

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5446415号  
(P5446415)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.

F I

**GO2F 1/1335 (2006.01)**

GO2F 1/1335 505

**GO2F 1/13363 (2006.01)**

GO2F 1/13363

**GO2B 5/20 (2006.01)**

GO2B 5/20 101

**GO2B 5/30 (2006.01)**

GO2B 5/30

請求項の数 9 (全 53 頁)

|           |                               |           |                       |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-100191 (P2009-100191)  | (73) 特許権者 | 000003193             |
| (22) 出願日  | 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)      |           | 凸版印刷株式会社              |
| (65) 公開番号 | 特開2010-250117 (P2010-250117A) |           | 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 |
| (43) 公開日  | 平成22年11月4日 (2010. 11. 4)      | (74) 代理人  | 100108855             |
| 審査請求日     | 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)      |           | 弁理士 蔵田 昌俊             |
|           |                               | (74) 代理人  | 100091351             |
|           |                               |           | 弁理士 河野 哲              |
|           |                               | (74) 代理人  | 100088683             |
|           |                               |           | 弁理士 中村 誠              |
|           |                               | (74) 代理人  | 100109830             |
|           |                               |           | 弁理士 福原 淑弘             |
|           |                               | (74) 代理人  | 100075672             |
|           |                               |           | 弁理士 峰 隆司              |
|           |                               | (74) 代理人  | 100095441             |
|           |                               |           | 弁理士 白根 俊郎             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板と、液晶駆動用のアクティブ素子、画素電極及びカラーフィルタを備えるアレイ基板とを具備し、前記透明基板及びアレイ基板の間に液晶を挟持してなる液晶表示装置において、前記カラーフィルタは、少なくとも赤色画素、緑色画素および青色画素を有し、これらの画素を構成する着色層の比誘電率が  $3.0 \sim 4.2$  の範囲にあり、かつ、前記赤色画素の厚み方向位相差値  $Rth(R)$ 、緑色画素の厚み方向位相差値  $Rth(G)$ 、および青色画素の厚み方向位相差値  $Rth(B)$  が、下記式 (1) 及び式 (2) の双方を満たすことを特徴とする液晶表示装置。

$$Rth(G) \quad 0 \cdots (1)$$

$$Rth(B) < Rth(G) > Rth(R) \cdots (2)$$

(式中、 $Rth(R)$  は赤色画素を通過する波長  $610 \text{ nm}$  の光に対する厚み方向位相差値、 $Rth(G)$  は緑色画素を通過する波長  $545 \text{ nm}$  の光に対する厚み方向位相差値、 $Rth(B)$  は青色画素を通過する波長  $450 \text{ nm}$  の光に対する厚み方向位相差値をそれぞれ表し、 $Rth(R)$ 、 $Rth(G)$  及び  $Rth(B)$  は、それぞれの画素の面内屈折率の平均から厚み方向屈折率を引いた値と、画素の厚み ( $\text{nm}$ ) の積により得られる値である。)

【請求項 2】

前記緑色画素の厚み方向位相差値  $Rth(G)$  が、 $0 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示装置。

10

20

## 【請求項 3】

前記緑色画素を構成する着色層が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含む緑色顔料を分散させてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液晶表示装置。

## 【請求項 4】

前記着色層上に直接、前記画素電極が設けられ、前記画素電極の開口部より着色層が露出していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【請求項 5】

前記着色層の少なくとも 1 色以上がリタデーション調整剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【請求項 6】

前記リタデーション調整剤が、少なくとも 1 つ以上の架橋性基を有する少なくとも 1 つ以上の平面構造基を有する化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の液晶表示装置。

## 【請求項 7】

前記着色層の誘電正接が、液晶の駆動周波数  $10\text{ Hz} \sim 500\text{ Hz}$  の範囲で  $0.03$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【請求項 8】

前記透明基板が、液晶に接する側の面に、開口部を有する、液晶の配向を規制する透明導電膜を配設した透明基板であるとともに、前記液晶が、電界が存在しない状態でホメオトロピック配向の液晶であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【請求項 9】

前記液晶が、電界が存在しない状態でホモジニアス配向の液晶であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カラーフィルタオンアレイ (Color Filter On Array、以下「COA」と称する) 基板を備える液晶表示装置に関するものであり、特に、着色層上の画素電極にスリットを有する COA 基板を備える液晶表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示装置は、液晶分子の持つ複屈折性を利用した表示素子であり、液晶セル、偏光素子および光学補償層から構成される。このような液晶表示装置は、光源の種類により、光源を内部に有する構造である透過型と、外部の光源を利用する構造である反射型の 2 つに大別される。

## 【0003】

透過型液晶表示装置は、二枚の偏光素子を液晶セルの両側に配置し、一枚または二枚の光学補償層を液晶セルと偏光素子との間に設けた構成を有する。また、反射型液晶表示装置は、反射板、液晶セル、一枚の光学補償層、及び一枚の偏光素子の順に配置した構成を有する。

## 【0004】

液晶セルには、二枚の基板に挟持された棒状液晶性分子が配向して封入されており、二枚の基板の両側もしくは片側に配置された電極層に電圧を加えることにより、棒状液晶性分子の配向状態を変化させて光の透過 / 遮光をスイッチングするしくみとなっている。

## 【0005】

液晶セルは、棒状液晶性分子の配向状態の違いで、TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FFS (Fringe Field Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensated Bend)、STN (Supper Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned)、HAN (Hybrid Aligned Nematic) のような

10

20

30

40

50

様々な表示モードのものが提案されている。

【0006】

偏光素子は、一般に、ポリビニルアルコール（以下、PVAと称する）にヨウ素を拡散して延伸した偏光膜の両側にトリアセチルセルロース（以下、TACと称する）からなる二枚の透明保護膜を貼り付けた構成を有する。

【0007】

光学補償層としては様々なものが提案されているが、例えば、高視野角の範囲において表示特性が良好なVAモード液晶表示装置では、三次元の主屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ に対し、 $n_x = n_y > n_z$ で表される屈折率楕円体を有する二軸性位相差フィルムが併用されている（例えば、非特許文献1参照）。

10

【0008】

近年、液晶表示装置は、その薄型ゆえの省スペース性や軽量性、また省電力性などが評価され、テレビ視聴機としても急速な広がりを見せるとともに、輝度、コントラストや全方位の視認性などの表示性能をより高めることが強く要求されるようになってきている。また、液晶表示装置に付与する映像信号の更新周期（液晶の駆動周波数）を早めることによりコントラストを向上させる手法がとられている。

【0009】

具体的には、テレビ用途として、まず、輝度に対しては、画素の開口率向上を図るため、加えて液晶パネルのセルギャップ起因の視差の影響無くするため、カラーフィルタをアレイ基板に設けたCOA構造の液晶表示装置が実用化されてきている。次に、コントラストや全方位の視認性などの表示性能の向上に対しては、より高コントラスト、広視野角表示が可能なノーマリーブラックモードのIPSやVAの液晶表示装置が特に好まれて使用されており、上述した光学補償層も、正面から見た時の黒表示時の色付きや、斜めから見たときの色変化が最小となるように設計されたものが使用されている。

20

【0010】

なお、アレイ基板とは、TFT（Thin Film Transistor）やMIM（金属/絶縁膜/金属）などの液晶を駆動するアクティブ素子が形成された基板を指す。液晶パネルは、通常、透明基板上にカラーフィルタが形成された対向基板とアレイ基板とを対向させ、間に液晶を挟持するように貼り合わせた構成を有する。TFTは、アモルファスシリコンやポリシリコン薄膜を用いたもの、透明酸化物半導体を用いたもの、あるいはカーボンナノチューブを用いたもの等、種々のものが提案されている。

30

【0011】

次に、アレイ基板側にカラーフィルタを形成したCOA構造の液晶表示装置について説明する。

【0012】

通常、カラーフィルタを対向基板に設けた構成では、アレイ基板と対向基板との位置合わせを高精度に制御することが困難であるために、カラーフィルタに設けられるブラックマトリクス（Black Matrix、以下「BM」と称する）と呼ばれる遮光部を広く設けなければならない、開口率向上の妨げとなっていた。

【0013】

40

他方、開口率を向上させる技術として、アレイ基板上の配線に厚さ $2 \sim 3 \mu\text{m}$ からなる絶縁層を有機材料で形成し、アレイ基板上の配線と画素電極とを別層構造に配置することで配線と電極間に生じるカップリング容量を低減して両者の平面的な隙間をなくす構造とする方法がある。しかし、この場合、絶縁層を形成する必要がある、コストの面で不利となっていた。

【0014】

COA構造は、この絶縁層の役割をカラーフィルタが兼ねることが可能であり、前述した、アレイ基板と対向基板の位置合わせが不要となり、BM幅を細くすることによる開口率向上と、後述の構造による開口率向上の両方の利点を有する。

【0015】

50

図4は、COA構造を有する液晶表示装置であって、一画素内での液晶分子の配向方向が複数の方向になるように制御した、視野角の広い、配向分割垂直配向方式の液晶表示装置(VAあるいはMVA(Multi-domain Vertical Alignment))と呼称される)の一例の断面を模式的に示した説明図である。

【0016】

図4に示すように、このMVA方式の液晶表示装置は、対向基板1とCOA基板2とを、間に液晶層4を介在させて対向配置した構成を有する。対向基板1は、ガラス基板11上にスリット14を有する共通電極13が設けられた構成を有し、COA基板2は、ガラス基板21上に薄膜トランジスタ層3、着色層23、画素電極24、突起25が設けられた構成を有する。

10

【0017】

なお、対向基板1とCOA基板2の対向面とは反対側、即ち外側には、偏光板12、22が設けられおり、また対向面、即ち液晶層4と接する面には配向膜15、27が形成されている。

【0018】

画素電極24上には突起25が設けられ、この突起25と、共通電極13に設けられたスリット14は、液晶の配向規制の役目を有し、一画素内で互い違いの位置に設けられている。これら突起25及びスリット14は、液晶分子の垂直配向をアシストする機能を有している。このように構成される液晶表示装置は、ラビング処理に代わり突起及びスリットを設けることによって液晶分子の配向を制御する。

20

【0019】

共通電極13のスリット14のエッジは、エッジ近傍に発生する電界の歪みが配向に影響を与え、配向制御用の突起25と同様に配向を制御する効果がある。

【0020】

これに対し、図5に示す液晶表示装置のように、突起25を形成する代りにスリット26を形成すると、液晶分子を傾斜配向させる突起がないことにより、この部分からの光漏れが減少し、コントラストが向上する。

【0021】

画素電極24は、ITO(酸化インジウム・スズ)、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ガリウムなどからなる透明導電膜であり、スリット26は、画素電極24のフォトリソエッチングによって形成される。ところが、上記構造のCOA基板2では、画素を構成する着色層23上にスリット26が存在するので、液晶層4が着色層23の材料の電気的な特性の影響を直接受けてしまうという問題がある。即ち、このスリット26において着色層23の露出があり、液晶層4と着色層23とが直接接触することになる。なお、COA基板2では、それぞれの画素電極24をそれぞれのアクティブ素子で個別に駆動するため、画素間の透明導電膜は除去して画素電極24とする必要があり、この画素間とスリット26での着色層23の露出部を開口部と呼ぶ。

30

【0022】

実際、従来の着色層材料を使用した場合、MVA方式やIPS方式の液晶表示装置では着色層材料の電気的特性に起因する液晶配向不良、スイッチングの閾値ずれによる焼き付き現象など、様々な表示不良が起こっていた。そのため、従来の着色層材料による着色層をMVA方式やIPS方式の液晶表示装置に用いる場合は、着色層上に透明樹脂による保護層(オーバーコート層)を設け、液晶挟持面と着色層が直接接触し合わないようにする必要があった。

40

【0023】

しかしながら、近年の液晶表示装置の低価格化は著しく、その製造工程である着色画素形成工程も低価格化の必要に迫られている。前述したように、透明樹脂によるオーバーコート層を設けることで従来の着色層材料でもMVA方式の液晶表示装置に用いることは可能であるが、オーバーコート層を用いても様々な表示不良が生ずる場合もある(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。

50

## 【0024】

また、着色層材料、オーバーコート層材料ともにMVA方式の液晶表示装置に適合するように改良がなされてきているが、大型TVなどより高い画質を確保するためにはオーバーコート層は場合によっては $2\mu\text{m}$ 以上といった厚さを設ける必要もあり、均一に塗布することが難しいという問題が生じ、歩留りという点において、低価格化を妨げる一つの要因となっている。更に、材料費、工程増による歩留まり低下も低価格化を妨げる要因になっており、オーバーコート層を設けることなくMVA方式やIPS方式の液晶表示装置に用いることのできる着色層が望まれてきているが、前述のような問題により実現が難しかった。

## 【0025】

10

また、COA基板では、信号線の電圧変化が画素電極に影響しないように空間的な距離を設ける必要がある。寄生容量カップリングが発生すると、配線を通る電気信号同士が干渉して信号に遅れを生じるRC遅延や電気信号が他の配線に流れてしまうクロストークといった表示不良が発生する。信号線と画素電極との間に十分な距離を設けてあったとしても、その間に存在する着色画素の誘電率が高すぎると配線間に寄生容量カップリングが発生し、RC遅延やクロストークの原因となることがあった。

## 【0026】

次に、コントラストや全方位の視認性などの表示性能の向上のための、MVA(VAと同義)やIPSの液晶表示装置について以下に説明する。

## 【0027】

20

広い視野角でコントラストを確保できる液晶配向方式は、電界が存在しない状態でホモジニアス(基板面と並行)配向と、電界が存在しない状態でホメオトロピック(基板面と垂直)配向との、およそ2つに分けることができる。前者には、IPSモード、FFSモード、FLCモードなどの液晶表示装置がある。後者の代表がVAモードの液晶表示装置である。

## 【0028】

後述する特許文献7には、第1の光学補償層が $n_x > n_y = n_z$ の屈折率分布を有し、第2の光学補償層が $n_x = n_y > n_z$ の屈折率分布を有する複数の位相差フィルムを用いる技術をVAモード液晶表示装置に適用することが提案されている。特許文献8には、第1の光学補償層が $n_x = n_y > n_z$ の屈折率分布を有し、第2の光学補償層が $n_z = n_x = n_y$ の屈折率分布を有する複数の位相差フィルムを用いる技術をIPSモード液晶表示装置に適用することが提案されている。

30

## 【0029】

一般的に、上述したVAモードやIPSモード液晶表示装置に用いられる光学補償層は、二軸方向に延伸して形成される二軸性の位相差フィルムであるか、重合性液晶性及び/又は非重合性液晶性材料を塗布して形成される位相差フィルムであることがほとんどであり、三次元の主屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ に対し近時求められる高度な表示品質のレベルで制御して製造することは困難であった。

## 【0030】

40

具体的には、液晶材料の複屈折性のみならず、カラーフィルタを構成する赤色、緑色および青色の着色画素層が有する厚み方向位相差値(以下、 $R_{th}(R)$ 、 $R_{th}(G)$ 、 $R_{th}(B)$ と称する)まで考慮して光学補償層の三次元の主屈折率を決定して製造する必要があるが、 $n_x$ 、 $n_y$ の2つのパラメータで表される面内の位相差値と、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ の3つのパラメータで表される厚み方向の位相差値を同時に精度良く制御することに加えて、液晶材料の複屈折率の波長分散、およびカラーフィルタを構成する赤色、緑色および青色の各着色画素層の、それぞれ赤領域・緑領域・青領域の波長の光に対する厚み方向位相差値の両方を補償する波長分散性を光学補償層に持たせることは困難であり、従来の液晶表示装置では、まだ最適な値に設計されているとは言えなかった。

## 【0031】

この結果、表示面に対して正面(垂直方向)からの視認性は良いが、45度など斜めか

50

ら観察した視認性（以下、斜め視認性と略称する）において、最適に光学補償されていないため、ある特定の色だけが光漏れすることになり、黒表示時に赤味や青味など、あるいは緑味などの色付きを生じさせてしまうことになる。

【0032】

液晶表示装置に用いられる他の部材に比べて、複数の着色層で構成されるカラーフィルタのリタデーションは比較的小さいものであったために、従来方式の液晶表示装置ではカラーフィルタのリタデーションはほとんど考慮されずに光学補償層の補償性能が設計されていたが、高コントラストや広い視野角特性が要求される液晶テレビなどでは無視できないレベルとなってきた。

【0033】

特に、1000、あるいは3000以上の高コントラストの液晶表示装置では、要求される黒表示の画質に高いものが求められ、問題となってきた。

【0034】

これに対して、着色高分子薄膜に、側鎖に平面構造基を有する高分子を含有させるか、又は着色高分子薄膜に高分子と正負逆の複屈折率をもつ複屈折低減粒子を含有させることで、カラーフィルタのもつリタデーション量を低減させる試みがなされている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0035】

また、カラーフィルタの青色領域の面内位相差を緑色領域や赤色領域よりも大きくすることで、青の漏れ光を大きくして全体的に青と補色関係にある黄味付きを相殺し、液晶表示装置を斜めから見た場合に全体が黄色に着色することを改善する方法が提案されている（例えば特許文献3参照）。

【0036】

さらに、カラーフィルタの赤色、緑色、および青色画素の厚み方向位相差値 $R_{th}(R)$ 、 $R_{th}(G)$ 、 $R_{th}(B)$ を液晶材料や位相差フィルムの波長分散性に合わせて $R_{th}(R) > R_{th}(G) > R_{th}(B)$ または $R_{th}(R) < R_{th}(G) < R_{th}(B)$ とすることで、斜め視認性を改善する方法が提案されている（例えば、特許文献6参照）。

