质混入于液晶单元中,也会成为引发烙印等问题的要因。

[0197] 本形态所使用的上述通式(111)所示的色材,如图2所示,具有:2价以上的共轭阴离子202,以及阳离子性发色部位经由由A所形成连结203而键合2个以上的2价以上共轭阳离子201。例如阴离子与阳离子均为2价离子的情况,色材凝聚体中的阴离子与阳离子并非仅利用1分子对1分子进行离子键合,而是如图2所示,推定形成多个分子经由连续离子键缔合的分子缔合体210。因为该分子缔合体210在色材凝聚体中会如1个分子般的舞动,因而相较于现有造盐化合物的分子量之下,表观分子量特别增大。另外,通过分子缔合体210的形成,固体状态时的凝聚力更高,因热造成的运动会降低,且电气性也稳定,因而推定能抑制离子对的解离、与阳离子部分解。结果提升通式(111)所示的色材的耐溶剂性,推定提升使用该色材的着色层的耐溶剂性及电气可靠度。另外,由多个分子经由离子键缔合的分子缔合体所构成微粒子,因为离子对的运动性降低,因而可抑制因微粒子间的再凝聚而造成对比降低。

[0198] 另外,上述通式(111)所示的色材因为直接键合于阳离子性发色部位的连结基A的

烃并不具有 π 键,因而阳离子性发色部位所具有色调与透射率等色彩特性,在连结基A导入前后几乎没有变化。

[0199] 再者,电气可靠度利用制作如图1所示液晶单元部10时的电压保持率便可评价,若电气可靠度较高便表示该电压保持率越高。当电气可靠度偏低的情况,不会对液晶层施加既定电压,导致发生液晶单元的对比降低等问题。

[0200] 以下,针对上述色材的阴离子部及阳离子部进行说明。

[0201] (i)阳离子部

[0202] 相关阳离子部,因为与上述通式(1)所说明内容同样,故省略其说明。另外,通式(111)中的e相当于通式(1)的b。

[0203] (ii)阴离子部

[0204] 阴离子部为具有($B^{\ominus}$)所示结构的2价阴离子。 $B^{\ominus}$ 在属于2价阴离子的前提下,其余并无特别的限定,可为有机阴离子、也可无机阴离子。此处所谓“有机阴离子”表示至少含有1个碳原子的阴离子。另外,所谓“无机阴离子”表示未含有碳原子的阴离子。

[0205] $B^{\ominus}$ 为有机阴离子的情况下,就结构并无特别的限定。其中,优选为具有阴离子性取代基的有机基团。

[0206] 阴离子性取代基可例如: $-\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}^-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}^-\text{COCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-\text{COCF}_3$ 等酰亚胺酸基; $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{CF}_2\text{COO}^-$ 等取代基。

[0207] 其中,就从阳离子稳定化、色材的发色稳定的观点,优选为使用2个以上1价阴离子性取代基。另外,就从原材料取得容易度、制造成本、以及利用高酸性度使阳离子稳定化而维持发色状态的效果较高的观点,优选为酰亚胺酸基、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$,更优选为 $-\text{SO}_3^-$ (磺酸盐基)。

[0208] 当多个取代阴离子性取代基的情况,可使用相同取代基、也可使用不同取代基。

[0209] 阴离子性取代基所取代的有机基团并无特别的限定。该有机基团可例如:直链、分支、或环状饱和或不饱和烃基、单环或多环芳香族基、及这些所组合的基团,这些也可在碳链中含有O、S、N等异种原子,也可含有羰基、羧基、氧羰基、酰胺基,且氢原子也可被取代。有机基团也可具有的取代基可为例如卤原子等。

[0210] 上述阴离子性取代基所取代的有机基团可为例如:环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、降冰片烷、双环[2,2,2]己烷、双环[3,2,3]辛烷、金刚烷等烃;苯、萘、蒽、菲、芘、三亚苯、茚、呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、吡啶、嘌呤、喹啉、异喹啉、咕吨、呔唑等芳香族化合物,也可更进一步具有卤原子、烷基等取代基。

[0211] 阴离子性取代基所取代的有机基团,就从阴离子性取代基导入较为容易的观点,优选为单环或多环芳香族烃基、及由这些组合的基团。

[0212] 在不会因阴离子而出现颜色变化的目的下,最好使用在400nm以下波长区域具有最大吸收的有机基团。在400nm以下波长区域具有最大吸收的有机基团可例如:由萘、四氢化萘、茚、茚、蒽、菲等稠合多环式碳环构成的有机基团;由联苯、联三苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芘等链状多环式烃构成的有机基团;由呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、咪唑、吡唑等五元杂环构成的有机基团;由吡喃、吡喃酮、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪等六元杂环构成的芳香族化合物;由苯并呋喃、硫茚、吡啶、呔唑、香豆素、苯并-吡喃酮、喹啉、异喹啉、吡啶、酞嗪、噻唑

啉、喹啉等稠合多环式杂环构成的有机基团等。

[0213] 再者,阴离子性取代基所取代的有机基团也可使用由属于有机化合物或有机金属化合物的偶氮染料、蒽醌染料、三苯甲烷染料、咕吨染料、酞菁染料、及靛蓝染料所衍生的骨架。或者,也可使用现有公知的酸性染料、直接染料、酸性媒染染料。

[0214] 当使用由染料衍生的骨架、或酸性染料、直接染料、酸性媒染染料等的情况,所获得色材的色调会变化,便可将上述通式(111)所示的色材的色调调整为所需状态。

[0215] 酸性染料可例如:C.1.酸性黄1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、38、40、42、54、65、72、73、76、79、98、99、111、112、113、114、116、119、123、128、134、135、138、139、140、144、150、155、157、160、161、163、168、169、172、177、178、179、184、190、193、196、197、199、202、203、204、205、207、212、214、220、221、228、230、232、235、238、240、242、243、251;C.1.酸性红1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、66、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、182、183、198、206、211、215、216、217、227、228、249、252、257、258、260、261、266、268、270、274、277、280、281、195、308、312、315、316、339、341、345、346、349、382、383、394、401、412、417、418、422、426;C.1.酸性橙6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、62、63、64、74、75、94、95、107、108、169、173;C.1.酸性蓝1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、42、45、51、62、70、74、80、83、86、87、90、92、96、103、112、113、120、129、138、147、150、158、171、182、192、210、242、243、256、259、267、278、280、285、290、296、315、324;1、335、340;C.1.酸性紫6B、7、9、17、19;C.1.酸性绿1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106、109等。

[0216] 直接染料可例如:C.1.直接黄2、33、34、35、38、39、43、47、50、54、58、68、69、70、71、86、93、94、95、98、102、108、109、129、136、138、141;C.1.直接红79、82、83、84、91、92、96、97、98、99、105、106、107、172、173、176、177、179、181、182、184、204、207、211、213、218、220、221、222、232、233、234、241、243、246、250;C.1.直接橙3、4、39、41、46、50、52、56、57、61、64、65、68、70、96、97、106、107;C.1.直接蓝57、77、80、81、84、85、86、90、93、94、95、97、98、99、100、101、106、107、108、109、113、114、115、117、119、137、149、150、153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、166、167、170、171、172、173、188、189、190、192、193、194、196、198、199、200、207、209、210、212、213、214、222、228、229、237、238、242、243、244、245、247、248、250、251、252、256、257、259、260、268、274、275、293;C.1.直接紫47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、82、84、89、90、93、95、96、103、104;C.1.直接绿25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、68、69、72、77、79、82等。

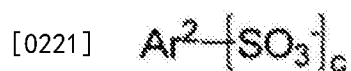
[0217] 酸性媒染染料可例如:C.1.媒染黄5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62、65;C.1.媒染红1、2、3、4、9、11、12、14、17、18、19、22、23、24、25、26、30、32、33、36、37、38、39、41、43、45、46、48、53、56、63、71、74、85、86、88、90、94、95;C.1.媒染橙3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、28、29、32、34、35、36、37、42、43、47、48;C.1.媒染蓝1、2、3、7、8、9、12、13、15、16、19、20、21、22、23、24、26、30、31、32、39、40、41、43、44、48、49、53、61、74、77、83、84;C.1.媒染紫1、2、4、5、7、14、22、24、30、31、32、37、40、41、44、45、47、48、53、58;C.1.媒染绿1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、35、41、43、53等。

[0218] 上述染料中,当染料本身为2价以上阴离子的情况下,可将该染料直接使用为本形态色材的阴离子部。当染料本身非为2价以上阴离子的情况下,便依成为2价以上阴离子的

方式,适当导入阴离子性取代基。

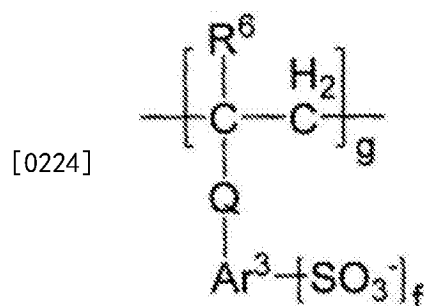
[0219] 上述有机阴离子就从提升耐溶剂性及电气可靠度的观点,优选为从下述通式(1X)、下述通式(X)、及下述通式(X1)所示阴离子所构成的组中选择1种以上。

[0220] 通式(1X)



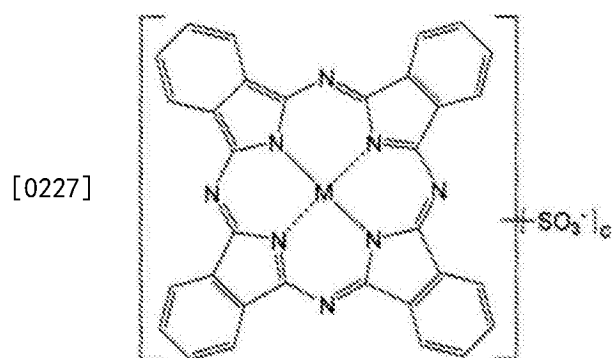
[0222] (通式(1X)中,Ar²为可具有取代基的c价芳香族基。c表示2以上的整数。)

[0223] 通式(X)



[0225] (通式(X)中,R⁶为氢原子、或甲基;Ar³为可具有取代基的芳香族基。Q表示直接键合或2价连结基。f表示1以上的整数,g表示2以上的整数。)

[0226] 通式(X1)



[0228] (通式(X1)中,M表示2个氢原子、或Cu、Mg、Al、Ni、Co、Fe、或Zn。磺酸盐基(-SO₃⁻基)取代芳香环,c表示2~4的整数。)

[0229] 当色材的阴离子部使用上述通式(1X)所示阴离子的情况下,因为阴离子为无色或淡黄色,因而生成的色材具有较容易保持通式(111)所示阳离子具有的固有颜色的特征。

[0230] 当色材的阴离子部使用上述通式(X)的阴离子时,因为阴离子价数变多,因而获得更多与通式(111)所示阳离子相互作用。结果具有凝聚性高、提高对溶剂不溶性的特征。

[0231] 当色材的阴离子部使用上述通式(X1)所示阴离子的情况下,通过与上述阳离子部的组合,便可将色材调整为所需颜色。

[0232] Ar²及Ar³的芳香族基并无特别的限定。芳香族基除由碳环构成的芳香族烃基之外,也可作为杂环。芳香族烃基除苯环之外,也可例如:萘环、四氢化萘环、茚环、茚环、蒽环、菲环等稠合多环芳香族烃基;联苯、联三苯、二苯甲烷、三苯甲烷、芪等链状多环式烃基。该链状多环式烃基中,也可例如二苯醚等在链状骨架中具有O、S等杂原子。另一方面,杂环可为例如:呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑、吡唑等五元杂环;吡喃、吡喃酮、吡啶、吡喃酮、哒嗪、嘧啶、吡嗪等六元杂环;苯并呋喃、硫茚、喹啉、呔啉、香豆素、苯并-吡喃酮、喹啉、异喹

啉、吡啶、酞嗪、喹啉、喹喔啉等稠合多环式杂环。这些芳香族基也可具有取代基。

[0233] 芳香族基所具有的取代基可为例如碳数1~5的烷基、卤原子等。

[0234] Ar^2 及 Ar^3 优选为碳数6~20的芳香族基、更优选为由碳数10~14的稠合多环式碳环构成的芳香族基。其中,就从结构单纯、原料廉价的观点,更优选为亚苯基、亚萘基。

[0235] 通式(X)中,Q表示直接键合、或2价连结基。2价连结基可例如:碳数1~10的亚烷基、亚芳基、-CONH-基、-COO-基、碳数1~10的醚基(-R'-OR''-;R'及R''为各自独立的亚烷基)、及这些的组合等。其中,Q优选为直接键合、或-COO-基。

[0236] 通式(X)中,在f为1以上的整数的前提下,其余并无特别的限定。就从原料取得容易度的观点,优选为f为1。

[0237] 再者,g为2以上的整数。其中,就从耐热性的观点,优选为g为50以上、更优选为80以上。另一方面,就从溶解性的观点,优选为g为3000以下、更优选为2000以下。通式(X)的重均分子量优选为10000~100000。此处,所谓“重均分子量”是指利用GPC(凝胶渗透色层分析仪)测定,依标准聚苯乙烯换算求得者。测定使用TOSOH(株)制HLC-8120GPC,溶出溶剂使用经添加0.01摩尔/升溴化锂的N-甲基吡咯啉酮,且校正曲线用聚苯乙烯标样使用 M_w 377400、210500、96000、50400、206500、10850、5460、2930、1300、580(以上均为Polymer Laboratories公司制Easi PS-2系列)、及 M_w 1090000(TOSOH(株)制),测定管柱使用TSK-GEL ALPHA-M $\times$ 2支(TOSOH(株)制)实施。

[0238] 通式(X)中,多个构成单位可为全部相同、也可含有2种以上。另外,通式(X)中,多个f的总和相当于通式(111)的c。

[0239] 另一方面,当 $B^{\ominus}$ 为无机阴离子的情况下,在属于无机氧酸及其脱水缩合物的前提下,就结构与组成并无特别的限定。无机阴离子可例如:2价以上氧酸的阴离子(磷酸根离子、硫酸根离子、铬酸根离子、钨酸根离子(WO_4^{2-})、钼酸根离子(MoO_4^{2-})等)、由多个氧酸缩合的多金属氧酸盐离子等无机阴离子、及其混合物。

[0240] 上述多金属氧酸盐可为同素多金属氧酸盐离子(iso-polyoxometalate ion)(M_mO_n) $^{\ominus}$ 、也可为杂多金属氧酸盐离子(hetero-polyoxometalate ion)($X_1M_mO_n$) $^{\ominus}$ 。上述离子式中,M表示多原子(poly-atom),X表示杂原子,m表示多原子的组成比,n表示氧原子的组成比。多原子M可例如:Mo、W、V、Ti、Nb等。另外,杂原子X可例如:Si、P、As、S、Fe、Co等。

[0241] 其中,就从耐热性的观点,优选为含有钼(Mo)及钨(W)中的至少任一者的无机酸的阴离子。

[0242] 再者,本形态中,优选为含有钼(Mo)及钨(W)中的任一者的多金属氧酸盐阴离子,更优选形态可例如2个实施方式。

[0243] 第1实施方式的色材的阴离子部为($B^{\ominus}$)含有钼及钨,且钼与钨的摩尔比为0.4:99.6~15:85所示c价多金属氧酸盐阴离子。另外,第2实施方式的色材的阴离子部($B^{\ominus}$)为至少含有钨,且钼相对于钨的摩尔比为不足0.4/99.6的c价多金属氧酸盐阴离子。

[0244] 另外,本形态所谓“钼与钨的摩尔比”是指通式(111)所示的色材全体中的钼原子与钨原子的摩尔比,所谓“钼相对于钨的摩尔比”是指通式(111)所示的色材全体中,钼原子相对于钨原子的摩尔比值。

[0245] 通过上述特定组合而发挥如上述效果的作用虽尚未明朗,但可推定如下述。

[0246] 已知一般阳离子性色材会因光而氧化并退色。另一方面,已知含有钨、钼的多金属

氧酸盐具有光还原性,该光还原反应可逆。通过将此种多金属氧酸盐使用为阴离子,会抑制因光造成的阳离子氧化反应,推定能提升耐光性。此种机制虽尚未明朗,但可推定通过依特定比例含有不同电子状态的含钨多金属氧酸盐阴离子、与含钼多金属氧酸盐阴离子,便可使抑制上述氧化反应的能力优异。

[0247] 上述第1实施方式的色材,共轭阴离子使用含有钼与钨,且钼与钨的摩尔比为0.4:99.6~15:85所示2价以上多金属氧酸盐阴离子。通过少量混合含钼多金属氧酸盐阴离子,相较于仅使用含钨多金属氧酸盐阴离子的情况下,可提升耐光性,且耐热性也获提升。若阳离子与含钨多金属氧酸盐阴离子形成离子对,推定特别能提升耐热性。然而,因为含钨多金属氧酸盐离子的离子径较大,因而推定在与阳离子间会产生间隙。另一方面,推定含钼多金属氧酸盐阴离子的离子径,较小于含钨多金属氧酸盐阴离子。本形态所使用的色材,通过更进一步少量含有离子径较小的含钼多金属氧酸盐阴离子,推定在阳离子与含钨多金属氧酸盐阴离子形成离子对时所产生的间隙中,会有含钼多金属氧酸盐阴离子进入。由此,推定会提升色材的耐热性及耐光性。另外,当使用钼与钨双方均含有的杂多金属氧酸盐时,推定该杂多金属氧酸盐本身具有离子径分布,离子径较小的杂多金属氧酸盐会进入与阳离子间的间隙中,推定便提升色材的耐热性及耐光性。