【0037】

しかしながら、カラーフィルタのもつ厚み方向位相差値は、用いる顔料の種類によって大きく異なることや、また、本発明者等は先に、該顔料の微細化や分散性、あるいはマトリックス樹脂（たとえばアクリル樹脂やカルド樹脂など）によって厚み方向位相差値の程度も大きくなることを見出しており、上述した高分子や複屈折低減粒子を含有させる方法では十分な効果が得られず、上述の問題を解決できなかった。

【0038】

特に、高コントラスト液晶表示装置向けの、有機顔料の分散性が良好なアクリル樹脂に代表される透明樹脂を基材とするカラーフィルタでは、大型TVなど近時要求される極めて高いコントラスト値（2000以上、より好ましくは、5000以上）を維持しながら斜め視認性を改善し、あわせて着色層が液晶に接する構成の液晶表示装置で発生する焼き付きなどの悪影響を同時に解決することは困難であった。

【0039】

加えて、従来技術では、単純に複屈折率の小さいカラーフィルタが優れたカラーフィルタであるとされており、斜め視認性を改善する手段については検討されていても、高コントラスト液晶表示装置として、液晶材料および光学補償層の複屈折率の波長分散性を考慮し、黒表示に問題ないレベルまでカラーフィルタの各色の厚み方向位相差を最適な値に調整する手段についてはほとんど検討されていなかった。

【0040】

上述のとおり、従来技術では、COA構造としたときに、オーバーコート層を設けることなく着色層材料の選定だけで表示不良を解決しながら、同時に、高コントラスト液晶表示装置として、液晶材料および光学補償層の複屈折率の波長分散性を考慮して、カラーフィルタの各色の厚み方向位相差を最適な値に調整することで、斜め視認性の向上、すな

10

20

30

40

50

わち、黒表示の色付きの問題を解決することは出来なかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0041】

【特許文献1】特開2004-117537号公報

【特許文献2】特開2006-113099号公報

【特許文献3】特開2000-136253号公報

【特許文献4】特開2000-187114号公報

【特許文献5】特開2001-242460号公報

【特許文献6】特開2007-212603号公報

【特許文献7】特開2007-328324号公報

【特許文献8】特開2007-225862号公報

【非特許文献】

【0042】

【非特許文献1】石鍋ら、The Society for Information Display Digest, 1094.(2000)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0043】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、COA構造を有する液晶表示装置において、画素電極にスリットが設けられていても、着色画素の電気的な性質が液晶配向不良や、スイッチングの閾値ずれに悪影響を与えることがなく、従って、透明樹脂による保護層を設けることなしに、高コントラストでかつ斜め視認性と正面視認性、及び着色層が液晶に与える焼き付きなどの不具合とともに改善したCOA基板を備える液晶表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0044】

上記課題を解決するため、本発明の一態様は、透明基板と、液晶駆動用のアクティブ素子、画素電極及びカラーフィルタを備えるアレイ基板とを具備し、前記透明基板及びアレイ基板の間に液晶を挟持してなる液晶表示装置において、前記カラーフィルタは、少なくとも赤色画素、緑色画素および青色画素を有し、これらの画素を構成する着色層の比誘電率が3.0~4.2の範囲にあり、かつ、前記赤色画素の厚み方向位相差値 $R_{th}(R)$ 、緑色画素の厚み方向位相差値 $R_{th}(G)$ 、および青色画素の厚み方向位相差値 $R_{th}(B)$ が、下記式(1)及び式(2)の双方を満たすことを特徴とする液晶表示装置を提供する。

【0045】

$$R_{th}(G) = 0 \cdots (1)$$

$$R_{th}(B) < R_{th}(G) > R_{th}(R) \cdots (2)$$

(式中、 $R_{th}(R)$ は赤色画素を通過する波長610nmの光に対する厚み方向位相差値、 $R_{th}(G)$ は緑色画素を通過する波長545nmの光に対する厚み方向位相差値、 $R_{th}(B)$ は青色画素を通過する波長450nmの光に対する厚み方向位相差値をそれぞれ表し、 $R_{th}(R)$ 、 $R_{th}(G)$ 及び $R_{th}(B)$ は、それぞれの画素の面内屈折率の平均から厚み方向屈折率を引いた値と、画素の厚み(nm)の積により得られる値である。)

以上のように構成される液晶表示装置において、前記緑色画素の厚み方向位相差値 $R_{th}(G)$ を、0nm~100nmの範囲にある値とすることが出来る。また、前記緑色画素を構成する着色層を、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含む緑色顔料を分散させるものとすることが出来る。

【0046】

更に、液晶表示装置は、前記着色層上に直接、前記画素電極が設けられ、前記画素電極

の開口部より着色層が露出している構成とすることが出来る。また、前記着色層の少なくとも1色以上がリタデーション調整剤を含むことが出来る。この場合、前記リタデーション調整剤として、少なくとも1つ以上の架橋性基を有する少なくとも1つ以上の平面構造基を有する化合物を用いることが出来る。

【0047】

また、前記着色層の誘電正接が、液晶の駆動周波数10Hz～500Hzの範囲で0.03以下であるものとすることが出来る。

【0048】

前記液晶表示装置を黒表示させたときの垂直方向から見たときの色度( $u(\quad)$ 、 $v(\quad)$ )と、表示面の法線方向から $\theta^\circ$ 傾けた方位から見たときの色度( $u(\theta)$ 、 $v(\theta)$ )の、下記式(4)で表される色度差 $\Delta uv$ が、 $0 < \theta \leq 60$ の範囲で0.02以下である構成とすることが出来る。

10

【0049】

$$\Delta uv = [ \{ u(\quad) - u(\theta) \}^2 + \{ v(\quad) - v(\theta) \}^2 ]^{1/2} \cdots (4)$$

また、前記透明基板として、液晶に接する側の面に、開口部を有する、液晶の配向を規制する透明導電膜を配設した透明基板を用いるとともに、前記液晶として、電界が存在しない状態でホモトロピック配向の液晶を用いることが出来る。

【0050】

或いは、前記液晶として、電界が存在しない状態でホモジニアス配向の液晶を用いることが出来る。

20

【発明の効果】

【0051】

本発明の一態様によると、VA方式やIPS方式の液晶表示装置に適用した際に、透明樹脂による保護層(オーバーコート層)を設けることなく、液晶配向不良、スイッチングの閾値ずれのない、すなわち、表示性能に悪影響を与えず、かつ、極めて高いコントラストでかつ斜め視認性と正面視認性、及び焼き付き等の不具合をともに改善した、COA基板を備える液晶表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0052】

30

【図1】着色画素積層スペーサを有するMVA方式の液晶表示装置を示す断面図である。

【図2】従来の着色画素積層スペーサを有するMVA方式の液晶表示装置を示す断面図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る液晶表示装置を製造するプロセスを示すフローチャート図である。

【図4】従来の突起を用いたMVA方式の液晶表示装置を示す断面図である。

【図5】MVA方式の液晶表示装置を示す断面図である。

【図6】従来のカラーw-フィルタを構成する着色層の誘電正接を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0053】

40

以下に、図面を参照して、本発明の種々の実施形態に係る液晶表示装置について、詳細に説明する。

【0054】

本発明の一実施形態に係る液晶表示装置は、透明基板と、液晶駆動用のアクティブ素子、画素電極及びカラーフィルタを備えるアレイ基板、いわゆるCOA基板とを具備し、前記透明基板及びアレイ基板の間に液晶を挟持してなる液晶表示装置であって、カラーフィルタを構成する着色層が所定の比誘電率を有し、各着色画素の厚み方向位相差値が所定の関係を有することを特徴とする。

【0055】

この液晶表示装置に用いられるCOA基板は、複数色の着色画素を構成する着色層を備

50

えており、これら複数色には赤、緑、青（RGB）の組み合わせや、イエロー、マゼンダ、シアン（YMC）の組み合わせが挙げられるが、以下に詳述するCOA基板の着色層は、赤、緑、青（RGB）の場合に特に好ましく適用できる。なお、これら着色画素のほか、透過率をあげるために透明樹脂からなる無着色の画素を併用してもよい。

#### 【0056】

本発明の一実施形態に係る液晶表示装置に用いられるCOA基板は、赤色画素の厚み方向位相差値 $Rth(R)$ 、緑色画素の厚み方向位相差値 $Rth(G)$ 、および青色画素の厚み方向位相差値 $Rth(B)$ が、下記式（1）及び式（2）の双方を満たしている。

#### 【0057】

$$Rth(G) = 0 \cdots (1)$$

$$Rth(B) < Rth(G) < Rth(R) \cdots (2)$$

（式中、 $Rth(R)$ は赤色画素を通過する波長610nmの光に対する厚み方向位相差値、 $Rth(G)$ は緑色画素を通過する波長545nmの光に対する厚み方向位相差値、 $Rth(B)$ は青色画素を通過する波長450nmの光に対する厚み方向位相差値をそれぞれ表し、 $Rth(R)$ 、 $Rth(G)$ 及び $Rth(B)$ は、それぞれの画素の面内屈折率の平均から厚み方向屈折率を引いた値と、画素の厚み（nm）の積により得られる値である。）

各着色画素の厚み方向位相差値が、上記式（1）及び式（2）の双方を満たすCOA基板を用いることにより、良好な斜め視認性を有する液晶表示装置を得ることが出来る。

#### 【0058】

各着色画素の厚み方向位相差値は、可視域（たとえば 光の波長 380nm～780nmの範囲）の透過光ピーク域の波長を含む連続した光を正面および複数の傾斜した角度から照射し、分光エリプソメータなどの位相差測定装置を用いて3次元屈折率を測定することで得られる。

#### 【0059】

例えば、赤色画素では610nm、緑色画素では545nm、青色画素では450nmの波長の光を用い、正面と入射角45度の少なくとも2方向からの光で位相差測定を行い、 $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ の3次元屈折率を得たのち、以下に示す式（3）により厚み方向位相差値（ $Rth$ ）を算出する。

#### 【0060】

$$Rth = \{ (Nx + Ny) / 2 - Nz \} \times d \cdots (3)$$

（式中、 $N_x$ は、着色画素層の平面内のx方向の屈折率であり、 $N_y$ は、着色画素層の平面内のy方向の屈折率であり、 $N_z$ は、着色画素層の厚み方向の屈折率であり、 $N_x$ を $N_x - N_y$ とする遅相軸とする。 $d$ は、着色画素層の厚み（nm）である。）

この際、測定する対象がCOA基板の着色層である場合は、R、G、Bの単一着色画素層のみを透過するように加工されたマスクを介して測定することで、単一着色画素層の位相差値を求めることができる。

#### 【0061】

また、例えば、610nmの波長の光を入射光として使用した場合は、赤色画素のみに起因する位相差値、545nmの場合は、緑色画素のみに起因する位相差値、450nmの場合は、青色画素のみに起因する位相差値としてそれぞれ単一着色画素層のおおよその値を見積もることができる。

#### 【0062】

なお、測定する対象がR、G、Bのうちいずれかの単一着色画素層（透明基板にCOA基板の着色層形成用の着色組成物の塗膜を単色で形成した構成）である場合は、マスクを介することなく位相差の測定が可能となる。

#### 【0063】

二軸性位相差フィルムなどのフィルムの厚み方向位相差値も同様の方法で測定できる。

#### 【0064】

以上説明した、カラーフィルタを、液晶セルの両外面にそれぞれ配置された偏光板の内

10

20

30

40

50

側に設けられた光学補償層を備える液晶表示装置に用いることにより、表示面垂直方向から見たときと斜め方向から見たときの色度差を所定の範囲内とすることが出来る。その結果、COA基板の着色層の各着色画素の表示領域を通過する光の偏光状態のばらつきが低減し、斜め方向および正面の視認性の良好な液晶表示装置を得ることが出来る。

【0065】

例えば、上記液晶表示装置を黒表示させてCIE1960表色系で表される色度(u、v)を測定し、垂直方向から見たときの色度(u( )、v( ))と、表示面の法線方向からθ°傾けた方位から見たときの色度(u(θ)、v(θ))の、下記式(4)で表される色度差Δuvを、0<θ<60の範囲で0.02以下とすることが好ましい。

【0066】

$$\Delta uv = [ \{ u( ) - u(\theta) \}^2 + \{ v( ) - v(\theta) \}^2 ]^{1/2} \cdots (4)$$

次に、本発明の一実施形態に係る液晶表示装置の原理について説明する。

【0067】

上述したVAモード等の液晶表示装置に用いられる光学補償層は、一般的に、 $n_x \times n_y > n_z$ で表される屈折率楕円体を有する二軸性位相差フィルムであるか、重合性液晶性及び/又は非重合性液晶性材料を塗布して形成される位相差フィルムであることがほとんどであり、これらのフィルムを使用した場合には、厚み方向位相差値Rthも通常、波長が大きくなるほど値が大きくなるか、波長が小さくなるほど値が大きくなる波長分散(以下、コーシーの分散式に従う、と称する)を有することとなる。

【0068】

一般的に斜めから見たときに液晶の複屈折性にも波長分散性を有するVAモード液晶表示装置に対しては、これらのフィルムのRthの波長分散が液晶の波長分散性を完全に補償していないと、特に黒表示時に斜めから見た表示特性を悪化させる不具合を生じさせる。すなわち、斜めから見たときに、黒表示が黄色味付き視認性に悪影響を及ぼしてしまう。

【0069】

また、液晶の視野角依存性に左右されないため広視野角液晶モードとして知られる前記IPSモードやFFSモードなどの液晶表示装置では、たとえば、 $n_x \times n_y \times n_z$ である二軸性の位相差フィルムであるか、前記したIPSモード向けの位相差フィルムの組み合わせであるか、あるいは、光学補償機能がないTACなどの透明保護膜であることがほとんどである(例えば、石鍋ら、SID Digest、1094.(2000)、石鍋ら、Jpn.J.Appl.Phys.、41、4553.(2002)参照)。

【0070】

一般的に厚み方向位相差の生じないIPSモード液晶表示装置に対しては、これらのフィルムの正の厚み方向位相差は光漏れの原因となり、特に黒表示時に斜めから見た表示特性を悪化させる不具合を生じさせることとなる。すなわち、斜めから見たときに、黒表示が黄色味付き視認性に悪影響を及ぼしていた。

【0071】

一方、COA基板の着色層の複屈折率の絶対値が0.01以下である、すなわち厚み方向位相差値(Rth)が、限りなく、RRth=GRth=BRth=0に近いことが通常望まれるが、本発明者等は、用いる顔料種、また該顔料の微細化や分散、あるいはマトリックス樹脂(たとえばアクリル樹脂やカルド樹脂など)によって赤色、緑色および青色の各色画素の厚み方向位相差値(Rth)がそれぞれ異なり、一例として赤色は正または負のRthを示し、青色は正のRthを示し、緑色は負のRthを示す性質を有することを見出している。

【0072】

この結果、表示面に対して正面(垂直方向)からの視認性は良いが、45度など斜めから観察した視認性(以下、斜め視認性と略称する)において、ある特定の色だけが光漏れすることになり、黒表示時に斜めから見た場合に赤味や青味、あるいは緑味などの色付き

10

20

30

40

50

を生じてしまう。

【 0 0 7 3 】

さらに重要なのは、C O A 基板の着色層の高コントラスト化が進む、すなわちC O A 基板の着色層の消偏性が小さくなるに従って、黒表示時に正面から見たときの色度は、偏光板のクロスニコルでの色度に近づくという点である。

【 0 0 7 4 】

偏光板の二色性も向上しており、近年においては高コントラストな偏光板が使用されるようになっているが、クロスニコルでの色相は青味であるものがほとんどである。すなわち、偏光板からの400nm付近の波長の光漏れが多いために、黒表示時の正面から見た時の色相は青味となっている。

10

【 0 0 7 5 】

従って、液晶、偏光板、位相差板、配向膜などの液晶表示装置の光学部材の組み合わせにおいて、最適な斜め視認性を得る組み合わせを選定する必要があり、正面から見たときと斜めから見た時の色変化を最小にするには、斜めから見たときの色度も青味にする必要がある。

【 0 0 7 6 】

本発明者らは、これらについて鋭意検討した結果、C O A 基板の着色層の各色厚み方向位相差値 $R_{th}$ が、下記式(1)及び(2)を満たすことで、良好な斜め視認性を有する液晶表示装置が得られることを見出した。

【 0 0 7 7 】

$$R_{th}(G) = 0 \cdots (1)$$

$$R_{th}(B) < R_{th}(G) < R_{th}(R) \cdots (2)$$

すなわち、緑色画素の厚み方向位相差値を0以上、青色および赤色画素の厚み方向位相差値を緑色画素の厚み方向位相差値より小さい値とすることにより、正面から見たときにはC O A 基板の着色層の厚み方向位相差値は影響を及ぼさず、斜めから見たときには青領域の光漏れが緑領域の光漏れより多くなり、青味を帯びることで、正面色度との色差を低減することが出来る。

20

【 0 0 7 8 】

このように、C O A 基板の着色層以外の構成部材、例えばT A C フィルムの波長分散性と組み合わせる場合、 $R_{th}(R) = R_{th}(G) = R_{th}(B) = 0$ 以外にも最適なC O A 基板の着色層の厚み方向位相差に関する値が存在することが見出された。

30

【 0 0 7 9 】

なお、良好な正面視認性、特に黒表示において黒輝度の低い引き締まった色を得るには、着色表示画素が顔料分散型の着色組成物を用いて形成されるC O A 基板の場合、顔料の1次粒子の粒度分布が、個数粒度分布の積算曲線において積算量が全体の50%に相当する粒子径 $d_{50}$ が40nm以下であるのが好ましく、 $d_{50}$ が30nm以下であるのがより好ましい。顔料の1次粒子の粒子径 $d_{50}$ がこのような範囲であることにより、斜め方向からだけでなく、正面方向からの視認性の良い液晶表示装置を得ることができるからである。

【 0 0 8 0 】

また、本発明者らは、C O A 基板を構成する着色画素に用いられる着色層の電気的な性質とV A 方式の液晶表示装置における表示不良の関係について種々検討した結果、V A 方式の液晶表示装置の、焼き付きや液晶配向不良やスイッチングの閾値ずれは主として着色層の比誘電率と相関が高いことを見出した。本発明者らの詳細な検討を通じて、これら液晶表示装置の不具合は、着色層の誘電率を4.2より小さくすることで改善できることを見いだした。I P S 方式の液晶表示装置でも同様、着色層の誘電率を4.2より小さくすることが画質向上に極めて有効である。

40

【 0 0 8 1 】

また、C O A 構造の液晶表示装置の場合、誘電正接の値により以下の説明がおおむね可能である。本発明者らの検討結果、誘電正接の大きな着色層、たとえば、0.033

50

以上、あるいは0.04以上である着色層の場合、液晶の焼き付きや配向不良に結びつくことが理解できている。誘電正接 ( $\tan \delta$ ) は理論電流に対する寄生抵抗に流れる電流の比である。誘電正接が比較的小さい場合は理論通りの電流が流れるのに対し、比較的大きい場合には電流は熱として消費されてしまう。

#### 【0082】

図5に示すようなCOA構造のVA方式液晶表示装置においては、COA基板に設けられた着色層がスリットを介して液晶に接するため、着色層の比誘電率の大きさにともなう寄生容量の増加があり、並行して他のセル内の部材(液晶、配向膜など)の比誘電率などの電気的特性の影響で、液晶分子の電荷の保持状態が不均一になる現象が発生する。

#### 【0083】

このように、電荷の保持状態が不均一になることで、液晶配向不良が発生、あるいはスイッチングの閾値ずれにより焼き付きが発生するといった表示不良となる。したがって、COA基板の着色画素を構成する着色層の比誘電率(あるいは大きな誘電正接)は、VA方式の液晶表示装置の表示特性を決める重要な特性となる。

#### 【0084】

比誘電率や誘電正接は、測定周波数に依存する値であるが、液晶駆動の1フレームが60Hzから240Hz程度であることから、周期(秒)すなわち周波数で60Hz近辺、おおむね10~500Hzの周波数での誘電率及び誘電正接に着目するのが適当である。

#### 【0085】

ここで従来のカラーフィルタに用いられている着色層の誘電正接の測定結果の一例を図6に示す。従来のカラーフィルタを構成する各色の着色層の誘電正接は、10Hz~500Hzの範囲で、着色層の種類により0.006~0.25程度の値を示す。特に、緑の着色層において誘電正接が大きいものが多く、実際に、少なくとも緑の着色層においては液晶挟持面との境界にオーバーコート層を設けないと液晶配向不良、スイッチングの閾値ずれなどが顕著に発生し易かった。

#### 【0086】

本発明者らは、COA構造の、画素電極にスリットを有するVA方式の液晶表示装置において、着色層と液晶挟持面との境界にオーバーコート層を設けることなく、液晶配向不良、スイッチングの閾値ずれなどを解消し、薄膜トランジスタへの干渉を起さない表示品位を向上させることの可能な液晶表示装置を提供するために、着色層の特徴的な誘電特性の改善について種々検討を行った。

#### 【0087】

一般に、液晶や配向膜などは誘電正接が比較的小さい材料を用いて形成されており、その値は一般的に0.005~0.02程度の値である。したがって、VA方式の液晶表示装置に用いるCOA基板の着色画素を構成する着色層の誘電正接の値は、液晶及び配向膜と同程度の値であることが好ましいと考えられる。

#### 【0088】

すなわち、多色化されたCOA構造の液晶表示装置において、COA基板に設けられた着色画素を構成する着色層の誘電正接が10Hz~500Hzの範囲で0.03程度以下、好ましくは0.02以下とすることで、画素上にオーバーコート層を設けることなく、画素配向不良、閾値ずれなどの表示品位の低下を効果的に防止し得ることを見出した。着色層の誘電正接は低いほど好ましいが、着色層の材料の特性上、現時点では0.005~0.006程度が下限となる。

#### 【0089】

また、本発明者らは種々検討を行った結果、本発明の液晶表示装置においては、着色層の比誘電率を周波数10Hz~500Hzの範囲で4.2以下でなければならないことを見出した。比誘電率は誘電体内に蓄積される電荷量の指標であり、着色層において著しく値が大きいと信号線と画素電極の間に寄生容量カップリングを生じ、RC遅延やクロストークといった表示不具合の原因となる。したがって、COA基板の着色層の比誘電率は、10Hz~500Hzの周波数で4.2以下であることが必要であり、さらに好ましくは

10

20

30

40

50

4.0以下である。比誘電率は低いほうが好ましいが、低い比誘電率の樹脂材料(2.5が下限)を前提としても有機顔料との関係で、特性上の再現性を含めて、3.0がほぼ下限である。

【0090】

従来、これらの特性を実現する方法としては、例えば、上述した特許文献1または2において、誘電正接の高い成分である顔料の濃度を一定以下とすることや、顔料の純度を向上させ、顔料自体の誘電正接を小さくすることが報告されている。

【0091】

しかし、これらの方法では、顔料の選択の自由度が制限されるため、様々な色特性の要求に対応することは労力的、時間的、あるいはコスト的に困難となる場合がある。そこで、本発明者らは、鋭意検討の結果、誘電正接が0.008以下である樹脂を含有する着色樹脂組成物を用いて着色層を形成することにより、着色層の誘電正接を0.03以下に抑えることが容易に可能となることを見出した。これにより、顔料の選択の幅が広がるため、様々な要求仕様に対応した色特性をもつカラーフィルタを容易に提供することが可能となり、開発のスピードアップ、開発費や材料費のコストダウンにもつながる。

【0092】

図1は、本発明の一実施形態に係る液晶表示装置が適用可能な、MVA方式のCOA構造液晶表示装置の構造の一例を示す断面図である。

【0093】

図1に示すように、この液晶表示装置は、対向基板1とCOA基板2とを、間に液晶層4を介在させて対向配置した構成を有する。対向基板1は、ガラス基板11上にスリット14を有する共通電極13が設けられた構成を有し、COA基板2は、ガラス基板21上に薄膜トランジスタ3、複数色の着色画素からなる着色層(カラーフィルタ)23、スリット26を有する画素電極24が設けられた構成を有する。

【0094】

なお、対向基板1とCOA基板2の対向面とは反対側、即ち外側には、偏光板12,22が設けられおり、また対向面、即ち液晶層4と接する面には配向膜15,27が形成されている。

【0095】

画素電極24は、ITO(酸化インジウム・スズ)、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ガリウムなどからなる透明導電膜であり、スリット26は、画素電極24のフォトリソグラフィによって形成される。

【0096】

対向基板1とCOA基板2との間を所定の間隔とするために、着色画素の積層からなるフォトリソ Spacer 28が設けられている。このフォトリソ Spacer 28は、着色層23上に着色ドットパターンを積層することにより構成されている。これら着色ドットパターンは、緑色画素、赤色画素、及び青色画素の形成に用いた着色層の材料と同一の材料を用い、この3色の着色画素の形成と同時に形成されたものである。積層は、所定の着色層上に他の着色層の形成に用いた着色パターンを1色~2色を形成することにより行い、積層数はフォトリソ Spacerの仕様に応じて適宜選択してよい。

【0097】

フォトリソ Spacer 28が形成されたガラス基板21上の全面に画素電極24が設けられた後に、フォトリソグラフィによってスリット26が形成されるが、フォトリソ Spacer 28上にも画素電極24が形成されるため、対向基板1との電氣的ショートを防ぐために、フォトリソ Spacer 28上の画素電極24は、スリット26の形成時に除去する必要がある。

【0098】

図2は、MVA方式のCOA構造液晶表示装置の従来の例を示す断面図である。この構造に対しても、上述した本発明の一実施形態に係る液晶表示装置が適用可能である。

【0099】

この液晶表示装置は、フォトリソ Spacer 28上の画素電極24の部分の上に、絶縁ドット

10

20

30

40

50

トパターン 29 が形成されていることを除いて、図 1 に示す液晶表示装置と同様の構造を有する。

【0100】

この場合、絶縁ドットパターン 29 は、対向基板 1 との電氣的ショートを防止するために設けられるが、図 1 に示す構造の液晶表示装置のように、フォトスペーサー 28 上の画素電極 24 をスリット 26 の形成と同時にフォトエッチングによって除去することにより不要となるため、それによって廉価な COA 基板及び液晶表示装置が得られる。

【0101】

以下に、本実施形態に係る液晶表示装置に用いる COA 基板を得るための方法を記述する。本実施形態に用いる COA 基板は、少なくとも透明基板上に複数色の画素を備えており、当該複数色の画素は少なくとも着色層から構成されている。複数色には赤、緑、青 (RGB) の組み合わせやイエロー、マゼンダ、シアン (YMC) の組み合わせが挙げられるが、本発明の液晶表示装置に用いる COA 基板は赤、緑、青 (RGB) の着色層を有する COA 基板 (すなわち RGB 系) に対して特に好ましく適用できる。

10

【0102】

本実施形態に用いる COA 基板は、画素の形成面を液晶挟持面側に向けて、液晶表示装置に組み込まれて使用される。必要に応じて画素上には配向膜が形成される。また、本実施形態に用いる COA 基板は、着色層の電気特性の影響を液晶駆動電界中に及ぼさないために着色層を覆うオーバーコート層を設ける必要がなく、そのため歩留まりがよく、コストダウンにつながる。また液晶と画素との距離がより近くなるため、視野角が向上し、高精細な液晶表示装置を提供することができる。

20

【0103】

このように、本実施形態に用いる COA 基板は、着色層の電気特性を補うためにオーバーコート層を設ける必要はないが、アレイ基板平坦化等の目的で樹脂による層を設けることができる。この場合、従来のオーバーコート層のような厚みは必要ではない。

【0104】

本実施形態に用いる COA 基板の透明基板は、可視光に対してある程度の透過率を有するものが好ましく、より好ましくは 80% 以上の透過率を有するものを用いることができる。一般に液晶表示装置に用いられているものでよく、PET などのプラスチック基板やガラスが挙げられるが、通常はガラス基板を用いるとよい。

30

【0105】

透明基板上への着色層の作製方法は、公知のインクジェット法、印刷法、フォトリソグラフィ法、エッチング法など何れの方法で作製しても構わない。しかし、高精細、分光特性の制御性及び再現性等を考慮すれば、透明な樹脂中に顔料を、光開始剤、重合性モノマーと共に適当な溶剤に分散させた着色樹脂組成物を透明基板上に塗布膜を形成し、塗布膜にパターン露光、現像することで一色の着色層を形成する工程を各色毎に繰り返し行って COA 基板を作製するフォトレジスト法が好ましい。

【0106】

本実施形態に用いる COA 基板が備える画素を構成する着色層は、着色樹脂組成物を調製してフォトリソグラフィ法により形成する場合は、例えば以下の方法に従う。

40

【0107】

まず、着色剤となる顔料を透明な樹脂中に光開始剤、重合性モノマーと共に適当な溶剤に分散させる。分散させる方法はミルベース、3本ロール、ジェットミル等様々な方法があり特に限定されるものではない。

【0108】

着色層の形成に好適に用いることが出来る有機顔料の具体例を、以下にカラーインデックス番号で示す。

【0109】

赤色画素を形成するための赤色組成物には、例えば C . I . Pigment Red 7、9、14、41、48 : 1、48 : 2、48 : 3、48 : 4、81 : 1、81 : 2、

50

81 : 3、97、122、123、146、149、168、177、178、179、180、184、185、187、192、200、202、208、210、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、246、254、255、264、272、279等の赤色顔料を用いることができる。赤色組成物には、黄色顔料、橙色顔料を併用することができる。

#### 【0110】

赤色画素が、これら顔料のなかでジケトピロロピロール系赤色顔料、アントラキノン系赤色顔料のうち1種類以上を含む場合には、任意のR t hを得ることが容易になるため、好ましい。なぜなら、これらの赤色顔料は、透過性に優れ、また、顔料の合成方法、及びその微細化処理を工夫することにより、高コントラストでかつR t hを負から正の方向へ移動させることができ、その絶対値もある程度制御可能であるからである。

10

#### 【0111】

R t hの値は、用いる顔料の配合比による加減律が、ほぼ成り立つと言って良い。顔料の使用量は、顔料の合計重量を基準として、ジケトピロロピロール系赤色顔料を0 ~ 100重量%、好ましくは10 ~ 90重量%、アントラキノン系赤色顔料を0 ~ 66重量%、好ましくは5 ~ 70重量%とすることが、画素の色相や明度、膜厚、コントラスト等の点から好ましく、特に、コントラストに着目した場合、ジケトピロロピロール系赤色顔料を25 ~ 75重量%、アントラキノン系赤色顔料を30 ~ 60重量%とすることがより好ましい。

#### 【0112】

20

また、赤色画素には色相を調整する目的で黄色顔料や橙色顔料を含有させることができるが、高コントラスト化の点からアゾ金属錯体系黄色顔料を用いることが好ましい。その使用量は、顔料の合計重量を基準として5 ~ 25重量%であることが好ましく、5重量%未満の場合には、十分な明度向上などの色相調整が困難となり、30重量%を超える場合には、色相が黄味にシフトし過ぎるため、色再現性は悪くなる。

#### 【0113】

黄色顔料としてはC . I . Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、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、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、144、146、147、148、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、199、213、214等が挙げられる。

30

#### 【0114】

橙色顔料としてはC . I . Pigment Orange 36、43、51、55、59、61、71、73等が挙げられる。

40

#### 【0115】

上記において、ジケトピロロピロール系赤色顔料としては、C . I . Pigment Red 254、アントラキノン系赤色顔料としては、C . I . Pigment Red 177、アゾ金属錯体系黄色顔料としてはC . I . Pigment Yellow 150が、優れた耐光性、耐熱性、透明性、および着色力等の点から好適である。

#### 【0116】

緑色フィルタセグメントを形成するための緑色組成物には、例えばC . I . Pigment Green 7、10、36、37、58等の緑色顔料、好ましくはC . I . Pigment Green 58を用いることができる。緑色組成物には赤色組成物と同様の黄色顔料を併用することができる。

50

## 【0117】

緑色画素が、これら顔料のなかでハロゲン化金属フタロシアニン系緑色顔料、アゾ系黄色顔料、及びキノフタロン系黄色顔料のうちの少なくとも1種を含むことが、任意のR t hを得ることが容易になるため好ましい。なぜなら、ハロゲン化金属フタロシアニン系緑色顔料は、中心金属を選択することにより、ある程度R t h ( G )を制御することが可能であるからであり、例えば、中心金属が銅の場合、R t hは負の値となるが、中心金属が亜鉛の場合は、R t hの値は銅が中心金属のときよりも0から正の値へ大きくすることができる。また、アゾ系黄色顔料は、微細化処理に関わらず正のR t h ( G )を、キノフタロン系黄色顔料は、微細化処理に関わらず負のR t h ( G )が得られ、これらを併用することで所望のR t hを得やすいからである。

10

## 【0118】

緑色画素についても、R t hの値は、用いる顔料の配合比による加減律が、ほぼ成り立つと言って良い。顔料の使用量は、顔料の合計重量を基準として、ハロゲン化金属フタロシアニン系緑色顔料を30～90重量%、アゾ系黄色顔料及び/又はキノフタロン系黄色顔料を0～60重量%、好ましくは5～60重量%とすることが、画素の色相や明度、膜厚等の点から好ましい。さらに、ハロゲン化金属フタロシアニン系緑色顔料を50～85重量%、アゾ系黄色顔料を5～45重量%、キノフタロン系黄色顔料を5～45重量%とすることがより好ましい。とくにハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好適である。ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に異種の中心金属の顔料、たとえばハロゲン化銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料を併用しても良い。

20

## 【0119】

ハロゲン化金属フタロシアニン系緑色顔料としては、C . I . Pigment Green 7、36、58、アゾ系黄色顔料としてはC . I . Pigment Yellow 150、キノフタロン系黄色顔料としてはC . I . Pigment Yellow 138が、優れた耐光性、耐熱性、透明性、および着色力等の点から好適である。

## 【0120】

青色フィルタセグメントを形成するための青色組成物には、例えばC . I . Pigment Blue 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、64、80等の青色顔料、好ましくはC . I . Pigment Blue 15 : 6を用いることができる。

30

## 【0121】

また、青色組成物には、C . I . Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料、好ましくはC . I . Pigment Violet 23を併用することができる。

## 【0122】

その使用量は、顔料の合計重量を基準として、金属フタロシアニン系青色顔料を40～100重量%、ジオキサジン系紫色顔料を0～50重量%、好ましくは1～50重量%とすることが、画素の色相や明度、膜厚等の点から好ましく、さらに、金属フタロシアニン系青色顔料を50～98重量%、ジオキサジン系紫色顔料を2～25重量%とすることがより好ましい。