[0248] 另一方面,第2实施方式色材的共轭阴离子使用至少含有钨,且钼相对于上述钨的摩尔比不足0.4/99.6的2价以上多金属氧酸盐阴离子。如上所述,若阳离子与含钨多金属氧酸盐阴离子形成离子对,特别会提升耐热性,具有与上述第1实施方式色材同等的耐热性。彩色滤光片用途特别要求高亮度着色层。就从此种观点,相关色材的耐热性进行更详细检讨。结果得知若钼相对于上述钨的摩尔比不足0.4/99.6,则当多金属氧酸盐阴离子中的钼含有比例较低范围、或多金属氧酸盐阴离子中未含钼而仅含钨的情况,相较于上述第1实施方式的色材,虽曝光后的亮度属较高亮度,且经高温加热后的着色层亮度降低,但仍较上述第1实施方式的色材获更进一步抑制。发挥此种效果的作用尚未明朗,但使用此种第2实施方式色材形成的着色层可达成更高亮度化。

[0249] 这些结果推定通式(111)所示的色材的耐热性及耐光性特优,能在达成与染料同样高亮度化状态下,获得可形成耐热性与耐光性均优异蓝色着色层的色材。

[0250] 上述多金属氧酸盐阴离子可为同素多金属氧酸盐离子(M_mO_n)^{c-}、也可为杂多金属氧酸盐离子($X_1M_mO_n$)^{c-}。上述离子式中,M表示多原子,X表示杂原子,m表示多原子的组成比,n表示氧原子的组成比。多原子M必需含有Mo(钼)或W(钨)中的任一者。多原子M也可含有2种以上。多原子M优选为Mo及W中的至少任一者。杂原子X可为例如:Si、P、As、S、Fe、Co等。另外,也可其中一部分含有Na⁺、H⁺等共轭阳离子。

[0251] 含有钼及钨中的至少其中一者的多金属氧酸盐阴离子具体例,可为例如:Keggin式磷钨酸根离子 α -[PW₁₂O₄₀]³⁻、Dawson式磷钨酸根离子 α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻、 β -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻、Keggin式硅钨酸根离子 α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻、 β -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻、 γ -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻,其他例还可例如:[P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻、[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻、[H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻、[NaP₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻、 α -[SiW₉O₃₄]¹⁰⁻、 γ -[SiW₁₀O₃₆]⁸⁻、 α -[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻、 β -[SiW₁₁O₃₉]⁸⁻、[W₆O₁₉]²⁻、[W₁₀O₃₂]⁴⁻、WO₄²⁻、 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻、 α -[PM₁₁MoO₄₀]³⁻、 α -[PW₉Mo₃O₄₀]³⁻、 α -[PW₃Mo₉O₄₀]³⁻、 α -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻、 α -[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻、[Mo₂O₇]²⁻、[Mo₆O₁₉]²⁻、[Mo₈O₂₆]⁴⁻等。

[0252] 含有钼及钨中至少其中一者的无机酸的阴离子,就从耐热性及耐光性的观点,以

及原料取得容易度的观点,上述之中优选为杂多金属氧酸盐、更优选为含P(磷)的杂多金属氧酸盐。

[0253] 第1实施方式色材的多金属氧酸盐阴离子可单独仅含有1种、或组合使用2种以上的上述阴离子,当组合使用2种以上时,只要多金属氧酸盐阴离子全体中的钼与钨的摩尔比为0.4:99.6~15:85便可。其中,就从耐热性及耐光性优异的观点,钼与钨的摩尔比优选为0.8:99.2~13:87、更优选为1.0:99.0~10:90。

[0254] 再者,第2实施方式色材的多金属氧酸盐阴离子,上述阴离子可单独使用1种、或组合使用2种以上,当组合2种以上的情况,只要多金属氧酸盐阴离子全体中的钼相对于钨的摩尔比不足0.4/99.6便可。其中,就从加热时不易出现亮度降低的观点,钼相对于钨的摩尔比优选为0.3/99.7以下。该范围涵盖多原子未含钼而仅含钨的情况,即多金属氧酸盐阴离子中的钼与钨的摩尔比为0:100的情况。

[0255] 上述通式(111)的a为构成阳离子的发色性阳离子部位数,a为2~4的整数。即,本形态所使用色材的阳离子的价数达2以上,且阴离子的价数也达2以上,因而形成上述分子缔合体,提升耐热性与耐光性。另一方面,a优选为4以下,就从制造容易性的观点,更优选为3以下。

[0256] 上述通式(111)的b表示分子缔合体中的阳离子分子数,d表示分子缔合体中的阴离子分子数,b及d表示1以上的整数。对于本形态的色材而言,就结晶或凝聚体并不仅局限于b及d分别为1的情况,也可设为分别为2、3、4...、与2以上的任意自然数。本形态色材就从耐热性及耐光性的观点,优选为至少其中一部分形成 $b \geq 2$ 的分子缔合体。另外,本形态色材就从耐热性及耐光性的观点,优选为至少其中一部分形成 $d \geq 2$ 的分子缔合体。

[0257] b达2以上的情况,分子缔合体中的多个阳离子可单独1种、也可组合2种以上。另外,d达2以上的情况,分子缔合体中的多个阴离子可单独1种、也可组合2种以上,也可组合使用有机阴离子与无机阴离子。

[0258] 相关色材的平均粒径、及蓝色着色层中的色材含量,因为可设为与上述第1形态蓝色着色层项所说明内容同样,故省略其说明。

[0259] 相关色材的形成方法,可采用日本专利第5223980号公报及日本专利第5403175号公报所记载的方法。

[0260] (B)其他颜色的着色层

[0261] 本发明所使用的多个着色层,通常除上述蓝色着色层之外,还设有红色着色层、绿色着色层。另外,也可设有上述3色以外的着色层。

[0262] 红色着色层及绿色着色层通常含有色材与粘合剂树脂。

[0263] 红色着色层所使用的色材可例如:花系颜料、色淀颜料、偶氮系颜料、喹吖酮系颜料、蒽醌系颜料、蒽系颜料、异吲哚啉系颜料等。这些颜料可单独使用、也可混合使用2种以上。

[0264] 本发明中,红色色材优选为可使用例如:PR149、PR177、PR179、PR202、PR207、PR209、PR214、PR242、PR254、PR255、PR264、颜料橙38等。

[0265] 再者,绿色着色层所使用的色材可例如:卤多取代酞菁系颜料或卤多取代酞菁铜系颜料等酞菁系颜料;三苯甲烷系碱性染料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料等。这些颜料或染料可单独使用、也可混合使用2种以上。

[0266] 本发明中,绿色色材可例如:PG1、PG7、PG36、PG58等。

[0267] 相关红色着色层及绿色着色层所使用粘合剂树脂、其他成分,因为与上述蓝色着色层所使用者同样,故省略其说明。

[0268] 再者,相关红色着色层及绿色着色层中的色材含量,因为与上述蓝色着色层所使用者同样,故省略其说明。

[0269] (C)其他

[0270] 本发明多个色的着色层的排列可设为与一般液晶显示装置所使用者同样,具体可为条纹型、马赛克型、三角型、4像素配置型等一般排列。另外,着色层的宽度、面积等可任意设定。

[0271] 着色层的厚度可设为与一般彩色滤光片所使用者同样,并无特别的限定,通常优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 范围内、更优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$ 范围内。

[0272] 着色层的形成方法可设为与一般彩色滤光片的形成方法所使用方法同样,并无特别的限定,可例如光刻法、喷墨法。

[0273] (2)透明基板

[0274] 本发明所使用透明基板支撑着上述多个色的着色层等。

[0275] 透明基板与透明性例如可见光区域的透射率优选为达80%以上、更优选为达90%以上。此处,透明基板的透射率可根据JIS K7361-1(塑胶透明材料的全光线透射率试验方法)测定。

[0276] 本发明彩色滤光片的透明基板在对可见光属于透明基板的前提下,其余并无特别的限定,可采用一般彩色滤光片所使用的透明基板。具体可例如:石英玻璃、无碱玻璃、合成石英板等无具挠性的透明刚性材料;或者透明树脂膜、光学用树脂板等具挠性的透明挠性材料。

[0277] 该透明基板的厚度并无特别的限定,配合本发明彩色滤光片的用途,可使用例如 $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 左右。