40

## 【0123】

上記において金属フタロシアニン系青色顔料としてはC . I . Pigment Blue 15 : 6、ジオキサジン系紫色顔料としてはC . I . Pigment Violet 23が、優れた耐光性、耐熱性、透明性、および着色力等の点から好適である。

## 【0124】

また、上記有機顔料と組み合わせて、彩度と明度のバランスを取りつつ良好な塗布性、感度、現像性等を確保するために、無機顔料を組み合わせて用いることも可能である。無機顔料としては、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄（III））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑等の金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉等が挙げられる。さらに、調色のため、耐熱性を低下させない範囲内で染料を含有させることが

50

できる。

【0125】

着色画素に含まれる顔料は、COA基板の着色層の高輝度化、高コントラスト化を実現させるため、微細化されていることが好ましく、平均一次粒子径が小さいことが好ましい。顔料の平均一次粒子径は、顔料を透過型電子顕微鏡で撮り、その写真の画像解析により算出できる。

【0126】

顔料の平均一次粒子径は、40nm以下であることが好ましく、より好ましくは30nm以下であり、更に好ましくは20nm以下である。また、平均一次粒子径は5nm以上であることが好ましい。顔料の平均一次粒子径が上限値より大きい場合には、液晶表示装置の黒表示時の視認性が悪い。また、下限値より小さい場合は、顔料分散が難しくなり、着色組成物としての安定性を保ち、流動性を確保することが困難になる。

10

【0127】

その結果、COA基板の着色層の輝度、色特性が悪化する。特に、平均一次粒子径が40 $\mu$ mを超える有機顔料は、正面視認性に悪影響を与える。

【0128】

また、透明基板上に形成された各色画素を2枚の偏光板の間に挟み、一方の偏光板側からバックライトを当てて、他方の偏光板を透過した光を輝度計にて測定し、偏光板が平行状態における光の輝度(Lp)と直交状態における光の輝度(Lc)の比より算出されるコントラストCは、 $C = Lp / Lc$ より算出され、CSは着色画素がない基板のみ、CRは赤色画素、CGは緑色画素、CBは青色画素のコントラストを表す場合、 $CR / CS > 0.45$ 、かつ、 $CG / CS > 0.45$ 、かつ、 $CB / CS > 0.45$ を満たす場合に、表6に示すように液晶表示装置の黒表示時の正面視認性が優れたものとなる。すなわち、光漏れの少ない締まった黒表示を再現できる。

20

【0129】

$CR / CS > 0.45$ 、かつ、 $CG / CS > 0.45$ 、かつ、 $CB / CS > 0.45$ を満たさない場合、すなわち、 $CR / CS \leq 0.45$ 、または、 $CG / CS \leq 0.45$ 、または、 $CB / CS \leq 0.45$ の場合には、黒表示時の光漏れが多くなり、優れた正面視認性の液晶表示装置が得られなくなる。

【0130】

さらに、色毎のリタレーション差を小さくすることにより、斜め視認性と正面視認性がともに優れた液晶表示装置となる。

30

【0131】

なお、 $CR / CS > 0.45$ かつ、 $CG / CS > 0.45$ 、かつ、 $CB / CS > 0.45$ を満たしても、色毎のリタレーション差が大きい場合、斜め視認性が不十分であることがある。

【0132】

顔料の平均一次粒子径および厚み方向位相差を制御する手段としては、顔料を機械的に粉砕して一次粒子径および粒子形状を制御する方法(磨砕法と呼ぶ)、良溶媒に溶解したものを貧溶媒に投入して所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を析出させる方法(析出法と呼ぶ)、および合成時に所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を製造する方法(合成析出法と呼ぶ)等がある。使用する顔料の合成法や化学的性質等により、個々の顔料について適当な方法を選択して行うことができる。

40

【0133】

以下に、それぞれの方法について説明するが、本発明の一実施形態に係るCOA基板の着色層を構成する着色画素層に含まれる顔料の一次粒子径および粒子形状の制御方法としては、いずれを用いてもよい。

【0134】

磨砕法は、顔料をボールミル、サンドミルまたはニーダーなどを用いて、食塩等の水溶性の無機塩などの磨砕剤およびそれを溶解しない水溶性有機溶剤とともに機械的に混練(

50

以下、この処理をソルトミリングと呼ぶ)した後、無機塩と有機溶剤を水洗除去し、乾燥することにより所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を得る方法である。

【0135】

ただし、ソルトミリング処理により、顔料が結晶成長する場合があるため、処理時に上記有機溶剤に少なくとも一部溶解する固形の樹脂や顔料分散剤を加えて、結晶成長を防ぐ方法が有効である。

【0136】

顔料と無機塩の比率は、無機塩の比率が多くなると顔料の微細化効率は良くなるが、顔料の処理量が少なくなるために生産性が低下する。一般的には、顔料が1重量部に対して無機塩を1～30重量部、好ましくは2～20重量部用いるのが良い。また、上記水溶性有機溶剤は、顔料と無機塩とが均一な固まりとなるように加えるもので、顔料と無機塩との配合比にもよるが、通常は顔料1重量部に対して0.5～30重量部の量で用いられる。

10

【0137】

磨砕法についてさらに具体的には、顔料と水溶性の無機塩の混合物に湿潤剤として少量の水溶性有機溶剤を加え、ニーダー等で強く練り込んだ後、この混合物を水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌し、スラリー状とする。次に、このスラリーを濾過、水洗して乾燥することにより、所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を得ることができる。

【0138】

析出法は、顔料を適当な良溶媒に溶解させたのち、貧溶媒と混ぜ合わせて、所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を析出させる方法であり、溶媒の種類や量、析出温度、析出速度などにより、一次粒子径の大きさおよび粒子形状を制御することができる。

20

【0139】

一般に、顔料は溶媒に溶けにくいいため、使用できる溶媒は限られるが、例として濃硫酸、ポリリン酸、クロロスルホン酸などの強酸性溶媒、または液体アンモニア、ナトリウムメチラートのジメチルホルムアミド溶液などの塩基性溶媒などが知られている。

【0140】

析出法の代表例としては、酸性溶剤に顔料を溶解させた溶液を他の溶媒中に注入し、再析出させて微細粒子を得るアシッドペースティング法がある。工業的にはコストの観点から硫酸溶液を水に注入する方法が一般的である。使用する硫酸の濃度は特に限定されないが、95～100重量%が好ましい。顔料に対する硫酸の使用量は特に限定されないが、少なすぎると溶液粘度が高くハンドリングが悪くなり、逆に多すぎると顔料の処理効率が低下するため、顔料に対して3～10倍の重量の硫酸を用いることが好ましい。

30

【0141】

なお、顔料は完全溶解している必要はない。溶解時の温度は0～50℃が好ましく、これ以下では硫酸が凍結する恐れがあり、かつ溶解度も低くなる。高温すぎると副反応が起こりやすくなる。

【0142】

注入される水の温度は1～60℃が好ましく、この温度以上で注入を始めると硫酸の溶解熱で沸騰が生じ、作業が危険である。これ以下の温度では凍結してしまう。注入にかかる時間は顔料1部に対して0.1～30分が好ましい。時間が長くなるほど一次粒子径は大きくなる傾向がある。

40

【0143】

顔料の一次粒子径および粒子形状の制御は、アシッドペースティング法などの析出法とソルトミリング法などの磨砕法を組み合わせた手法を選択することにより、顔料の整粒度合を考慮しつつ行うことができ、さらにはこのとき分散体としての流動性も確保できることからより好ましい。

【0144】

ソルトミリング時あるいはアシッドペースティング時には、一次粒子径および粒子形状制御に伴う顔料の凝集を防ぐために、下記に示す色素誘導体や樹脂型顔料分散剤、界面活

50

性剤等の分散助剤を併用することもできる。

【0145】

また、一次粒子径および粒子形状制御を2種類以上の顔料を共存させた形で行うことにより、単独では分散が困難な顔料であっても安定な分散体として仕上げるができる。

【0146】

特殊な析出法としてロイコ法がある。フラバントロン系、ペリノン系、ペリレン系、インダントロン系等の建染染料系顔料は、アルカリ性ハイドロサルファイトで還元すると、キノン基がハイドロキノンのナトリウム塩（ロイコ化合物）になって水溶性になる。この水溶液に適当な酸化剤を加えて酸化することにより、水に不溶性の一次粒子径の小さな顔料を析出させることができる。

10

【0147】

合成析出法は、顔料を合成すると同時に所望の一次粒子径および粒子形状の顔料を析出させる方法である。しかし、生成した微細顔料を溶媒中から取り出す場合、顔料粒子が凝集して大きな二次粒子になっていないと一般的な分離法である濾過が困難になるため、通常、二次凝集が起きやすい水系で合成されるアゾ系等の顔料に適用されている。

【0148】

さらに、顔料の一次粒子径および粒子形状を制御する手段として、顔料を高速のサンドミル等で長時間分散すること（顔料を乾式粉碎する、いわゆるドライミリング法）により、顔料の一次粒子径を小さくすると同時に分散することも可能である。

【0149】

また、本実施形態に係るCOA基板の着色層には、特に斜め視認性を改善する目的で、1色以上のカラーフィルタ着色組成物にリタレーション調整剤を添加することができる。リタレーション調整剤は、カラーフィルタの厚み方向の位相差を調整できる添加剤である。

20

【0150】

着色層形成のための着色樹脂組成物に添加して好適な、さらにCOA構造の液晶表示装置においてオーバーコート層を設ける必要性をなくするリタレーション調整剤として使用することが出来る化合物は、1000あるいは3000以上の高いコントラストを確保するために、分散性の良好な有機化合物であることが望ましい。さらに、可視光領域の400～700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上で、かつ、誘電正接が周波数10Hz～500Hzの範囲で0.03以下となる化合物であるのがよい。この化合物には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、および感光性樹脂が含まれる。透明樹脂には、必要に応じて、その前駆体である、放射線照射により硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーを単独で、または2種以上混合して用いることができる。

30

【0151】

具体的には、無機物など粒子形状のものも採用可能であるが、光散乱性や消偏性の観点から避けたほうが望ましい。また、複数色の着色層を透明基板などの上に形成する場合、全色にリタレーション調整剤を添加しても良いが、1色ないし2色に限定して添加することも可能である。

40

【0152】

具体的なリタレーション調整剤としては、一つ以上の架橋性基を有する平面構造基を有する有機化合物であるメラミン樹脂、ポリフィリン化合物、および重合性液晶化合物、1つ以上の芳香族含有モノマーを70～90mol%含有するアクリル樹脂から選択された1種以上を選択することが出来る。リタレーションを増加させるリタレーション調整剤の増量と分散技術により、着色層のリタレーションを大きく増やすことができる。本発明者らは、上記メラミン樹脂等の添加量等の工夫により100nm前後のリタレーションをもつ着色層の確認を行っている。

【0153】

通常、顔料や他の樹脂と正負逆の複屈折率をもつ平面構造基を有する粒子を添加するだ

50

けで、膜全体の R t h を打ち消すことが可能であると考えられる。しかし、単に平面構造基をもつ粒子を添加するだけでは、粒子自体がランダムに配向してしまい、膜全体の R t h への影響は小さいものになってしまう。

【 0 1 5 4 】

そこで本発明者らは鋭意検討した結果、リタレーション調整剤が有する平面構造基に少なくとも 1 つ以上の架橋性基を持たせることで、膜全体の R t h が大きく変化し、十分な効果が得られることを見出した。また、平面構造基を持つ調整剤の中でも、該平面構造基が芳香族であって、樹脂固形分中に該芳香族を有するモノマーが 70 ~ 90 m o l % 含有されているアクリル樹脂である場合に、リタレーション調整剤として十分な効果が得られることを見出した。

10

【 0 1 5 5 】

すなわち、例えば、リタレーション調整剤がフォトリソ工程での光硬化プロセスもしくは熱硬化プロセス中で架橋する官能基を有することで、平面構造基が自由に回転しないこと、および熱硬化時の収縮の際に平面構造基がより同じ方向に配向して固定されやすいことにより、厚み方向の位相差 R t h の値を（正の方向に）大きくすることができる。すなわち位相差調整剤としての機能を発現させることができる。

【 0 1 5 6 】

一つ以上の架橋性基を有する平面構造基を有する有機化合物であるメラミン化合物、ポリフィリン化合物、および重合性液晶化合物の平面構造基としては、芳香族環を少なくとも 1 つ以上有するものであり、単環式炭化水素では、フェニル基、クメニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、トリチル基など、多環式炭化水素ではペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ビフェニレン基、アセナフチレン基、フルオレン基、フェナントリル基、アントラセン基、トリフェニレン基、ピレン基、ナфтаセン基、ペンタフェン基、ペンタセン基、テトラフェニレン基、トリナフチレン基などを有する公知の化合物を使用することができる。ヘテロ単環化合物では、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、トリアジン基など、ヘテロ多環化合物では、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、プリニル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、シノリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、アクリジニル基、ポルフィリン基などを有する公知の化合物が例示でき、これらは、炭化水素基、ハロゲン基などの置換基を有するものであってもよい。

20

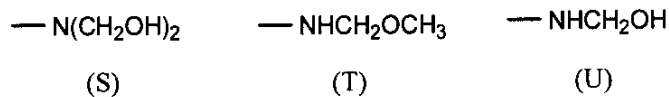
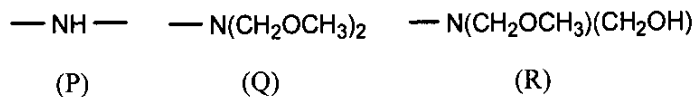
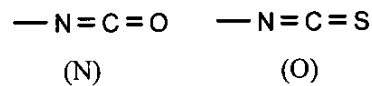
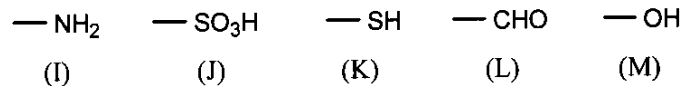
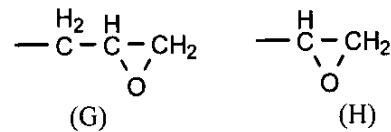
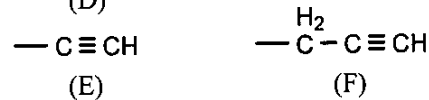
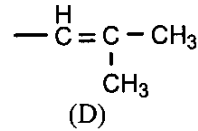
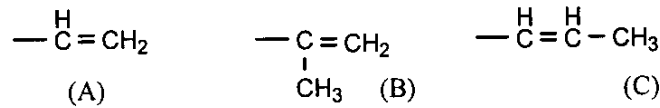
30

【 0 1 5 7 】

該平面構造基に付属する少なくとも 1 つ以上の架橋性基としては、下記式により表される不飽和重合性基（ A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F ）または官能基（ I 、 J 、 K 、 L 、 M 、 N 、 O ）または熱重合性基（ G 、 H 、 P 、 Q 、 R 、 S 、 T 、 U ）であることが好ましく、エポキシ基（ G 、 H ）がさらに好ましく用いられ、 P ~ U が最も好ましく用いられる。

## 【化 1】

(I)



## 【0158】

また、不飽和重合性基では、エチレン性不飽和重合性基(A、B、C、D)であることがさらに好ましく、また、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ なども好適に用いられる。

## 【0159】

これらの架橋性基は、該平面構造基に少なくとも1つ以上の水酸基等の反応性官能基を有する場合に、グリシジル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシソシアネート、トリレン-2、4-ジイソシアネート等の上記反応性官能基と反応する官能基およびエチレン性不飽和基を有する化合物を公知の方法で反応させることによって、容易に得られる。

## 【0160】

本発明者らは鋭意検討した結果、平面構造基に少なくとも1つ以上の架橋性基を持たせることで、膜の架橋密度が向上し、平面構造基間の電荷移動が容易となることで電気特性が向上することを見出した。

## 【0161】

熱硬化性樹脂には、メラミン化合物として、下記に示す構造式(II)を有する化合物およびその多量体を例示することができる。

10

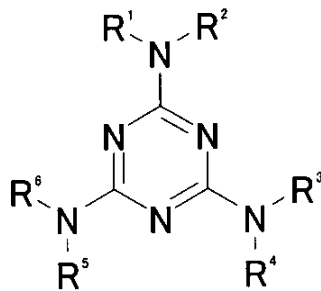
20

30

40

## 【化 2】

(II)



10

## 【 0 1 6 2 】

(式中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ水素原子又は  $CH_2OR$  ( $R$  は水素原子、又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^6$  において同一であっても異なっても良い。)を表し、 $R^1 \sim R^6$  は同一であっても異なっても良い。) 2 種類以上のホモポリマーまたはコポリマーを併用してもよいし、上記のメラミン化合物とイソシアネート基を含有する化合物とを反応させてなるものを用いてもよい。

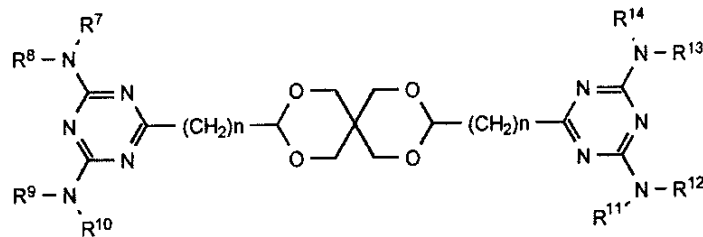
## 【 0 1 6 3 】

また、上記以外に 1, 3, 5 - トリアジン環を有する化合物で、例えば特開 2001 - 166144 公報に記載のものを使用することができる。また下記に示す構造式 (III)