[0278] (3)其他构成

[0279] 另外,本发明的彩色滤光片除上述透明基板、及多个着色层之外,还可形成例如遮光部、保护层、透明电极层、以及取向膜、柱状间隔件等。相关这些构成,因为可设为与一般彩色滤光片所使用者同样,故省略其说明。

[0280] (4)彩色滤光片的形成方法

[0281] 本发明的彩色滤光片的形成方法,在能形成上述着色层的前提下,其余并无特别的限定,可设为与一般彩色滤光片的形成方法同样。

[0282] 2.对置基板

[0283] 相关本发明的对置基板可配合液晶单元的驱动方式再行适当选择一般者。对置基板通常在彩色滤光片相对向侧的表面上形成取向膜。另外,对置基板视需要也可例如在彩色滤光片相对向侧的表面上形成上述柱状间隔件。

[0284] 3.液晶层

[0285] 本发明液晶层所使用的液晶可配合液晶单元的驱动方式再行适当选择一般者。上述液晶可使用不同介电非等向性的各种液晶、及这些的混合物。

[0286] 液晶层的形成方法可使用一般液晶单元的制作方法所采用的方法,例如真空注入

方式、液晶滴加方式等。

[0287] 真空注入方式例如预先使用彩色滤光片及对置基板制作液晶单元,再通过加温液晶而形成等向性液体,利用毛细管效应,在液晶单元中依等向性液体状态注入液晶,利用接着剂封锁便可形成液晶层。然后,通过将液晶单元渐冷至常温,便可使封入的液晶取向。

[0288] 再者,液晶滴加方式例如在彩色滤光片周缘涂布密封剂,再将该彩色滤光片加热至液晶成为等向性相位的温度,使用点胶机等依等向性液体状态滴加液晶,再使彩色滤光片与对置基板于减压下重叠,通过经由密封剂接着,便可形成液晶层。然后,通过将液晶单元渐冷至常温,便可使封入的液晶取向。

[0289] 4.其他

[0290] 本发明液晶单元部在设有上述彩色滤光片、对置基板、及液晶层的前提下,其余并无特别的限定,也可适当追加选择必要的构成。上述液晶单元部通常在彩色滤光片与对置基板之间配置有密封液晶层的密封剂。相关密封剂可使用与一般液晶显示装置所使用者同样,故省略其说明。

[0291] 本发明液晶单元部的驱动方式可采用一般液晶显示装置所使用驱动方式。此种驱动方式可例如:TN方式、IPS方式、OCB方式、及MVA方式等。本发明可适当使用这些任一方式。

[0292] 相关液晶单元部的形成方法可设为与一般液晶显示装置的液晶单元形成方法同样。

[0293] 11.背光部

[0294] 本发明的背光部至少设有发光装置。

[0295] 1.发光装置

[0296] 本发明的发光装置设有:蓝色发光元件、红色荧光体、及绿色荧光体。

[0297] 本发明发光装置通常调整为在红色区域(波长600nm~680nm范围)、绿色区域(波长500nm~545nm范围)、蓝色区域(波长380nm~485nm范围)等各波长区域中,分别具有1以上尖峰波长的发光光谱状态。

[0298] 本发明的发光装置、以及蓝色发光元件、红色荧光体及绿色荧光体的发光光谱,可使用一般的分光光度计测定。

[0299] (1)红色荧光体

[0300] 本发明的红色荧光体为经表面处理的下述通式(11)所示的荧光体:

[0301] 通式(11)

[0302] $M^1_2[M^2_{1-x}Mn^{4+}_xF_6]$

[0303] (上述通式(11)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种; M^2 为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种; x 为 $0 < x < 0.2$ 。)

[0304] 上述红色荧光体具有经4价Mn活化的上述通式(11)所示化学组成,具有较荧光体内部区域4价锰离子浓度更低的4价锰离子浓度表面区域的红色荧光体。此种荧光体例如专利文献1所记载,通过将依现有方法所制成具有上述通式(11)所示化学组成的荧光体粒子表面,依某一定厚度施行利用其他材料被覆的表面处理便可形成。此种其他材料可使用与一般荧光体的被覆材料为同样者,具体可例如:氧化铝、二氧化硅等氧化物;高阻气性树脂、含有降低4价锰离子浓度的该荧光体化学组成构成元素的化合物。上述其他材料对使材料本身不会吸收光,最好对发光元件、荧光体的发光呈高透光性。被覆荧光体粒子表面的表面

处理方法,可例如:使萤光体粒子表面在反应溶液中进行反应至某一定深度,或者依照公知方法使萤光体粒子表面附着其他材料而实施。

[0305] 上述通式(11)中, M^1 为从 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及 NH_4^+ 所构成的组中选择的至少1种。另外, M^2 优选为从第4族元素及第14族元素所构成的组中选择的至少1种、更优选为Si、Ge、Sn、Ti及Zr中的至少1种。另外, x 为 $0 < x < 0.2$ 。

[0306] 再者,红色萤光体的活化剂浓度为在能发出所需红色光的前提下,其余并无特别的限定,优选为6摩尔%以下、更优选为1摩尔%~5摩尔%范围内、特别优选为2摩尔%~4摩尔%范围内。

[0307] 理由在于若红色萤光体的活化剂浓度过高,则会有红色萤光体的耐光性降低的可能性,反之若红色萤光体的活化剂浓度过低,则红色萤光体不易吸收激发光会有导致发光效率降低的可能性。

[0308] 所谓“红色萤光体的活化剂浓度”是指上述通式(11)所示的萤光体中的M摩尔比,使用高频感应耦合电浆原子发射光谱分析法(ICP发光分光分析法)、萤光X射线分析法便可测定。

[0309] 本发明中,除上述通式(11)所示的萤光体之外,也可使用公知经Mn活化的氟化镁锆酸盐萤光体、或CASN、SCASN系氮化物萤光体等。

[0310] 红色萤光体通常与后述绿色萤光体一起分散于树脂中并被配置于后述蓝色发光元件上。上述树脂可使用一般发光装置所使用者,具体可例如聚硅氧树脂等。

[0311] (2)绿色萤光体

[0312] 本发明的绿色萤光体可从一般白色LED光源所使用者之中适当选择使用,例如:Mn活化 γ -ALON萤光体、 $CaSc_2O_4:Ce$ 系萤光体、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 系萤光体、 $(Mg,Ca,Sr,Ba)Si_2O_2N_2:Eu$ 系萤光体、 $M_3Si_6O_{12}N_2:Eu$ (其中,M表示碱土金属元素)、例如 $(Ca,Sr,Ba,Zn)_8MgSi_4O_{16}(F,Cl,Br,I):Eu$ 之类的Eu活化卤硅酸盐萤光体、例如 $(Ba,Sr,Ca,Mg)_2SiO_4:Eu$ 系萤光体的类的Eu活化硅酸盐萤光体、例如 $(Si,Al)_6(O,N)_8:Eu$ 之类的Eu活化 β 硅铝氮氧化物萤光体、例如 $SrGa_2S_4:Eu$ 系萤光体的类的Eu活化硫镓酸盐萤光体、 $(Y,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 所示稀土类铝酸盐萤光体、 $La_3Si_6N_{11}:Ce$ 所示氮化硅镧系萤光体等。

[0313] 再者,上述绿色萤光体可使用1种、也可使用2种以上。

[0314] 另外,上述各组成式中,当依逗号(,)区隔表列多个元素的情况,表示也可依任意组合及组成含有表列元素中的1种或2种以上。

[0315] 本发明中,其中绿色萤光体优选为Eu活化 β 硅铝氮氧化物萤光体。理由在于可使绿色光良好发光,且经时劣化也较少。相关Eu活化 β 硅铝氮氧化物萤光体可使用公知物,最好使用例如国际公开第2007/066733号公报所记载者。

[0316] (3)蓝色发光元件

[0317] 本发明的蓝色发光元件为发出激发萤光体所产生的光。

[0318] 蓝色发光元件可使用发出可见光短波长区域光者。一般发出蓝色光的发光元件可使用氮化物系半导体($In_xAl_yGa_{1-x-y}N$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$)。特别是蓝色发光元件具体可例如使用上述氮化物系半导体的蓝色发光二极管(蓝色LED)、蓝色激光二极管(LD)。相关蓝色LED及蓝色LD可使用公知物。

[0319] (4)其他构成

[0320] 本发明所使用发光装置在设有上述蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体的前提下,其余并无特别的限定,可适当选择使用必要构成。

[0321] 此种构成可设为与一般发光装置所使用者同样。上述构成可配合发光装置的形式再行适当选择,例如炮弹式发光装置的情况,便可例如粘着导线、内引脚、引线、塑模构件等。另外,表面安装型发光装置的情况,可例如引线框、引线、电极等。

[0322] 再者,此种构成可例如供配置上述蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体等之用的成形体。此种成形体可使用一般发光装置所使用者。另外,成形体的材料可例如含有氧化钛的环氧树脂等。另外,成形体可与引线框一体形成。

[0323] (5)其他

[0324] 发光装置的形式并无特别的限制,可从通常所使用形式中适当选择。发光装置的形式可例如炮弹式、表面安装型等。一般所谓“炮弹式”是指构成外面的树脂形状形成炮弹式者。另外,所谓“表面安装型”是指在凹状收纳部内填充成为光源的发光元件及树脂而形成者。另外,发光装置的形态可例如在平板状安装基板上安装蓝色发光元件,且依覆盖该蓝色发光元件的方式,将含有绿色萤光体及红色萤光体的密封树脂形成透镜状等形状者。

[0325] 以下,针对本发明实施方式的发光装置一例,根据附图进行说明。图4所示为本发明发光装置一例的概略剖视图,属于表面安装型发光装置一例。

[0326] 图4所示发光装置21具有:发出可见光短波长侧(例如380nm~485nm)光的氮化镓系化合物半导体的蓝色发光元件24、以及形成有载置蓝色发光元件24用的凹部22的成形体23。成形体23设有第1导线25与第2导线26,利用热可塑性树脂或热固化性树脂一体成形。成形体23形成具有底面与侧面的凹部22,在凹部22的底面载置蓝色发光元件24。蓝色发光元件24具有一对正负电极,该一对正负电极将第1导线25与第2导线26经由引线211、212电气式耦接。发光元件24利用密封构件密封。密封构件最好使用环氧树脂、聚硅氧树脂、环氧改性聚硅氧树脂、改性聚硅氧树脂等热固化性树脂。密封构件含有将来自发光元件的光予以波长转换的红色萤光体27及绿色萤光体28。密封构件是由高密度含萤光体的第一部位29a、以及萤光体密度较低或实质未含萤光体的第二部位29b构成。

[0327] 本发明中,上述发光装置设有引线框,且将上述红色萤光体配置于距上述引线框上面在200 μ m以内、更优选为配置于距150 μ m以内的范围内、特别优选为配置于距100 μ m以内的范围内。本发明中,更优选为红色萤光体及绿色萤光体中至少红色萤光体其中一部分接触于引线框。理由在于可确保萤光体的散热路径,俾能适当抑制红色萤光体劣化。

[0328] 另外,所谓“距引线框上面的距离”是指例如图4中,从第1导线及第2导线靠蓝色发光元件侧的表面起至萤光体表面间的垂直方向距离。

[0329] (5)发光装置的形成方法

[0330] 本发明发光装置的形成方法可与一般发光装置的形成方法同样,故省略其说明。

[0331] 2.其他

[0332] 本发明的背光部在设有上述发光装置的前提下,其余并无特别的限定,可适当选择使用必要的构成。此种构成可例如:导光板、光扩散片、棱镜片等光学构件、以及安装发光装置的安装基板等。

[0333] 导光板可使用一般发光装置所使用者。导光板经考虑透光性与机械强度,以丙烯酸树脂、环氧树脂为材料施行射出成形而形成。若考虑光的取出,也可对导光板各面施行凹

凸加工。

[0334] 再者,光扩散片及棱镜片可与一般背光源所使用者同样,故省略其说明。

[0335] 再者,安装基板可使用一般发光装置所使用者,例如在玻璃环氧树脂之类的绝缘性板材上,经利用铜、银、镀金等施行配线图案者。安装基板也可为具有挠性的挠性基板。另外,安装基板通常设有供与外部电极相连接用的电极端子。

[0336] 发光装置利用焊料、银膏之类的导电性材料,连接于安装基板的配线图案。

[0337] 再者,本发明的背光部,可如图1所示,可使发光装置21配置于导光板220的端面,也可如图5所示,在偏振板30B等光学构件靠液晶单元部10侧的背后侧全面配置发光装置21,所谓“直下式”。

[0338] III.其他构成

[0339] 本发明的液晶显示装置在设有上述液晶单元部、及背光部的前提下,视需要还可适当追加选择其他构成。本发明的液晶显示装置通常在液晶单元部的双面上配置偏振板。另外,也可在液晶显示装置的液晶单元部的显示面侧配置触控板感测器。另外,也可在液晶显示装置的显示面侧配置前面板。相关偏振板、触控板感测器及前面板可与一般液晶显示装置所使用者同样,故省略其说明。

[0340] IV.其他

[0341] 相关本发明液晶显示装置的制造方法,可与一般液晶显示装置的制造方法同样,例如后述“B.液晶显示装置的制造方法”所记载方法。

[0342] 本发明液晶显示装置的用途可使用于例如:行动电话、平板电脑终端、电视、个人电脑、穿戴式终端(wearable terminal)等。

[0343] B.液晶显示装置的制造方法

[0344] 本发明的液晶显示装置的制造方法,其是制造具有液晶单元部、及设有发光装置的背光部的液晶显示装置的制造方法,该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;所述制造方法包括:彩色滤光片形成工序与发光装置形成工序;该彩色滤光片形成工序为形成设有含上述通式(I)所示的色材的蓝色着色层的上述彩色滤光片;该发光装置形成工序为形成上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的上述发光装置。

[0345] 再者,本发明液晶显示装置的制造方法,制造具有:液晶单元部、及设有发光装置的背光部的液晶显示装置的制造方法,该液晶单元部具有:透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层;该发光装置设有蓝色发光元件、红色萤光体及绿色萤光体;所述制造方法包括:彩色滤光片形成工序与发光装置形成工序;该彩色滤光片形成工序为形成设有含上述通式(III)所示的色材的蓝色着色层的上述彩色滤光片;该发光装置形成工序为形成上述红色萤光体为经表面处理的下述通式(II)所示的萤光体的上述发光装置。

[0346] 根据本发明,通过设有上述彩色滤光片形成工序及发光装置形成工序,便可制造省电力性、高显示品质、且能抑制显示品质经时劣化的液晶显示装置。

[0347] 相关本发明液晶显示装置的制造方法中,记彩色滤光片形成工序及发光装置形成工序所使用彩色滤光片的形成方法及发光装置的形成方法、以及所获得彩色滤光片及发光

装置,与上述“A.液晶显示装置”项所说明内容同样,故省略其说明。另外,相关利用本发明所制造的液晶显示装置也是可与上述“A.液晶显示装置”项所说明内容同样,故省略其说明。

[0348] 另外,本发明并不仅局限于上述实施方式。上述实施方式仅止于例示而已,举凡与本发明申请专利范围所记载技术思想具实质相同的构成,并达同样作用效果者,均涵盖于本发明技术范围内。

[0349] [实施例]

[0350] [实施例1]

[0351] (固化性树脂组合物的制备)

[0352] 在聚合槽中装填入:甲基丙烯酸甲酯(MMA)63重量份、丙烯酸(AA)12重量份、甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)6重量份、以及二乙二醇二甲醚(DMDG)88重量份,经搅拌使溶解后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)7重量份,使均匀溶解。然后,在氮气流下,于85℃下搅拌2小时,更于100℃下进行反应1小时。在所获得溶液中,更进一步添加甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)7重量份、三乙胺0.4重量份、及氢醌0.2重量份,于100℃下搅拌5小时,获得共聚合树脂溶液(固体成分50%)。

[0353] 其次,在室温中搅拌下述材料而混合,便形成固化性树脂组合物。

[0354] <固化性树脂组合物的组成>

[0355] • 上述共聚合树脂溶液(固体成分50%):16重量份

[0356] 二季戊四醇五丙烯酸酯(Sartomer公司SR399):24重量份

[0357] • 邻甲酚酚醛型环氧树脂(YUKA SHELL EPOXY公司EPIKOTE 180S70):4重量份

[0358] • 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮:4重量份

[0359] • 二乙二醇二甲醚:52重量份

[0360] (黑矩阵的形成)

[0361] 首先,混合下述分量的成分,利用砂磨机充分分散,制备得黑色颜料分散液。

[0362] <黑色颜料分散液的组成>

[0363] • 黑色颜料:23重量份

[0364] • 高分子分散材(BYK-Chemie • Japan(株)Disperbyk111):2重量份

[0365] • 溶剂(二乙二醇二甲醚):75重量份

[0366] 其次,充分混合下述分量的成分,获得遮光层用组合物。

[0367] <遮光层用组合物的组成>

[0368] • 上述黑色颜料分散液:61重量份

[0369] • 固化性树脂组合物:20重量份

[0370] • 二乙二醇二甲醚:30重量份

[0371] 然后,在厚度0.7mm玻璃基板(旭硝子(株)AN100)上,利用旋涂机涂布上述遮光层用组合物,依100℃干燥3分钟,形成膜厚约1μm遮光层。该遮光层经利用超高压水银灯呈遮光图案曝光后,利用0.05wt%氢氧化钾水溶液显影,然后将基板于180℃环境下放置30分钟而施行加热处理,便在应形成遮光部的区域中形成黑矩阵。