20

## 【化 3】

(III)



30

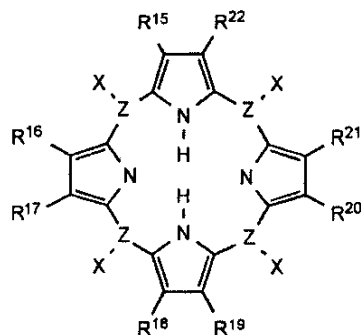
## 【 0 1 6 4 】

( $R^7$  から  $R^{14}$  はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基であり、水素原子であることが特に好ましい。)

または下記一般式 (IV) で表されるポルフィリン骨格を有する化合物を好ましく用いることができる。 $n$  は 1 ~ 20 の整数であり、2 であるものが好ましく用いられる。

## 【化 4】

(IV)



40

## 【 0 1 6 5 】

式中、 $R^{15} \sim R^{22}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、置換もしくは未置換のフェノキシ基、置換もしくは未置換のナフトキシ基、置換

50

もしくは未置換のフェニルチオ基、または置換もしくは未置換のナフチルチオ基を表す。

本発明で用いる一般式(IV)で表されるポルフィリン化合物の具体例を以下に記載する。 $R^{15} \sim R^{22}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などがあげられる。また、アルコキシ基およびチオアルキル基としては、特に限定されるものではないが、置換基中のアルキル基が炭素数1～12の直鎖、分岐或いは環状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖、分岐或いは環状のアルキル基が特に好ましい。Zは $-CH_2-$ 、 $-N-$ を表す。

【0166】

アルコキシ基中およびチオアルキル基中のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、*neo*-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、*n*-オクチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-ジメチルヘキシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、1,3,5,7-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、*n*-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-シクロペンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-シクロヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基等が挙げられる。

【0167】

置換もしくは未置換のフェノキシ基の具体例としては、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2,4-ジメチルフェノキシ基、3,4-ジメチルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、4-アミノフェノキシ基、4-ジメチルアミノフェノキシ基、4-ジエチルアミノフェノキシ基等が挙げられる。

【0168】

置換もしくは未置換のナフトキシ基の具体例としては、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、ニトロナフトキシ基、シアノナフトキシ基、ヒドロキシナフトキシ基、メチルナフトキシ基、トリフルオロメチルナフトキシ基等が挙げられる。

【0169】

置換もしくは未置換のフェニルチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2-エチルフェニルチオ基、3-エチルフェニルチオ基、4-エチルフェニルチオ基、2,4-ジメチルフェニルチオ基、3,4-ジメチルフェニルチオ基、4-*t*-ブチルフェニルチオ基、4-アミノフェニルチオ基、4-ジメチルアミノフェニルチオ基、4-ジエチルアミノフェニルチオ基等が挙げられる。

【0170】

置換もしくは未置換のナフチルチオ基の具体例としては、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ニトロナフチルチオ基、シアノナフチルチオ基、ヒドロキシナフチルチオ基

10

20

30

40

50

、メチルナフチルチオ基、トリフルオロメチルナフチルチオ基等が挙げられる。

【 0 1 7 1 】

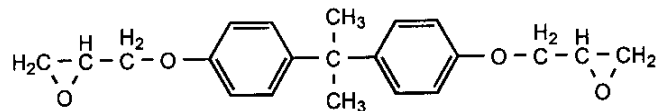
Xは二種類以上の化合物（例えば、1，3，5 - トリアジン環を有する化合物とポルフィリン骨格を有する化合物と）を併用してもよい。

【 0 1 7 2 】

上記の含平面構造基エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールAD型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物；例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物；例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン等のグリシジルアミン系エポキシ化合物；例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等のグリシジレステル系エポキシ化合物；例えば、トリグリシジレイソシアヌレート、グリシジルグリシドオキシアリヒダントイン等の複素還式エポキシ化合物などが例示できる。下式(V)にその例を示す。

【化5】

(V)

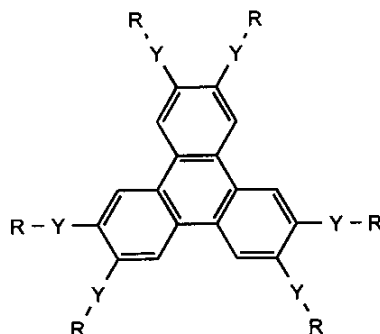


【 0 1 7 3 】

重合性液晶化合物としては、棒状液晶性分子またはディスコティック液晶性分子が好ましく、ディスコティック液晶性分子が特に好ましい。棒状液晶性分子としては、特開2006-16599号公報に記載のものが好んで用いられ、その他、例えばアゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類なども用いられる。ディスコティック液晶性分子としては、例えば特開平8-27284公報に記載のものを使用できる。以下にその例を示す。

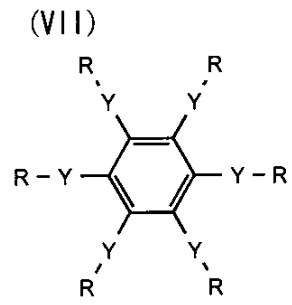
【化6】

(VI)



【 0 1 7 4 】

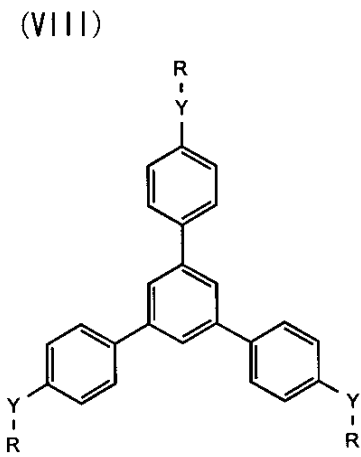
【化7】



【0175】

10

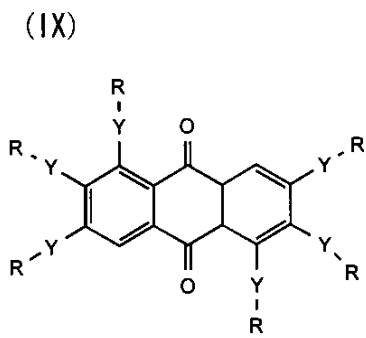
【化8】



20

【0176】

【化9】

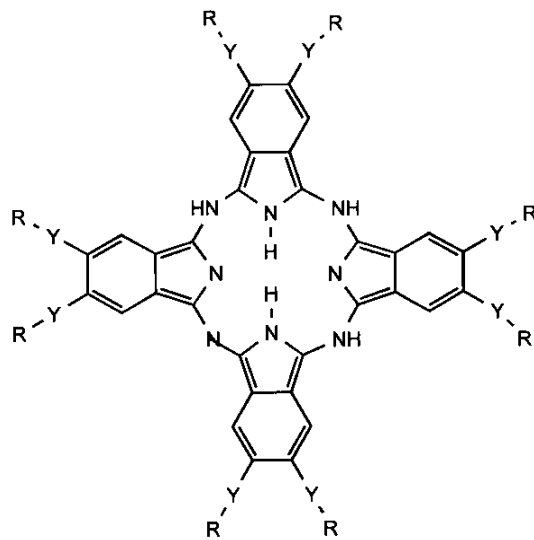


30

【0177】

## 【化 10】

(X)

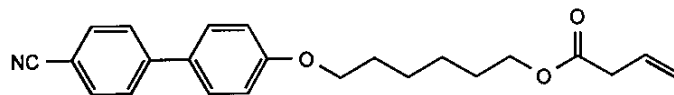


10

## 【 0 1 7 8 】

## 【化 11】

(XI)



20

## 【 0 1 7 9 】

以上の式において、Yは、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基、および該二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～12であることが好ましく、アルケニレン基の炭素原子数は、2～12であることが好ましく、アリーレン基の炭素原子数は、6～10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基（例えば、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基）を有していてもよい。

30

## 【 0 1 8 0 】

また、上記式において、Rは、式(I)に示す不飽和重合性基(A、B、C、D、E、F)または官能基(I、J、K、L、M、N、O)または熱重合性基(G、H、P、Q、R、S、T、U)から選ばれる少なくとも一つ以上の架橋性基、もしくは該架橋性基で置換されたアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基である。不飽和重合性基では、エチレン性不飽和重合性基(A、B、C、D)であることがさらに好ましく、また、 $-CH_2NHCOCH=CH_2$ 、 $-CH_2NHCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$ 、 $-OCO(C_6H_4)O(CH_2)_6CH=CH_2$ なども好適に用いられる。

40

## 【 0 1 8 1 】

上記の反応に用いるイソシアネート基を含有する化合物の例として、芳香族、脂肪族または脂環族の各種公知のイソシアネート類を使用することができる。

## 【 0 1 8 2 】

例えば、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェレンジイソシアネート、1,4-フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、ブタン-1

50

、4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等を例示することができる。

【0183】

また、該熱硬化性樹脂に感光性を付与させる場合には、イソシアネート基と二重結合性基とを含有する化合物を好適に用いることができ、2 - アタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1 - (ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等を例示することができる。

【0184】

上記の反応に用いる酸無水物の例としては、マロン酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。

【0185】

熱硬化性樹脂においては、その酸価が固形分換算で3 ~ 60 mg KOH / g であることが必要であり、20 ~ 50 mg KOH / g であればより好ましい。従って、酸無水物の付加反応は、酸価がこの範囲内になるように定量的に反応させる。熱硬化性樹脂の酸価が3 mg KOH / g 未満であると、アルカリ現象において現象不良となるおそれがあり、酸価が60 mg KOH / g より大きくなるとアルカリ現象において露光部分の表面が現象液で浸食される、感光性樹脂組成物の長期保存安定性が低下する等の不具合が生じ易くなる。

上述した熱硬化性樹脂は、以下の方法のいずれかにより調製することができる。

【0186】

(1) メラミン化合物及びイソシアネート基を含有する化合物を加温下で混合して反応させる方法、

(2) メラミン化合物及びイソシアネート基を含有する化合物を加温下で混合して反応させた後、さらに酸無水物を加温下で混合して反応させる方法。

【0187】

(3) メラミン化合物及び酸無水物を加温下で混合して反応させる方法。

【0188】

また、前処理としてエバポレーターなどを用いて低沸アルコール化合物を留去する工程と、感光性樹脂組成物に適した溶剤に溶剤置換する工程を含んでいてもよい。

【0189】

一般的に、メラミン化合物などの熱硬化性樹脂は、熱反応性が高く、一般的にも長期保存安定性に劣るため、感光性樹脂組成物中に多量に用いることは困難であった。しかしながら、上述の熱硬化性樹脂においては、メラミン骨格中に複数個存在する熱反応性基のいくつかがイソシアネート基を含有する化合物または酸無水物との反応に使用されるために、熱反応性が適度に低下し、感光性樹脂組成物の長期保存安定性が良くなる効果が得られる。また、前記イソシアネート基を含有する化合物または酸無水物との反応の結果、メラミン樹脂のポリマー鎖が長くなり、メラミン樹脂骨格の自由な動きが束縛されるため、保存安定性が向上するという利点もある。

【0190】

前記イソシアネート基を含有する化合物または酸無水物との反応により、アルカリ現象型の感光性樹脂組成物に必要なアルカリ現象性及び/または感光性をメラミン樹脂に付与することが可能となる。このようにアルカリ現象性及び/または感光性を持たせることで基板との密着性が向上し、現象工程中の不具合を生じさせることのないプロセスマージン

10

20

30

40

50

の良好な感光性樹脂組成物を実現することができる。

【0191】

さらには、感光性樹脂組成物に前記熱硬化性樹脂を含有させることで、硬化した塗膜に十分な耐熱性や硬度を付与することができるだけでなく、耐溶剤性、耐アルカリ性の機能も付与することができる。

【0192】

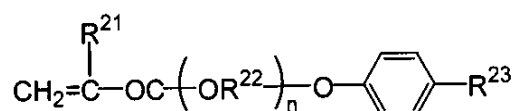
加えて、前記熱硬化性樹脂を適量含有させることによって、顔料やその他の微粒子に含まれる、及び／またはその製造工程中に含まれるイオン性不純物の溶出を低減することや、電気的特性を改善することが可能となる。すなわち、着色層を焼成して硬化する際に感光性樹脂組成物中で熱硬化性樹脂が反応し、顔料やその他の微粒子をポリマーの網目に閉じ込めるためにイオン性不純物の溶出を抑制することが可能となる。また熱硬化性樹脂を適量添加することで、前記熱硬化性樹脂が有する芳香環が電子的に働き、硬化した膜の電気特性を調整することができる。この結果、長時間表示しても焼き付きや色ずれのない、電気特性に優れた液晶表示装置を提供することが可能となる。

【0193】

本実施形態に用いる、1つ以上の芳香族含有モノマーを70～90mol%含有するアクリル樹脂としては、メラミン(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、スチレン、及び下記一般式(XII)に示す芳香族含有モノマーと、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)ペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを重合させて成るアクリル樹脂が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【化12】

(XII)



【0194】

(式中、 $\text{R}^{21}$ はHまたは $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^{22}$ は炭素数2または3のアルキレン基、 $\text{R}^{23}$ は水素、またはベンゼン環を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基、 $n$ は1～5の整数を表す。)

上記一般式(XII)において、 $\text{R}^{23}$ のアルキル基の炭素数は1～20であるが、より好ましくは1～10である。 $\text{R}^{23}$ のアルキル基の炭素数が1～10のときはアルキル基が障害となり樹脂同士の接近を抑制し、顔料への吸着/配向を促進する効果が得られ感光性着色組成物の安定性が向上するが、炭素数が10を超えると、アルキル基の立体障害効果が高くなり、ベンゼン環の顔料への吸着/配向までも妨げる傾向を示すため、感光性着色組成物の安定性が低下する。この傾向は、 $\text{R}^{23}$ のアルキル基の炭素鎖長が長くなるに従い顕著となり、炭素数が20を超えると、ベンゼン環の吸着/配向が極端に低下する。 $\text{R}^{23}$ で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

【0195】

上記一般式(XII)で表される化合物としては、フェノールのエチレンオキサイド(E

Ｏ）変性（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのＥＯまたはプロピレンオキサイド（ＰＯ）変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのＥＯ変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのＰＯ変性（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら化合物のうち、パラクミルフェノールのＥＯまたはＰＯ変性（メタ）アクリレートは、上記ベンゼン環の $\pi$ 電子の効果ばかりでなく、その立体的な効果も加わり、良好な吸着／配向面を形成し厚み方向位相差値 $R_{th}$ を発現することができるので、より効果が高い。

#### 【０１９６】

また前記アクリル樹脂は、７０ｍｏｌ％以上９０ｍｏｌ％以下の芳香族含有モノマーを含有するので、このアクリル樹脂を配合して感光性樹脂組成物を調製すると、芳香族間の電荷移動が容易になり電気特性が向上する。

10

#### 【０１９７】

感光性樹脂としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の反応性の置換基を有する線状高分子にイソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等の反応性置換基を有する（メタ）アクリル化合物やケイヒ酸を反応させて、（メタ）アクリロイル基、スチリル基等の光架橋性基を該線状高分子に導入した樹脂が用いられる。また、スチレン-無水マレイン酸共重合物や $\alpha$ -オレフィン-無水マレイン酸共重合物等の酸無水物を含む線状高分子をヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル化合物によりハーフエステル化したものも用いられる。

#### 【０１９８】

その他、本実施形態に用いて好適な樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂から選択された１種以上を選択することが出来る。また、これらを変性したもの等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂と不飽和基含有カルボン酸またはその無水物の反応物にさらに多塩基性カルボン酸またはその無水物とを反応させて得られた光重合性不飽和基含有樹脂、あるいはノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂等のフェノール性水酸基を有する樹脂またはこれらの変性樹脂が、現像性、パターンニング特性、コスト等の点から特に好ましい。

20

#### 【０１９９】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

30

#### 【０２００】

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどのノニオン性界面活性剤；アルキル４級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物などのカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、ア

40

50

ルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0201】

用いることのできる重合性モノマーおよびオリゴマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 $\beta$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、エステルアクリレート、メラミン(メタ)アクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、メチロール化メラミンの(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0202】

また、水酸基を有する(メタ)アクリレートに多官能イソシアネートを反応させて得られる(メタ)アクリロイル基を有する多官能ウレタンアクリレートを用いることが好ましい。なお、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートとの組み合わせは任意であり、特に限定されるものではない。また、1種の多官能ウレタンアクリレートを単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらは、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

#### 【0203】

着色樹脂組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化する場合には、光重合開始剤等が添加される。

#### 【0204】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、2,4,6-トリクロロ-*s*-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(*p*-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-ピペニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-ピペロニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-*s*-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチ

ル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系化合物、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-,2-(O-ベンゾイルオキシム)]、O-(アセチル)-N-(1-フェニル-2-オキソ-2-(4'-メトキシ-ナフチル)エチリデン)ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノン等のキノン系化合物、ボレート系化合物、カルバゾール系化合物、イミダゾール系化合物、チタノセン系化合物等が用いられる。

10

#### 【0205】

これらの光重合開始剤は1種または2種以上混合して用いることができる。光重合開始剤の使用量は、着色組成物の全固形分量を基準として0.5~50重量%が好ましく、より好ましくは3~30重量%である。

#### 【0206】

さらに、増感剤として、 $\alpha$ -アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の化合物、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、N,N-ジメチルパラトルイジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(エチルメチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン系化合物を併用することもできる。