[0372] (着色层的形成)

[0373] 在如上所述形成黑矩阵的基板上,利用旋涂法涂布下述组成的红色固化性树脂组

合物,然后于70℃烤箱中干燥3分钟。接着,在距红色固化性树脂组合物的涂布膜100μm距离处配置光罩,利用近接式对准机,使用2.0kW超高压水银灯,仅朝相当于着色层形成区域的区域照射紫外线10秒钟。接着,于0.05wt%氢氧化钾水溶液(液温23℃)中浸渍1分钟而进行碱显影,仅除去红色固化性树脂组合物涂布膜的未固化部分。然后,通过将基板在180℃环境下放置30分钟而施行加热处理,便在应形成红色像素的区域中形成红色浮雕图案(厚度2.0μm)。

[0374] 其次,使用下述组成的绿色固化性树脂组合物,依照与红色浮雕图案形成同样的工序,在应形成绿色像素的区域中形成绿色浮雕图案。

[0375] 进一步,使用下述组成的蓝色固化性树脂组合物,依照与红色浮雕图案形成同样的工序,在应形成蓝色像素的区域中形成蓝色浮雕图案,便形成由红(R)、绿(G)、青(B)等3色构成的着色层。

[0376] (蓝色色材1的制备)

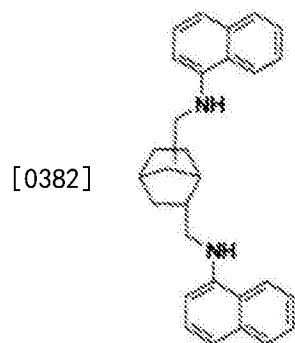
[0377] 使和光纯药(株)制1-碘化萘(1-iodonaphthalene)15.2g(60mmol)、三井化学(株)制降冰片烷二胺(NBDA)(CAS No.56602-77-8)4.63g(30mmol)、叔丁醇钠8.07g(84mmol)、Aldrich制2-二环己磷基-2',6'-二甲氧基联苯0.09g(0.2mmol)、及和光纯药(株)制醋酸钼0.021g(0.1mmol),分散于二甲苯30mL中,于130℃~135℃下进行反应48小时。待反应结束后,冷却至室温,添加水进行萃取。接着,利用硫酸镁进行干燥并浓缩,便获得8.5g(产率70%)下述化学式(1)所示中间体1。所获得化合物经下述分析结果,确认属于目标化合物。

[0378] • MS(ESI)(m/z):407(M+H)、

[0379] • 元素分析值:CHN实测值(85.47%、8.02%、6.72%);

[0380] 理论值(85.26%、8.11%、6.63%)

[0381] 化学式(1)



[0383] 在甲苯60mL中装入8.46g(20.8mmol)中间体1、及东京化成工业制4,4'-双(二甲胺基)二苯基酮13.5g(41.6mmol),于45℃~50℃下搅拌。滴加和光纯药工业制氧氯化磷6.38g(51.5mmol),施行回流2小时而冷却。待反应结束后,倾析(decanted)甲苯。在树脂状析出物中添加氯仿40mL、水40mL、浓盐酸而溶解,分液出氯仿层。氯仿层经利用水清洗,再利用硫酸镁施行干燥、浓缩。于浓缩物中添加醋酸乙酯65mL并回流。经冷却后过滤析出物,获得下述化学式(2)所示蓝色色材1(BB7-Nb-dimer)15.9g(产率70%)。

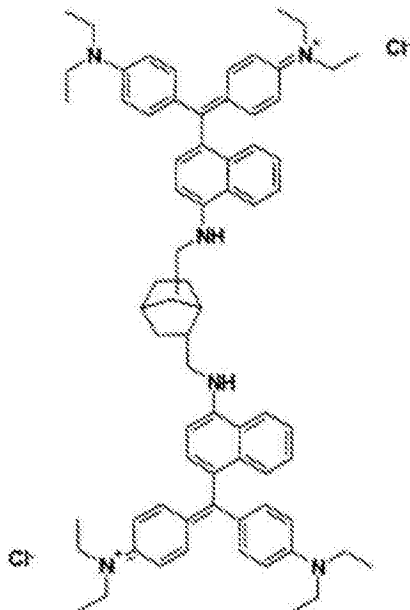
[0384] 所获得化合物经下述分析结果,确认属于目标化合物。

[0385] • MS(ESI)(m/z):511(+),2价

[0386] • 元素分析值:CHN实测值(78.13%、7.48%、7.78%);

[0387] 理论值(78.06%、7.75%、7.69%)

[0388] 化学式(2)



[0389]

[0390] (着色组合物组成)

[0391] <红色固化性树脂组合物的组成>

[0392] • C.I. 颜料红177:2重量份

[0393] • C.I. 颜料红254:4重量份

[0394] • 聚磺酸型高分子分散剂:2重量份

[0395] • 上述固化性树脂组合物:30重量份(固体成分40%)

[0396] • 醋酸-3-甲氧基丁酯:80重量份

[0397] <绿色固化性树脂组合物的组成>

[0398] • C.I. 颜料绿58:5重量份

[0399] • C.I. 颜料黄138:1重量份

[0400] • 聚磺酸型高分子分散剂:2重量份

[0401] • 上述固化性树脂组合物:30重量份(固体成分40%)

[0402] • 醋酸-3-甲氧基丁酯:80重量份

[0403] <蓝色固化性树脂组合物的组成>

[0404] • 上述蓝色色材1:5重量份

[0405] • 聚磺酸型高分子分散剂:3重量份

[0406] • 上述固化性树脂组合物:30重量份(固体成分40%)

[0407] • 醋酸-3-甲氧基丁酯:80重量份

[0408] (保护膜的形成)

[0409] 在如上所述形成着色层的基板上,利用旋涂法涂布固化性树脂组合物,经干燥,形成干燥涂膜2 μ m的涂布膜。

[0410] 在距固化性树脂组合物涂布膜100 μ m距离处配置光罩,利用近接式对准机,使用2.0kW超高压水银灯,仅朝相当于保护层形成区域的区域照射紫外线10秒钟。接着,于0.05wt%氢氧化钾水溶液(液温23℃)中浸渍1分钟而进行碱显影,仅除去固化性树脂组合物涂布膜的未固化部分。然后,通过将基板在200℃环境下放置30分钟而施行加热处理,便

形成保护膜。

[0411] (间隔件的形成)

[0412] 在如上所述形成着色层与保护层的基板上,利用旋涂法涂布固化性树脂组合物,经干燥形成涂布膜。在距固化性树脂组合物涂布膜100 μm 距离处配置光罩,利用近接式对准机,使用2.0kW超高压水银灯,仅朝间隔件形成区域照射紫外线10秒钟。接着,于0.05wt%氢氧化钾水溶液(液温23 $^{\circ}\text{C}$)中浸渍1分钟而进行碱显影,仅除去固化性树脂组合物涂布膜的未固化部分。然后,通过将基板在200 $^{\circ}\text{C}$ 环境下放置30分钟而施行加热处理,便依既定个数密度状态形成上端部面积100 μm^2 且高度3.0 μm 的固定间隔件。

[0413] (液晶面板的制作)

[0414] 在如上所述获得的彩色滤光片上,形成由聚酰亚胺构成的取向膜。接着,在已形成TFT的玻璃基板上滴加必要量的IPS液晶,重叠上述彩色滤光片,将UV固化性树脂使用为密封材,于常温下通过一边施加0.3kgf/ cm^2 压力,一边依400mJ/ cm^2 照射量施行曝光而接合,便形成单元组,获得液晶面板。

[0415] (发光装置的制作)

[0416] 成形体使用含有氧化钛及环氧树脂,且设有凹部形状的树脂成形体。另外,上述成形体使用一体形成主材料为经施行镀银的铜的引线框者。蓝色发光元件使用发光尖峰波长444nm的氮化镓系半导体发光元件。在成形体的凹部底面,使用当作接着剂用的苯基聚硅氧树脂配置蓝色发光元件后,利用金引线分别连接蓝色发光元件的正负一对电极、与引线框。接着,将下述组成的密封构件用树脂固化物填充于成形体凹部中,经固化便形成密封构件。

[0417] <密封构件的组成>

[0418] • 聚硅氧树脂(主剂):100重量份

[0419] • 下述红色荧光体:31.57重量份

[0420] • β -硅铝氮氧化物:11.68重量份

[0421] • 填料(二氧化硅):5重量份

[0422] • 纳米填料(nanofiller)(二氧化硅):0.4重量份

[0423] • 固化剂(液状聚硅氧树脂):400重量份

[0424] (红色萤光体的制造例1)