20

#### 【0207】

これらの増感剤は1種または2種以上混合して用いることができる。増感剤の使用量は、光重合開始剤と増感剤の合計量を基準として0.5~60重量%が好ましく、より好ましくは3~40重量%である。また、重合開始剤と光増感剤とを併用することが好ましい。増感剤として、を併用することもできる。

30

#### 【0208】

着色樹脂組成物には、連鎖移動剤としての働きをする多官能チオールを含有させることができる。

#### 【0209】

多官能チオールは、チオール基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ブタンジオールビスチオプロピオネート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-(N,N-ジブチルアミノ)-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。

40

#### 【0210】

これらの多官能チオールは、1種または2種以上混合して用いることができる。多官能チオールの使用量は、着色組成物の全固形分量を基準として0.1~30重量%が好ましく、より好ましくは1~20重量%である。0.1質量%未満では多官能チオールの添加効果が不充分であり、30質量%を越えると感度が高すぎて逆に解像度が低下する。

#### 【0211】

50

着色樹脂組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。貯蔵安定剤としては、例えばベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、t-ブチルピロカテコール、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色組成物中の顔料100重量部に対して、0.1～10重量部の量で含有させることができる。

#### 【0212】

また、着色樹脂組成物には、基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。シランカップリング剤としては、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等が挙げられる。シランカップリング剤は、着色組成物中の顔料100重量部に対して、0.01～100重量部の量で含有させることができる。

#### 【0213】

着色樹脂組成物は、必要に応じて有機溶剤を含有することができる。有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル-nアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルケトン、石油系溶剤等が挙げられ、これらを単独でもしくは混合して用いる。溶剤は、着色組成物中の顔料100重量部に対して、800～4000重量部、好ましくは1000～2500重量部の量で用いることができる。

#### 【0214】

着色組成物は、グラビアオフセット用印刷インキ、水無しオフセット印刷インキ、インクジェット用インキ、シルクスクリーン印刷用インキ、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジストの形態で調製することができる。着色レジストは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または感光性樹脂と、モノマーと、光重合開始剤と、有機溶剤とを含有する組成物中に色素を分散させたものである。

#### 【0215】

顔料は、着色組成物の全固形分量を基準(100重量%)として5～70重量%の割合で含有されることが好ましい。より好ましくは、20～50重量%の割合で含有され、その残部は、顔料担体により提供される樹脂質バインダーから実質的になる。

#### 【0216】

着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5μm以上の粗大粒子、好ましくは1μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。

#### 【0217】

10

20

30

40

50

前記C O A基板の着色層中の赤色画素、緑色画素、および青色画素は、透明基板上に、印刷法またはフォトリソグラフィ法により、上記の各色着色組成物を用いて形成される。

【0218】

透明基板としては、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ硼珪酸ガラス、無アルカリアルミノ硼珪酸ガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板が用いられる。また、ガラス板や樹脂板の表面には、液晶パネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化アンチモンなどの金属酸化物の組み合わせからなる透明電極が形成されていてもよい。

【0219】

印刷法による各色フィルタセグメントの形成は、上記各種の印刷インキとして調製した着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、C O A基板の着色層の製造法としては、低コストで量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンの印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性の制御も重要であり、分散剤や体質顔料によるインキ粘度の調整を行うこともできる。

【0220】

インクジェット法は、微細な複数の吐出口（インクジェットヘッド）を各色ごとに揃えたインクジェット装置にて、透明基板もしくはT F Tなどアクティブ素子を形成した基板に直接印刷形成する方法である。

【0221】

フォトリソグラフィ法により各色画素を形成する場合は、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジストとして調製した着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が0.2～10μmとなるように塗布する。

【0222】

塗布膜を乾燥させる際には、減圧乾燥機、コンベクションオーブン、I Rオーブン、ホットプレート等を使用してもよい。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。

【0223】

その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するかもしれないスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してC O A基板の着色層を製造することができる。

【0224】

さらに、着色レジストの重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。

【0225】

フォトリソグラフィ法によれば、上記印刷法より精度の高いC O A基板の着色層が製造できる。

【0226】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。現像処理方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ(浸漬)現像法、パドル(液盛り)現像法等を適用することができる。

【0227】

なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジストを塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0228】

本実施形態に係る液晶表示装置に好適に用いられるC O A基板の着色層は、上記方法の

10

20

30

40

50

他に電着法、転写法、インクジェット法などにより製造することができる。

【0229】

電着法は、透明基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめCOA基板の着色層を形成しておき、この着色層を所望の透明基板に転写させる方法である。

【0230】

続いて現像を行う。現像液にはアルカリ性水溶液を用いることができる。アルカリ性水溶液の例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、もしくは水酸化カリウム水溶液が好んで用いられるが、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、または両者の混合水溶液、もしくはそれらに適当な界面活性剤などを加えたものを用いても良い。現像後、水洗、乾燥することにより任意の一色の画素が得られる。

10

【0231】

以上の一連の工程を、感光性着色組成物およびパターンを替え、必要な色の数だけ繰り返すことで、必要な色が組み合わされた着色パターンすなわち複数色の画素を得ることができる。

【0232】

次に、本実施形態に係る液晶表示装置を製造する方法について説明する。

【0233】

図3は、本実施形態に係る液晶表示装置を製造するプロセスを示すフローチャート図である。

20

【0234】

図3に示すように、液晶表示装置の製造において、COA基板及び対向基板に配向処理を行う必要がある。配向処理は、配向膜を液晶表示装置用基板の液晶に接する面の側に形成し、必要に応じて、液晶表示装置用基板の液晶界面での液晶の方向を一様に揃える処理を実施する。

【0235】

配向膜は、液晶を所定の方向に配向させる性質をもつので、所定の液晶モードに合わせて配向膜を選定する必要がある。配向膜の材料としては、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂などの感光性または非感光性のものが好ましく用いられるが、これらに限られるものではない。ただし、配向膜の耐熱性・信頼性の点からポリイミド系樹脂が好ましい。

30

【0236】

ポリイミド系樹脂を用いた配向膜は、可溶性ポリイミド溶液やポリアミック酸溶液を液晶表示装置用基板上に形成した後に、必要に応じて乾燥、焼成や光照射して得られる。配向膜材料は基板上に、フレキソ印刷、スピンコート、ロールコート、スリットダイコート、シルク印刷、インクジェット印刷等により液晶表示装置用基板上に形成される。配向膜として好ましく用いられるポリイミド系樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリアミック酸を加熱または適当な触媒によってイミド化したものが好適に用いられる。

40

本実施形態に係る液晶表示装置を製造するために、市販されている配向膜を用いてもよい。例えば、ジェイエスアール社製のAL1000、AL1068、AL1072、AL1077、AL1F00、AL3000、AL4000、AL5000、AL6000、AL7000、AL8000、AL1H659、AL60101、AL60601、JALS-146、JALS-212、JALS-246、JALS-406、JALS-445、JALS-469、JALS-550、JALS-552、JALS-553、JALS-555、JALS-556、JALS-566、JALS-725、JALS-1082、JALS-1085、JALS-1216、チッソ社製のPIA-5140、PIA-5150、PIA-5310、PIA-X322、PIA-2024、PIA-2700、PIA-2800、PIA-2900、日産化学社製のSE-130、SE-

50

150、SE-2110、SE-410、SE-610、SE-1180、SE-2170、SE-1211、SE-1410、SE-3140、SE-3210、SE-3310、SE-3510、SE-5291、SE-5300、SE-6210、SE-7492、SE-7992、SE-7511L、SE-8192L、RN-1322、RN-1332、RN-1349、RN-1358、RN-1386、RN-1417、RN-1436、RN-1450、RN-1477、RN-1486などを単独で用いても良いし、これらの内の2種以上を混合して用いても良いし、また適宜、他のポリマー成分を添加しても良いし、これらの製品に含まれる樹脂成分を適宜選択して用いてもよい。

#### 【0237】

配向膜の溶液に使用される溶剤としては、水、エタノール、メタノール、イソブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドンなどのピロリドン類、ブチルセロソルブなどを使用することができる。

#### 【0238】

液晶界面での液晶の方向を一様に揃える処理は、液晶のダイレクターを液晶表示装置用基板の水平近くまで配向させる必要のあるTNやIPS等といった液晶表示モードで用いられるものであり、レーヨンやコットンといった布で配向膜を擦るラビング処理や偏光を制御した光を照射する光配向処理等が用いられる。

#### 【0239】

液晶表示装置の液晶層の厚みは、柱状スペーサーもしくは着色画素積層フォトスペーサーを用いて所定の値に保持される。柱状スペーサーは、カラーフィルタ基板に感光性樹脂をフォトリソグラフィ法などを用いることにより形成することが出来る。着色画素積層フォトスペーサーは、着色層上に他の着色ドットパターンの少なくとも1つを積層することにより構成されている。これら着色ドットパターンは、緑色画素、赤色画素、及び青色画素の形成に用いた着色層の材料と同一の材料を用い、この3色の着色画素の形成と同時に形成することが出来る。積層は着色層上に他の着色パターン1色～2色で行い、積層数はフォトスペーサーの仕様に応じて適宜選択してよい。

#### 【0240】

着色画素積層フォトスペーサーが形成されたガラス基板上の全面に画素電極が設けられた後に、フォトエッチングによってスリットが形成されるが、着色画素積層フォトスペーサー上の電極は対向基板との電氣的ショートを防ぐために、スリットの形成と同時にフォトエッチングによって除去する必要がある。

#### 【0241】

柱状スペーサーもしくは着色画素積層フォトスペーサーの高さの測定には、触針式膜厚計のような接触式膜厚計から光干渉計やレーザー顕微鏡といった非接触膜厚測定機を用いることが可能であるが、基板への汚染性や測定精度を考慮すると、非接触式膜厚計を用いることが望ましい。

#### 【0242】

液晶表示装置の製造において、一对の液晶表示装置用基板間に液晶を固定化する封止剤には、アクリル系樹脂などの光硬化樹脂やエポキシ系樹脂などの熱硬化樹脂を用いることができ、もしくは光硬化樹脂と熱硬化樹脂の両方の樹脂混合物を用いることが出来る。

## 【0243】

液晶表示装置に使用される液晶材料としては、表示モード、駆動方式に応じて適宜選択することができ、特に制限されない。本実施形態に係る液晶表示装置に使用するネマティック液晶としては、表示方式に応じて、例えば、誘電異方性  $\epsilon$  が正のもの、負のものを適宜用いることができる。

## 【0244】

本実施形態に係る液晶表示装置を製造するために、市販されている液晶を用いてもよい。例えば、メルク社製 MLC - 6601、MLC - 6614、MLC - 6686、MLC - 6692、MLC - 6608、MLC - 6609、MLC - 6610、MLC - 6222、MLC - 6252、MLC - 6256、MLC - 6625、MLC - 6628などを

10

## 【0245】

液晶表示装置用基板への液晶材料の滴下には、プランジャポンプ方式のディスペンサが用いられる。液晶材料滴下用ディスペンサは、円筒状の筐体に液晶材料を導入し、細長い棒状のプランジャを鉛直方向に移動させることによって液晶をノズルから滴下する。液晶材料の滴下量の調整は、ポンプコントローラを用いてのプランジャの移動量によって行う。

## 【0246】

一对のカラーフィルタ基板とアレイ基板を貼り合わせる際に行う減圧は、1 Pa 以下で行うことが好ましい。1 Pa を超える圧力で貼り合わせを行うと、液晶材料が十分に拡がらな

20

## 【0247】

封止剤を硬化させるには、紫外線 (UV) 照射を用いる。UV 照射を行う際には、表示画素部分に光を当てないようにする必要がある。封止剤に UV 照射を行った後、通常 100 ~ 150 で 30 ~ 90 分の加熱処理が行われる。この加熱処理により、封止剤を熱硬化させるとともに、液晶材料の相転移温度以上の熱をかけることによって、液晶材料の再配向を促すことができる。こうして得られた液晶表示用基板を断裁した後、IC、偏光板及びバックライトユニットを装着することによって、液晶表示装置が完成する。

## 【0248】

30

本実施形態に係る液晶表示装置は、視野角を拡大するために、光学補償層として位相差フィルムを備えることができる。位相差フィルムとしては、延伸複屈折ポリマーフィルムが従来から使用されているが、延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて透明支持体上に低分子あるいは高分子液晶性化合物により形成された光学異方性層を有する光学補償層を使用すること、又は延伸複屈折フィルムからなる光学補償層に加えて低分子あるいは高分子液晶性化合物からなる光学異方性層を有する光学補償層を使用してもよい。また、この光学補償層を液晶セルの内部に形成してもよい。

## 【0249】

位相差フィルムの光学的性質は、液晶セルの光学的性質、具体的には上記のような表示モードの相違に応じて決定され、例えば IPS モード用位相差フィルムは、偏光板の視野角依存性を補償して全方位で黒表示の輝度を低くし、コントラストの視角特性を向上させることができる。また、位相差フィルムの光学的性質は、光の波長毎に最適な値に設計することで、色変化の少ない広視野特性を有する液晶表示装置を提供することが出来る。特に、マルチギャップやマルチドメインと組合せると有効である。また、視野角を拡大するのではなく、特定方向のみから表示が観察できるような狭視野角化も可能である。

40

## 【0250】

本実施形態に利用可能な位相差フィルムとして、シクロオレフィンポリマー (以下、COP と称する) 等の環状オレフィン系樹脂や TAC 等のセルロース系樹脂を延伸処理したポリマーフィルム等からなる支持体上に、棒状液晶性分子やディスコティック液晶性化合物を含む組成物からなる光学異方性層を形成したフィルムが挙げられる。

50

## 【0251】

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類等が挙げられる（季刊化学総説第22巻液晶の化学（1994）日本化学会編の第4章、第7章及び第11章、及び液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章などを参照）。

## 【0252】

ディスコティック液晶性化合物は、C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(17) (1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)) 等などに記載されているものを用いることが出来る。

10

## 【0253】

位相差フィルムとしては、耐熱性、耐薬品性、透明性に優れ、剛性にも富むことから非液晶性ポリマーが好適に用いられる。

## 【0254】

前記ポリマーとして、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等のポリマーが例示でき、高配向性、高透明性の点からポリイミドが特に好ましい。

20

## 【0255】

また、位相差フィルムとして市販のものを用いることもできる。例えば、日本ゼオン（株）社製（商品名「Zeonor」）、JSR（株）社製（商品名「Arton」）、コニカミノルタ（株）社製N-TACシリーズ、富士写真フィルム（株）社製フジタックシリーズなどが挙げられる。

## 【0256】

このように、本実施形態によれば、より高コントラストなカラーフィルタを得るために、用いる顔料種を特定することや、該顔料を微細化することで、カラーフィルタを構成する緑色画素層の厚み方向位相差値が負になる可能性があっても、正の厚み方向位相差と成り得る顔料を選択することや、正になるような微細化処理を行うことさらには正の厚み方向位相差に調整可能な微粒子を添加することで、該厚み方向位相差値が正の値でかつ式(2)を満たすように最適な値に調整可能なカラーフィルタ用着色組成物を提供することが可能となる。

30

## 【0257】

さらに本発明の他の実施形態によれば、光学補償層および他の構成部材の光学的特徴、特にリタレーションの波長分散の特徴に適するように、上述したカラーフィルタを用いて液晶表示装置を作製した場合、各着色画素の表示領域を通過する光の偏光状態にばらつきが生じないため、斜め方向からの視野角表示に優れた液晶表示装置を得ることができる。

40

## 【0258】

さらに、斜め方向からの視野角補償を施された黒表示となるため、斜め方向から見た場合、カラーシフトを低減し、かつニュートラルな黒色が再現でき、非常に優れた表示特性を呈することができる。

## 【実施例】

## 【0259】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲においてこれに限定されるものではない。また、本実施例で用いる材料は光に対して極めて

50

敏感なものがあるため、自然光などの不要な光による感光を防ぐ必要があり、全ての作業を黄色、または赤色灯下で行うことは言うまでもない。なお、実施例および比較例中、「部」とは「重量部」を意味する。

【0260】

また、顔料の記号はカラーインデックスナンバーを示し、例えば、「PR254」は「C.I. Pigment Red 254」を、「PY150」は「C.I. Pigment Yellow 150」を表す。

【0261】

以下の実施例にて使用した色素誘導体を下記表1に示す。

【表 1】

表 1

| 色素誘導体 | 化学構造                     |
|-------|--------------------------|
| D-1   |                          |
| D-2   |                          |
| D-3   |                          |
| D-4   | <p>CuPc : 銅フタロシアニン残基</p> |

## 【0262】

## a) 微細化顔料の製造

実施例および比較例で用いた微細化顔料を以下の方法により製造した。そして、得られた顔料の平均一次粒子径を、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する一般的な方法で測定した。

## 【0263】

具体的には、透過型電子顕微鏡 JEM-2010 (日本電子(株)製) で視野内の粒子

10

20

30

40

50

を撮影し、二次元画像上の凝集体を構成する個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。

【 0 2 6 4 】

次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積（重量）を、求めた粒径の直方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。この際、試料である前記着色組成物は、これを溶媒に超音波分散させてから前記顕微鏡で粒子を撮影する。なお、電子顕微鏡は透過型（TEM）または走査型（SEM）のいずれを用いても同じ結果が得られる。ここで言う一次粒子径は、個数粒度分布の積算曲線において積算量が全体の50%に相当する粒子径（円相当径）を表す。