[0425] 依成为表1所示装填组成比的方式,称量 K_2MnF_6 :21.66g,溶解于55重量%HF水溶液800g中后,添加40重量% H_2SiF_6 水溶液400g制备得溶液A。另一方面,称量 KHF_2 :260.14g,使其溶解于55重量%HF水溶液450g中制备得溶液B。另外,将称量40重量% H_2SiF_6 水溶液200g者设为溶液C。

[0426] 其次,在室温(23 $^{\circ}\text{C}$ ~28 $^{\circ}\text{C}$)中,一边搅拌溶液A,一边同时滴加溶液B与溶液C,而使萤光体结晶(氟化物粒子)析出,如表2所示,在溶液B与溶液C分别完成滴加75重量%的阶段,暂时停止滴加(第一工序)。

[0427] 将称量当作还原剂用的30% H_2O_2 水溶液15g,添加于溶液A中(第二工序)后,再次开始滴加溶液B与溶液C(第三工序)。待溶液B与溶液C的滴加结束后,分离所获得沉淀物,施行IPA(异丙醇)清洗,依70 $^{\circ}\text{C}$ 施行10小时干燥,便制得制造例1的红色萤光体($\text{K}_2[\text{Si}_{0.97}\text{Mn}^{4+}_{0.03}\text{F}_6]$)。本制造例1的红色萤光体在氟化物粒子的表面附近存在有4价锰离子浓度较低的区域。

[0428] [表1]

[0429]

	装填组成比(mol)			溶液A 装填量(g)			溶液B 装填量(g)		溶液C 装填量(g)	还原剂(g)	
	K	Si	Mn	F	K_2MnF_6	40% H_2SiF_6 水溶液	55% HF 水溶液	KHF_2 55% HF水溶液	40% H_2SiF_6 水溶液	30% H_2O_2 水溶液	
制造例1	2	0.95	0.05	6	21.66	400	800	260.14	450	200	15

[0430] [表2]

	添加还原剂前的滴加比例(%)	
	溶液B	溶液C
制造例1	75	75

[0432] 依照以上顺序获得发光装置。

[0433] (背光部的制作)

[0434] 准备上述发光装置、供安装上述发光装置用的安装基板、以及导光板。将丙烯酸树脂成形为板状而制成导光板。安装基板在玻璃环氧树脂表面上配置铜箔并形成配线图案。将上述发光装置利用焊料配置于安装基板上。在安装基板上安装发光装置后,将发光装置的光取出侧面,依相对向于导光板的光入射面状态配置而制得背光部。

[0435] (液晶显示装置的制作)

[0436] 在上述液晶面板与背光源单元之间设置扩散片、棱镜片,并安装驱动IC,便制得液晶显示装置。

[0437] [实施例2]

[0438] 除使用蓝色色材2之外,其余均与实施例1同样地制作液晶显示装置。

[0439] (蓝色色材2的制备)

[0440] 使关东化学公司制十二磷钼酸·n水合物0.433g(0.18mmol、n相当于30)、及关东化学公司制十二磷钨酸·n水合物3.55g(1.04mmol、n相当于30)溶解于水50mL中。

[0441] 在其中添加经溶解于水50mL与甲醇100mL混合溶剂中的蓝色色材1(中间体2)2.0g(1.83mmol),于常温中搅拌1小时。于减压下滤取该反应液,利用水清洗。该滤饼经减压干燥便获得钼与钨摩尔比14.6:85.4。

[0442] [实施例3]

[0443] 除使用蓝色色材3之外,其余均与实施例1同样地制作液晶显示装置。

[0444] (蓝色色材3的制备)

[0445] 除将十二磷钼酸·n水合物设为0.014g、十二磷钨酸·n水合物设为4.15g之外,其余均与蓝色色材2同样地获得钼与钨摩尔比0.4:99.6。

[0446] [实施例4]

[0447] 除使用蓝色色材4之外,其余均与实施例1同样地制作液晶显示装置。

[0448] (蓝色色材4的制备)

[0449] 除将十二磷钼酸·n水合物设为0.577g、十二磷钨酸·n水合物设为3.34g之外,其余均与蓝色色材2同样地获得钼与钨摩尔比17.8:82.3。

[0450] [比较例1]

[0451] 除蓝色色材使用Basic Blue 7(BB7)(东京化成工业制),且红色萤光体在上述红色萤光体的制造例1中未施行第二工序之外,其余均与制造例1同样地制造红色萤光体。相关发光装置,除变更红色萤光体的制造方法外,其余均与实施例1同样地制作液晶显示装置。

[0452] [比较例2]

[0453] 除使用蓝色色材5之外,其余均与比较例1同样地制作液晶显示装置。

[0454] (蓝色色材5的制备)

[0455] 使东京化成工业(株)制萘-2,6-磺酸二钠1.62g(50.2mmol),依50-55℃加热溶解于甲醇50mL与水50mL混合液中,添加东京化成工业(株)制Basic Blue 7(CI-42595)5g(97.3mmol),于同温度下搅拌1小时。利用蒸发器浓缩溶液中的甲醇,添加水100mL并滤取沉淀物,利用水清洗。该滤饼经减压干燥,便获得5.2g(产率86%)下述化学式(5)所示蓝色色材5。

[0456] 所获得化合物经下述分析结果,确认属于目标化合物。

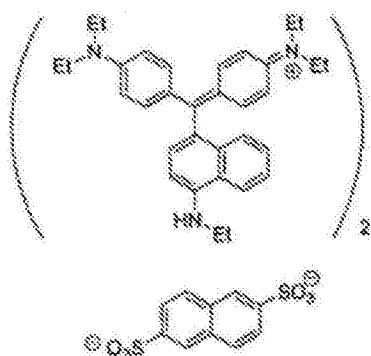
[0457] • MS(ESI)(m/z):478(+),143(2-)(2价)

[0458] • 元素分析值:CHN实测值(73.12%、6.77%、6.86%);

[0459] 理论值(73.40%)

[0460] 化学式(3)

[0461]



[0462] [评价]

[0463] 实施例1~4及比较例1~2的液晶显示装置,于25℃下,依150mA驱动,静置1000小时,施行耐光性的可靠度试验。利用SR-UL1(TOPCON公司制)测定试验前后的液晶显示装置的发光光谱。经比较WHITE座标的色偏移、NTSC比,结果相较于比较例1、2之下,实施例1~4呈现较良好结果。WHITE座标及NTSC比的结果如表3所示,静置前后的红色、绿色及蓝色各座标如表4及表5所示。另外,表中的耐光性前表示试验前的测定值,而耐光性后表示试验后的测定值。

[0464] [表3]

[0465]

	耐光性前				耐光性后				Δ			
	x	y	Y	NTSC%	x	y	Y	NTSC%	x	y	Y	NTSC%
实施例1	0.260	0.223	36.1	71.7%	0.252	0.216	36.1	71.1%	-0.008	-0.007	-0.02	-0.6%
实施例2	0.260	0.223	36.1	71.7%	0.257	0.226	36.0	70.6%	-0.003	0.002	-0.12	-1.1%
实施例3	0.260	0.223	36.1	71.7%	0.253	0.218	36.1	70.9%	-0.007	-0.005	0.01	-0.8%
实施例4	0.260	0.223	36.1	71.7%	0.252	0.218	36.8	70.3%	-0.008	-0.005	0.67	-1.4%
比较例1	0.273	0.217	36.1	71.7%	0.273	0.237	42.1	62.8%	0.000	0.020	6.02	-8.8%
比较例2	0.273	0.217	36.1	71.7%	0.269	0.229	38.1	67.2%	-0.004	0.012	2.00	-4.5%

[0466] [表4]

[0467]

	耐光性前								
	红			绿			蓝		
	x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y
实施例1	0.640	0.312	21.1	0.283	0.600	69.5	0.166	0.059	17.7
实施例2	0.640	0.312	21.1	0.283	0.600	69.5	0.166	0.059	17.7
实施例3	0.640	0.312	21.1	0.283	0.600	69.5	0.166	0.059	17.7
实施例4	0.640	0.312	21.1	0.283	0.600	69.5	0.166	0.059	17.7
比较例1	0.640	0.307	26.1	0.287	0.600	64.6	0.167	0.057	17.5
比较例2	0.640	0.307	26.1	0.287	0.600	64.6	0.167	0.057	17.5

[0468] [表5]

[0469]

	耐光性后								
	红			绿			蓝		
	x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y
实施例1	0.635	0.312	19.9	0.280	0.598	70.2	0.165	0.057	18.1
实施例2	0.635	0.312	19.9	0.280	0.598	70.2	0.166	0.060	17.8
实施例3	0.635	0.312	19.9	0.280	0.598	70.2	0.165	0.058	18.2
实施例4	0.635	0.312	19.9	0.280	0.598	70.2	0.167	0.062	20.2
比较例1	0.630	0.307	23.5	0.282	0.600	66.3	0.191	0.105	36.4
比较例2	0.630	0.307	23.5	0.282	0.600	66.3	0.176	0.078	24.3