【 0 2 6 5 】

10

[製造例1]

スルホン化フラスコにtert-アミルアルコール170部を窒素雰囲気下において装填した。次いで、ナトリウム11.04部を添加し、そしてこの混合物を92～102に加熱した。次に、溶融したナトリウムを激しく攪拌しながら100～107に一晩保持した。

【 0 2 6 6 】

得られた溶液に、4-クロロベンゾニトリルの44.2部およびジイソプロピルスクシナートの37.2部を80において、tert-アミルアルコールの50部中に溶解した溶液を、80～98において2時間かけて導入した。導入後、この反応混合物を80においてさらに3時間攪拌し、そして同時にジイソプロピルスクシナートの4.88部

20

を滴下添加した。

【 0 2 6 7 】

この反応混合物を室温に冷却し、メタノール270部、水200部、および濃硫酸48.1部の20の混合物へ添加し、20において攪拌を6時間続けた。この赤色混合物を濾過し、残留物をメタノールと水とで洗浄した後、80で乾燥して、46.7部のジケトピロロピロールの赤色顔料（R-1）を得た。

【 0 2 6 8 】

[製造例2]

ジケトピロロピロール系赤色顔料PR254（チバスペシャリティケミカルズ社製「イルガフォアレッドB-CF」；R-1）100部、色素誘導体（D-1）18部、粉碎した食塩1000部、およびジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、60で10時間混練した。

30

【 0 2 6 9 】

この混合物を温水2000部に投入し、約80に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80で24時間乾燥し、115部のソルトミリング処理顔料（R-2）を得た。得られた顔料の一次粒子径を下記表2に示す。

【 0 2 7 0 】

[製造例3]

アントラキノン系赤色顔料PR177（チバスペシャリティケミカルズ社製「クロモフトアルレッドA2B」）100部、色素誘導体（D-2）8部、粉碎した食塩700部、およびジエチレングリコール180部をステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所製）に仕込み、70で4時間混練した。

40

【 0 2 7 1 】

この混合物を温水4000部に投入し、約80に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80で24時間乾燥し、102部のソルトミリング処理顔料（R-3）を得た。得られた顔料の一次粒子径を下記表2に示す。

【 0 2 7 2 】

[製造例4]

50

ハロゲン化銅フタロシアニン系緑色顔料 P G 3 6 ( 東洋インキ製造社製「リオノールグリーン 6 Y K」 ) 1 2 0 部、粉碎した食塩 1 6 0 0 部、およびジエチレングリコール 2 7 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー ( 井上製作所製 ) に仕込み、 7 0 で 1 2 時間混練した。

【 0 2 7 3 】

この混合物を温水 5 0 0 0 部に投入し、約 7 0 に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、 8 0 で 2 4 時間乾燥し、 1 1 7 部のソルトミリング処理顔料 ( G - 1 ) を得た。

【 0 2 7 4 】

得られた顔料の一次粒子径を下記表 2 に示す。

10

【 0 2 7 5 】

[ 製造例 5 ]

塩化アルミニウム 3 5 6 部および塩化ナトリウム 6 部の 2 0 0 の熔融塩に、亜鉛フタロシアニン 4 6 部を溶解し、 1 3 0 まで冷却し 1 時間攪拌した。反応温度を 1 8 0 に昇温し、臭素を 1 時間あたり 1 0 部で 1 0 時間滴下した。その後、塩素を 1 時間あたり 0 . 8 部で 5 時間導入した。

【 0 2 7 6 】

この反応液を水 3 2 0 0 部に徐々に注入したのち、濾過、水洗して 1 0 7 . 8 部の粗製ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。粗製ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の 1 分子内に含まれる平均臭素数は 1 4 . 1 個、平均塩素数は 1 . 9 個であった。

20

【 0 2 7 7 】

得られた粗製ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料 1 2 0 部、粉碎した食塩 1 6 0 0 部、およびジエチレングリコール 2 7 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー ( 井上製作所製 ) に仕込み、 7 0 で 1 2 時間混練した。

【 0 2 7 8 】

この混合物を温水 5 0 0 0 部に投入し、約 7 0 に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、 8 0 で 2 4 時間乾燥し、 1 1 7 部のソルトミリング処理顔料 ( G - 2 ) を得た。得られた顔料の一次粒子径を下記表 2 に示す。

【 0 2 7 9 】

30

[ 製造例 6 ]

セパラブルフラスコに水 1 5 0 部を仕込み、さらに攪拌しながら 3 5 % 塩酸 6 3 部を仕込み、塩酸溶液を調製した。発泡に注意しながらベンゼンスルホニルヒドラジド 3 8 . 7 部を仕込み、液温が 0 以下になるまで氷を追加した。冷却後、 3 0 分かけて亜硝酸ナトリウム 1 9 部を仕込み、 0 ~ 1 5 の間で 3 0 分攪拌した後、ヨウ化カリウムでんぷん紙で着色が認められなくなるまでスルファミン酸を仕込んだ。

【 0 2 8 0 】

次に、バルビツール酸 2 5 . 6 部を添加後、 5 5 まで昇温し、2 時間そのまま攪拌した。次いで、バルビツール酸 2 5 . 6 部を投入し、 8 0 まで昇温したのち pH が 5 になるまで水酸化ナトリウムを投入した。さらに 8 0 で 3 時間攪拌した後、 7 0 まで下げ、濾過、温水洗浄を行った。

40

【 0 2 8 1 】

得られたプレスケーキを 1 2 0 0 部の温水にリスラリーした後、 8 0 で 2 時間攪拌した。その後、そのままの温度で濾過を行い、 8 0 の水 2 0 0 0 部で温水洗浄を行い、ベンゼンホンアミドが濾液側へ移行していることを確認した。得られたプレスケーキを 8 0 で乾燥し、アゾバルビツール酸ジナトリウム塩 6 1 . 0 部を得た。

【 0 2 8 2 】

次いで、セパラブルフラスコに水 2 0 0 部を仕込み、さらに攪拌しながら、得られたアゾバルビツール酸ジナトリウム塩の粉末 8 . 1 部を投入して分散した。均一に分散した後、溶液を 9 5 まで昇温した、メラミン 5 . 7 部、ジアリルアミノメラミン 1 . 0 部を添

50

加した。

【 0 2 8 3 】

さらに、塩化コバルト (II) 6 水和物 6 . 3 部を水 3 0 部に溶解した緑色溶液を 3 0 分かけて滴下した。滴下終了後、9 0 で 1 . 5 時間錯体化を行った。

【 0 2 8 4 】

その後、pHを 5 . 5 に調整し、さらにキシレン 4 部、オレイン酸ナトリウム 0 . 4 部、水 1 6 部をあらかじめ攪拌してエマルジョン状態とした溶液 2 0 . 4 部を添加し、さらに 4 時間加温攪拌した。7 0 まで冷却後、速やかに濾過し、無機塩が洗浄できるまで 7 0 温水洗を繰り返した。

【 0 2 8 5 】

その後、乾燥、粉碎の工程を経て、1 4 部のアゾ系黄色顔料 ( Y - 2 ) を得た。得られた顔料の一次粒子径を下記表 2 に示す。

【 0 2 8 6 】

[ 製造例 7 ]

黄色顔料 ( C.I. Pigment Yellow 138、BASF社製「PALIOTOL YELLOW K0961HD」) 1 6 0 部、塩化ナトリウム 1 6 0 0 部、およびジエチレングリコール ( 東京化成社製 ) 2 7 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー ( 井上製作所社製 ) に仕込み、6 0 で 1 5 時間混練した。次に、この混合物を約 5 リットルの温水に投入し、約 7 0 に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除き、8 0 で 2 4 時間乾燥し、1 5 7 部のソルトミリング処理顔料 ( Y - 3 ) を得た。

【 0 2 8 7 】

[ 製造例 8 ]

銅フタロシアニン系青色顔料 P B 1 5 : 6 ( 東洋インキ製造社製「リオノールブルー E S」) 1 0 0 部、粉碎した食塩 8 0 0 部、およびジエチレングリコール 1 0 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー ( 井上製作所製 ) に仕込み、7 0 で 1 2 時間混練した。

【 0 2 8 8 】

この混合物を温水 3 0 0 0 部に投入し、約 7 0 に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、8 0 で 2 4 時間乾燥し、9 8 部のソルトミリング処理顔料 ( B - 1 ) を得た。得られた顔料の一次粒子径を下記表 2 に示す。

【 表 2 】

表 2

| 色      | 略号  | 平均一次粒子径 (nm) |
|--------|-----|--------------|
| RED    | R-1 | 68.8         |
|        | R-2 | 24.8         |
|        | R-3 | 28.1         |
|        | R-4 | 23.2         |
| GREEN  | G-1 | 22.4         |
|        | G-2 | 24.3         |
| YELLOW | Y-1 | 99.5         |
|        | Y-2 | 25.2         |
|        | Y-3 | 31.2         |
| BLUE   | B-1 | 28.3         |

【 0 2 8 9 】

BAYER社製「FANCHON FAST YELLOW Y-5688」(C.I. Pigment Yellow 150)を黄色顔料1とする。

【0290】

b) リタデーション調整剤(樹脂溶液)の調製

リタデーション調整剤として日本カーバイド工業(株)社製メラミン化合物(商品名「MX-750」)を用いた。その他の樹脂は下記に示す通り調製した。

【0291】

[樹脂溶液(A-1)の合成]

反応容器にシクロヘキサノン800部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら加熱して、下記モノマーおよび熱重合開始剤の混合物を滴下して重合反応を行った。

【0292】

|            |     |
|------------|-----|
| スチレン       | 60部 |
| メタクリル酸     | 60部 |
| メチルメタクリレート | 65部 |
| ブチルメタクリレート | 65部 |
| 熱重合開始剤     | 10部 |
| 連鎖移動剤      | 3部  |

滴下後十分に加熱した後、熱重合開始剤2.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、さらに反応を続けてアクリル樹脂の溶液を得た。

【0293】

この樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液を調製し、樹脂溶液(A-1)とした。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約10000であった。

【0294】

[樹脂溶液(A-2)の合成]

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート392部に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ製「N-680」)430部及びアクリル酸144部を溶解し、還流下に反応させてクレゾールノボラック型エポキシアクリレートを得た。次いで、このエポキシアクリレートにヘキサヒドロ無水フタル酸154部を加え、固形分30重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してエポキシアクリレート樹脂溶液を調整し、樹脂溶液(A-2)とした。

【0295】

エポキシアクリレート樹脂の重量平均分子量は、約8000であった。

【0296】

[樹脂溶液(A-3)の合成]

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート432gに、アゾビスイソブチロニトリル13gを溶解し、窒素ガスを吹き込みながら、80℃に加熱し、スチレン86.3gおよびアクリル酸11.8g、パラクミルフェノールのEO変性(メタ)アクリレート10.0gからなる混合液を2時間かけて滴下した。滴下終了から30分後にアゾイソブチロニトリル6.5gを加え、さらに5時間加熱し、スチレン-アクリル酸共重合体を調整し、樹脂溶液(A-3)とした。得られたスチレン-アクリル酸共重合体の重量平均分子量は3000であった。

【0297】

c) 顔料分散体の調製

下記表3に示す組成(重量比)の混合物を均一に攪拌混合した後、直径1mmのジルコニアビーズを用いて、サンドミルで5時間分散した後、5μmのフィルタで濾過して各色顔料分散体を得た。

【表 3】

表 3

| 顔料分散体 |        | RP-1 | RP-2 | RP-4 | GP-1 | GP-2 | GP-3 | GP-4 | BP-1 |
|-------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 顔料    | 第 1 顔料 | R-1  | R-2  | R-4  | G-1  | G-2  | G-1  | G-2  | B-1  |
|       | 第 2 顔料 | R-3  | R-3  | R-3  | Y-1  | Y-2  | Y-2  | Y-3  | -    |
| 色素誘導体 |        | D-1  | D-1  | D-1  | D-3  | D-3  | D-3  | D-3  | D-4  |
| 組成    | 第 1 顔料 | 19.6 | 19.6 | 19.6 | 18.3 | 18.3 | 18.3 | 18.3 | 30   |
|       | 第 2 顔料 | 11.1 | 11.1 | 11.1 | 15.4 | 15.4 | 15.4 | 15.4 | -    |
|       | 色素誘導体  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 2    |
|       | 樹脂 A-1 | 20   | 20   | 20   | 16.5 | 16.5 | 16.5 | 16.5 | 20   |
|       | 有機溶剤   | 48   | 48   | 48   | 48   | 48   | 48   | 48   | 48   |
|       | 合計     | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |

10

【 0 2 9 8 】

d) 着色組成物（以下、レジストという）の調製

下記表 4 に示す組成（重量比）の混合物を均一に攪拌混合した後、1  $\mu$ m のフィルタで濾過して各色レジストを得た。

【表 4】

表 4

|                  | RR-1  | RR-2  | RR-4  | RR-5  | RR-6  | PR-7  | PR-8  | GR-1  | GR-2  | GR-3  | GR-4  | GR-5  | GR-6  | GR-7  | BR-1  | BR-2  | BR-4  | BR-5  |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 顔料分散体            | RP-1  | RP-2  | RP-2  | RP-2  | RP-4  | RP-4  | RP-4  | GP-1  | GP-2  | GP-2  | GP-2  | GP-2  | GP-3  | GP-4  | BP-1  | BP-1  | BP-1  | BP-1  |
| 36               | 36    | 36    | 36    | 36    | 36    | 36    | 36    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 32    | 32    | 32    | 32    |
| リタデー<br>メラミン     | -     | -     | 12    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 10    | 13    | 5     | -     | -     | -     | 10    | -     | -     |
| シオン<br>A-2       | -     | -     | -     | -     | -     | 9     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 10    | -     |
| 調整剤<br>A-3       | 12    | -     | -     | 12    | -     | -     | 9     | -     | -     | 3     | -     | 8     | -     | -     | -     | -     | -     | 10    |
| アクリル樹脂<br>溶液 A-1 | -     | 12    | -     | -     | 12    | 3     | 3     | 13    | 13    | -     | -     | -     | 13    | 13    | 10    | -     | -     | -     |
| モノマー             | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 5.6   | 5.6   | 5.6   | 5.6   |
| 光重合開始剤           | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2     | 2     | 2     | 2     |
| 増感剤              | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| 有機溶剤             | 44.2  | 44.2  | 44.2  | 44.2  | 44.2  | 44.2  | 44.2  | 39.2  | 39.2  | 39.2  | 39.2  | 39.2  | 39.2  | 39.2  | 50.2  | 50.2  | 50.2  | 50.2  |
| 合計               | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 誘電正接             | 0.009 | 0.028 | 0.014 | 0.011 | 0.031 | 0.017 | 0.015 | 0.033 | 0.019 | 0.014 | 0.013 | 0.018 | 0.019 | 0.022 | 0.022 | 0.017 | 0.015 | 0.014 |
| 比誘電率             | 3.8   | 4.2   | 4.0   | 3.8   | 4.3   | 3.9   | 3.8   | 4.3   | 4.2   | 3.9   | 3.8   | 4.0   | 4.4   | 4.4   | 4.3   | 3.9   | 3.8   | 3.7   |
| コントラスト           | ×     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| リタゲーシオン          | -15   | 30    | 50    | 15    | 10    | 0     | -10   | -20   | 0     | 40    | 60    | 25    | 5     | -5    | 10    | 30    | 20    | -5    |

【 0 2 9 9 】

e) 各色塗膜の作製

上記表 4 に示した各色レジストをスピンコート法によりガラス基板に塗工した後、クリーンオープン中で、70 で 20 分間プリバークした。次いで、この基板を室温に冷却後、超高圧水銀ランプを用い、紫外線を露光した。

## 【0300】

次に、この基板を23の炭酸ナトリウム水溶液を用いてスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄し、風乾した。その後、クリーンオープン中で、230で30分間ポストベークを行い、各色塗膜を得た。乾燥塗膜の膜厚は、いずれも3.0μmであった。

## 【0301】

f) 各色塗膜の色度、分光透過率、厚み方向位相差値、およびコントラストの測定

[色度、分光透過率]

XYZ表色系色度図における色度は、分光光度計(オリンパス社製「OSP-200」)を用いて測定した。

## 【0302】

[厚み方向位相差値Rth]

厚み方向位相差値は以下のように求めることが出来る。透過型分光エリプソメータ(日本分光社製「M-220」)を用いて、塗膜を形成した基板の法線方向から45°傾けた方位より、400nmから700nmの範囲で5nmおきの波長で測定し、エリプソパラメータであるδを得た。

## 【0303】

各波長における位相差値(λ)は $\lambda = \delta / 360 \times \lambda$ から求めることができ、この値を用いて3次元屈折率を算出し、下記式4より厚み方向位相差値(Rth)を求めた。

## 【0304】

以上の測定より各波長のRthを求めることが可能であるが、今回の評価では赤色画素を610nm、緑色画素を545nm、青色画素を450nmとして算出した。

## 【0305】

$$Rth = \{ (Nx + Ny) / 2 - Nz \} \times d \cdots (4)$$

式中、Nxは着色画素層の平面内のx方向の屈折率であり、Nyは着色画素層の平面内のy方向の屈折率であり、Nzは着色画素層の厚み方向の屈折率であり、NxをNx、Nyとする遅相軸とする。dは着色画素層の厚み(nm)である。

## 【0306】

[コントラスト]