[0470] 【符号说明】

- [0471] 1 透明基板
 [0472] 2 着色层
 [0473] 2R 红色着色层
 [0474] 2G 绿色着色层
 [0475] 2B 蓝色着色层
 [0476] 3 遮光部
 [0477] 4 彩色滤光片
 [0478] 5 对置基板
 [0479] 6 液晶层
 [0480] 10 液晶单元部
 [0481] 20 背光部
 [0482] 21 发光装置
 [0483] 24 蓝色发光元件
 [0484] 27 红色荧光体
 [0485] 28 绿色荧光体
 [0486] 30A、30B 偏振板
 [0487] 100 液晶显示装置
 [0488] 220 导光板

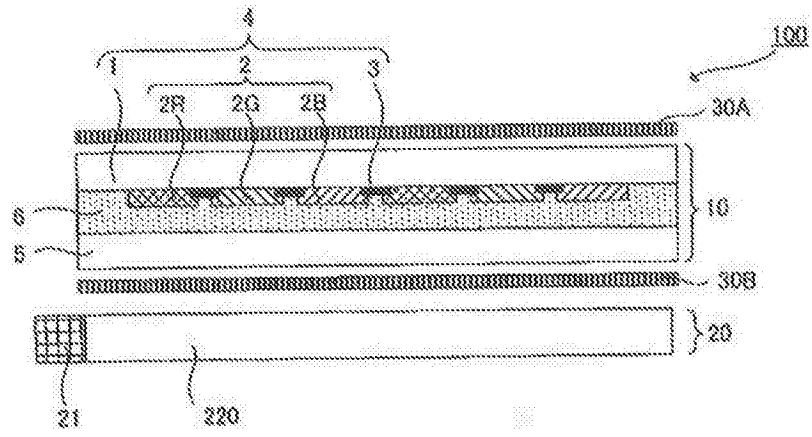


图1

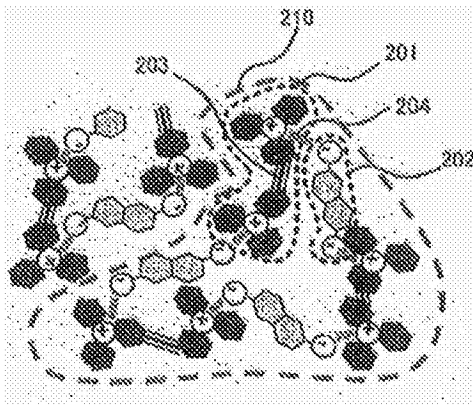


图2

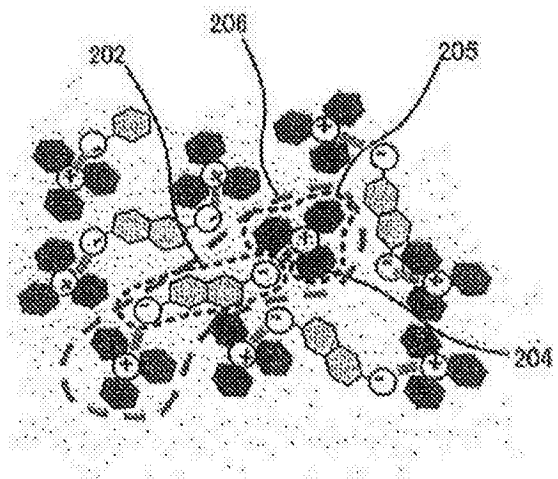


图3

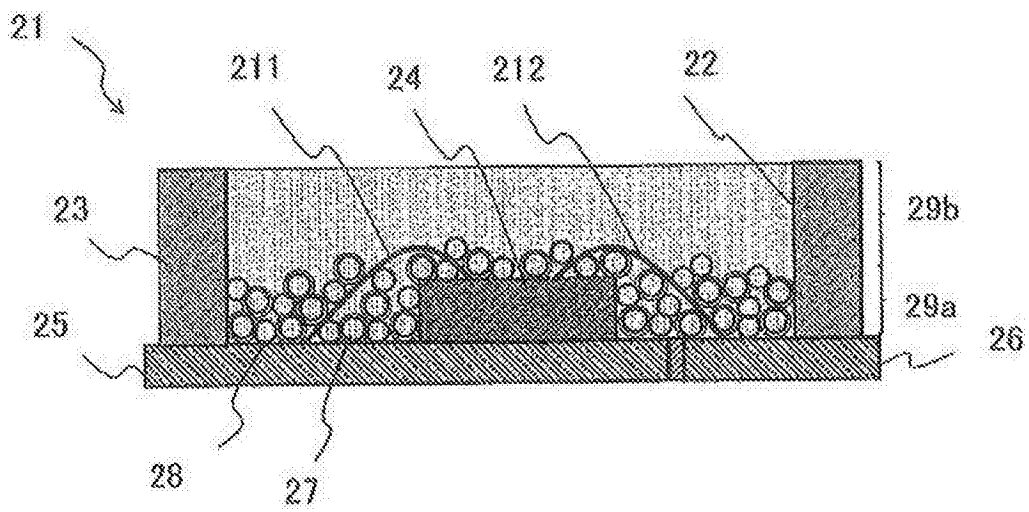


图4

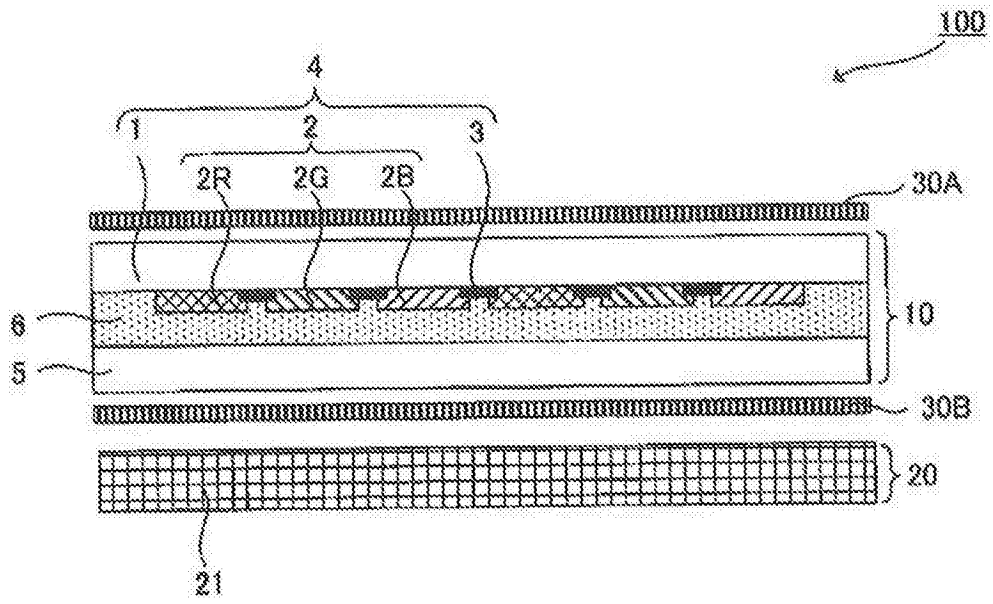


图5

专利名称(译)	液晶显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	CN106104370A	公开(公告)日	2016-11-09
申请号	CN201580011936.7	申请日	2015-03-09
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	日野和幸 俵屋诚治 山本敦司 吉田智一 山本才气		
发明人	日野和幸 俵屋诚治 山本敦司 吉田智一 山本才气		
IPC分类号	G02F1/1335 C09K11/06 C09K11/08 C09K11/61 G02B5/20 G02F1/13357		
CPC分类号	G02F1/1336 C09K11/025 C09K11/617 G02F1/133514 G02F1/133516 G02F1/133617 G02F2001/133614		
代理人(译)	张玉玲		
优先权	2014057212 2014-03-19 JP		
其他公开文献	CN106104370B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明所提供的液晶显示装置，省电力性且显示品质高、能抑制显示品质经时性劣化。通过提供下述液晶显示装置便解决上述课题。该液晶显示装置具有：液晶单元部、及设有发光装置的背光部；该液晶单元部具有：透明基板、形成于上述透明基板上且具有多个色的着色层的彩色滤光片、对置基板、以及形成于上述彩色滤光片与上述对置基板间的液晶层；该发光装置设有蓝色发光元件、红色荧光体及绿色荧光体；其中，上述多个色的着色层设有含特定三芳基甲烷系化合物色材的蓝色着色层；上述红色荧光体为经表面处理的M12[M21-xMn4+xF6](例如M1为K⁺、M2为Si⁺等)。