塗膜を形成した基板の両側に偏光板を重ね、偏光板が平行時の輝度(Lp)と直交時の輝度(Lc)との比、Lp/Lcをコントラスト(C)として算出した。

## 【0307】

また着色画素がない基板のみのコントラスト=Lp/LcをCSとし、CRを赤色画素、CGを緑色画素、CBを青色画素のコントラストとした。上記表4に示した各色レジストより作製された各色塗膜のコントラスト、および厚み方向位相差値Rthを下記表5に示す。

## 【0308】

なお、輝度は、色彩輝度計(トプコン社製「BM-5A」)を用い、2°視野の条件で測定し、偏光板は、日東電工社製「NPF-SEG1224DU」を用いた。

## 【0309】

g) COA基板の作製

[実施例1]

まず、ガラス基板の表面にTFTアレイを形成し、赤色レジスト(RR-2)をスピンコート法により、最終膜厚3μmとなるようにガラス基板に塗工した後、クリーンオープン中で、70で20分間プリベークした。次いで、この基板を室温に冷却した後、超高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して紫外線を露光した。

## 【0310】

その後、この基板を23のアルカリ現像液にて90秒間現像して、イオン交換水で洗浄し、風乾した。更に、クリーンオープン中で、230で30分間ポストベークを行い、ストライプ状の着色層である赤色画素を透明基板上に形成した。なお、アルカリ現像液は以下の組成からなる。以下、実施例及び比較例ではこのアルカリ現像液を用いて現像を

10

20

30

40

50

行う。

### 【0311】

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 炭酸ナトリウム             | 1.5重量% |
| 炭酸水素ナトリウム           | 0.5重量% |
| 陰イオン系界面活性剤          | 8.0重量% |
| (花王(株)製「ペリレックスNBL」) |        |
| 水                   | 90重量%  |

次に、緑色レジスト(GR-3)を使用し、同様にして緑色画素を形成し、さらに、青色レジスト(BR-2)を使用し、同様にして青色画素を形成し、COA基板を得た。各色画素の形成膜厚は、いずれも3.0μmであった。

10

### 【0312】

#### h) 液晶表示装置の作製

得られたCOA基板の上に、画素電極を形成し、その上にJSR(株)社製オプトマーAL60101を用いてポリイミド配向層を形成した。このガラス基板の他方の表面に偏光板を形成した。他方、別の(第2の)ガラス基板の一方の表面にJSR(株)社製オプトマーAL60101を用いてポリイミド配向層を形成した。この基板の他方の表面に偏光板を形成した。

### 【0313】

こうして準備された2つのガラス基板を電極層同士が対面するよう対向させ、スペーサビーズを用いて両基板の間隔を一定に保ちながら位置合わせし、液晶組成物注入用開口部を残すように周囲を封止剤で封止した。開口部からVA用液晶組成物(メルク(株)社製MLC-6610)を注入し、開口部を封止した。

20

### 【0314】

なお、偏光板としては、市販の液晶テレビであるAQUOSシリーズ(商品名 LC42-RX1W)よりガラス付きのまま採取した位相差板付き偏光板(A)を用いた。

### 【0315】

このとき、これら採取した位相差フィルムの光学パラメータは以下のとおりであった。

(単位: nm)

位相差板付き偏光板(A)(「AQUOS LC42-RX1W」より採取)

(CF側)

Re 450nm: 55.2、545nm: 54.7、610nm: 54.5

Rth 450nm: 108.6、545nm: 109.4、610nm: 109.8

(TFT側)

Re 450nm: 54.5、545nm: 55.0、610nm: 55.2

Rth 450nm: 98.0、545nm: 105.7、610nm: 109.4

このようにして作製した液晶表示装置を前記市販液晶テレビより採取したバックライトユニットとを組み合わせ、VA表示モード液晶パネルを得た。

30

### 【0316】

#### [実施例2]

赤色レジストを(RR-2)から(RR-5)に、緑色レジストを(GR-3)から(GR-5)、青色レジストを(BR-2)から(BR-5)に代えた以外は、実施例1と同様にして、液晶表示装置を得た。

40

### 【0317】

#### [実施例3]

赤色レジストを(RR-2)から(RR-7)に、緑色レジストを(GR-3)から(GR-5)、青色レジストを(BR-2)から(BR-5)に代えた以外は、実施例1と同様にして、液晶表示装置を得た。

### 【0318】

#### [実施例4]

赤色レジストを(RR-2)から(RR-4)に、緑色レジストを(GR-3)から(

50

G R - 4 )、位相差板付き偏光板 ( A ) を下記位相差板付き偏光板 ( B ) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 1 9 】

位相差板付き偏光板 ( B ) : Samsung 社製 A シリーズ 商品名 L N

[ 実施例 5 ]

赤色レジストを ( R R - 2 ) から ( R R - 8 ) に、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 5 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 4 ) に、位相差板付き偏光板 ( A ) を位相差板付き偏光板 ( B ) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 0 】

[ 実施例 6 ]

赤色レジストを ( R R - 2 ) から ( R R - 8 ) に、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 2 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 5 ) に、位相差板付き偏光板 ( A ) を位相差板付き偏光板 ( B ) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 1 】

[ 比較例 1 ]

緑色レジストを ( G R - 2 ) から ( G R - 1 ) に代えた以外は、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 1 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 1 ) に実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 2 】

[ 比較例 2 ]

赤色レジストを ( R R - 1 ) から ( R R - 4 ) に代えた以外は、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 6 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 1 ) に実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 3 】

[ 比較例 3 ]

赤色レジストを ( R R - 2 ) から ( R R - 6 ) に、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 7 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 5 ) に、位相差板付き偏光板 ( A ) を位相差板付き偏光板 ( B ) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 4 】

[ 比較例 4 ]

赤色レジストを ( R R - 2 ) から ( R R - 6 ) に、緑色レジストを ( G R - 3 ) から ( G R - 6 )、青色レジストを ( B R - 2 ) から ( B R - 5 ) に、位相差板付き偏光板 ( A ) を位相差板付き偏光板 ( B ) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、液晶表示装置を得た。

【 0 3 2 5 】

j ) 液晶表示装置の黒表示時の視認性評価

作製した液晶表示装置を黒表示させ、液晶パネルの法線方向 ( 略垂直方向 ) および法線方向から 4 5 ° 傾けた方位 ( 斜め ) より漏れてくる光 ( 直交透過光 ; 漏れ光 ) の量を目視観察した。また黒表示時の略垂直方向から見たときの色度 (  $u$  ( )、 $v$  ( ) ) と表示面の法線方向から最大 6 0 ° まで傾けた方位よりから見たときの色度 (  $u$  ( 4 5 )、 $v$  ( 4 5 ) ) をトプコン社製 B M - 5 A にて測定し、色差  $\Delta u'$ 、 $\Delta v'$  を算出し、0 θ 6 0 ° での  $\Delta u'$ 、 $\Delta v'$  の最大値を求めた。評価ランクは次の通りであり、その結果を下記表 5 に示す。

【 0 3 2 6 】

k ) 液晶表示装置の焼き付き評価および配向不良評価

焼き付き評価方法として、白表示の正方形と黒表示の正方形が互いに接する、所謂、チェッカーフラッグ表示を 2 0 0 時間行った後、灰色表示をした際にチェッカーフラッグの

10

20

30

40

50

残像が残らないものを○、残るものを×として評価を行った。

【0327】

配向不良評価方法として、着色画素上の画素電極に15μmのITOスリットを形成し、白表示を行なった際、黒表示となるITOスリット部分の線幅が10μm以上のものを○、10μm未満のものを×とした。

【0328】

誘電正接、比誘電率の測定結果および表示特性評価結果を下記表5に示す。

【表5】

表5

|       | レジスト |      |      | カラーフィルタ |      |      | 偏光板/<br>位相差板 | 式 (○満たす、<br>×満たさない) |     | 液晶表示装置の<br>表示特性評価 |            | 液晶表示装置の<br>黒表示時の視認性<br>$\Delta u', v'$<br>( $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$<br>でのMAX) |   | 正面 | 斜め |
|-------|------|------|------|---------|------|------|--------------|---------------------|-----|-------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---|----|----|
|       | 赤色   | 緑色   | 青色   | RRth    | GRth | BRth |              | (1)                 | (2) | 焼き付き<br>評価        | 配向不良<br>評価 |                                                                                           |   |    |    |
| 実施例 1 | RR-2 | GR-3 | BR-2 | 30      | 40   | 30   | (A)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.014                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 実施例 2 | RR-5 | GR-5 | BR-5 | 15      | 25   | -5   | (A)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.016                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 実施例 3 | RR-7 | GR-5 | BR-5 | 0       | 25   | -5   | (A)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.013                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 実施例 4 | RR-4 | GR-4 | BR-2 | 50      | 60   | 30   | (B)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.020                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 実施例 5 | RR-8 | GR-5 | BR-4 | -10     | 25   | 20   | (B)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.016                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 実施例 6 | RR-8 | GR-2 | BR-5 | -10     | 0    | -5   | (B)          | ○                   | ○   | ○                 | ○          | 0.016                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 比較例 1 | RR-1 | GR-1 | BR-1 | -15     | -20  | 10   | (A)          | ×                   | ×   | ×                 | ×          | 0.068                                                                                     | × | ×  | ×  |
| 比較例 2 | RR-4 | GR-6 | BR-1 | 50      | 5    | 10   | (A)          | ○                   | ×   | ×                 | ×          | 0.021                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 比較例 3 | RR-6 | GR-7 | BR-5 | 10      | -5   | -5   | (B)          | ×                   | ×   | ×                 | ×          | 0.077                                                                                     | ○ | ○  | ○  |
| 比較例 4 | RR-6 | GR-6 | BR-5 | 10      | 5    | -5   | (B)          | ○                   | ×   | ×                 | ×          | 0.050                                                                                     | ○ | ○  | ○  |

10

20

30

40

50

## 【0329】

上記表5から、実施例1～6に係るCOA基板の赤色画素、緑色画素、および青色画素層の厚み方向位相差値が、上述の式(1)及び式(2)を満たすように形成されているので、得られたCOA基板を液晶表示装置に用いることで、表示面の法線方向と斜め方向の色度差がいずれも0.02以下となり、斜め方向の視認性が良好な液晶表示装置を得ることができた。

## 【0330】

また、実施例1～6に係るCOA基板を備えた液晶表示装置では、正面での高コントラスト化が図られているため、正面方向においても視認性が良好な液晶表示装置が得られた。

10

## 【0331】

さらに、実施例1～7に係るCOA基板を備えた液晶表示装置では、COA基板の赤色画素、緑色画素、および青色画素の比誘電率が4.2以下であるので、液晶配向不良、駆動電圧の閾値ずれを発生させることなく、良好な表示品位が得られた。

## 【0332】

これに対し、比較例1～4に係るCOA基板を備えた液晶表示装置では、赤色画素、緑色画素、および青色画素層の厚み方向位相差値が、上述の式(1)式(2)の双方を満たすように形成されていないので、赤色画素、緑色画素、および青色画素の厚み方向の位相差のバランスが良くないため、斜め方向において色ずれが生じ、視認性が不良となる。

## 【0333】

また、比較例1～4に係るCOA基板を備えた液晶表示装置では、COA基板の赤色画素、緑色画素、および青色画素のいずれかの比誘電率が4.2を超えているため、画素の液晶配向不良、駆動電圧の閾値ずれによる焼き付き現象および配向不良が発生し、良好な表示特性が得られなかった。

20

## 【符号の説明】

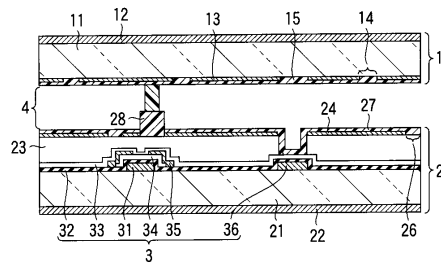
## 【0334】

1...対向基板、2...素子基板(COA基板)、3...薄膜トランジスタ層、4...液晶層、  
11...ガラス基板、12...偏光板、13...共通電極(透明導電膜)、14...スリット、1  
5...配向膜、21...ガラス基板、22...偏光板、23...着色層、24...画素電極(透明導  
電膜)、25...突起、26...スリット(画素電極の開口部)、27...配向膜、28...着色  
画素積層スペーサ、29...絶縁ドットパターン、31...ゲート電極、32...ゲート絶縁膜  
、33...保護層、34...半導体層、35...オーミックコンタクト層、36...ゲートライン  
。

30

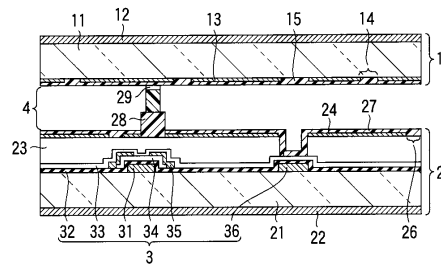
【図 1】

図 1



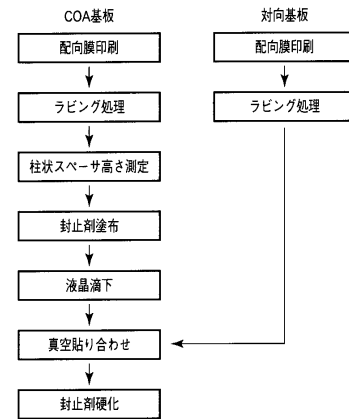
【図 2】

図 2



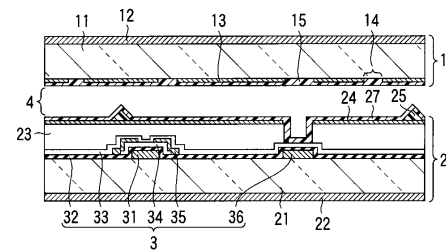
【図 3】

図 3



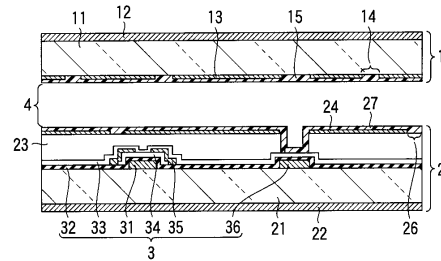
【図 4】

図 4



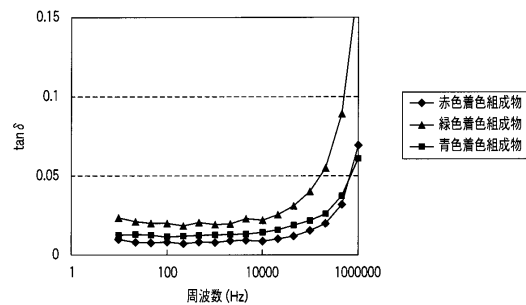
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



## フロントページの続き

- (74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976  
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051  
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176  
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100100952  
弁理士 風間 鉄也
- (74)代理人 100101812  
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100070437  
弁理士 河井 将次
- (74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290  
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144  
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933  
弁理士 山下 元
- (72)発明者 港 浩一  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 清水 美絵  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 檜林 保浩  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 坂本 太郎  
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

審査官 福田 知喜

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 2 4 6 1 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 1 2 6 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 8 5 9 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 4 2 0 4 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 7 0 3 4 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 3 3 5  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3

|         |         |
|---------|---------|
| G 0 2 B | 5 / 2 0 |
| G 0 2 B | 5 / 3 0 |

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶表示装置                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP5446415B2</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 公开(公告)日 | 2014-03-19 |
| 申请号            | JP2009100191                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 申请日     | 2009-04-16 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 凸版印刷株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 凸版印刷株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 凸版印刷株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
| [标]发明人         | 港浩一<br>清水美絵<br>檜林保浩<br>坂本太郎                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |
| 发明人            | 港 浩一<br>清水 美絵<br>檜林 保浩<br>坂本 太郎                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1335 G02F1/13363 G02B5/20 G02B5/30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
| FI分类号          | G02F1/1335.505 G02F1/13363 G02B5/20.101 G02B5/30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| F-TERM分类号      | 2H048/BA02 2H048/BA45 2H048/BA47 2H048/BB02 2H048/BB42 2H148/BE13 2H148/BE15 2H148/BE22 2H148/BF01 2H148/BF04 2H148/BG02 2H148/BH01 2H148/BH03 2H149/AA06 2H149/AB05 2H149/AB26 2H149/DA01 2H149/DA02 2H149/DA12 2H149/DB22 2H149/FA06Y 2H149/FA08Y 2H149/FA51Y 2H149/FA57Y 2H149/FA58Y 2H149/FC08 2H149/FD06 2H149/FD37 2H191/FA02Y 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA98Y 2H191/FC07 2H191/FD20 2H191/GA08 2H191/GA12 2H191/GA19 2H191/HA11 2H191/HA15 2H191/LA13 2H191/LA25 2H191/PA78 2H191/PA84 2H191/PA86 2H291/FA02Y 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA98Y 2H291/FC07 2H291/FD20 2H291/GA08 2H291/GA12 2H291/GA19 2H291/HA11 2H291/HA15 2H291/LA13 2H291/LA25 2H291/PA78 2H291/PA84 2H291/PA86 |         |            |
| 代理人(译)         | 河野 哲<br>中村诚<br>河野直树<br>冈田隆<br>山下 元                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| 审查员(译)         | 福田 知喜                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |         |            |
| 其他公开文献         | JP2010250117A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有高对比度和宽视角的液晶显示装置，而不需要布置包括透明树脂的保护层。→解决方案：液晶显示装置在阵列基板的有源元件上包括三个着色层，其特征在于，着色层包括3.0-4.2的相对介电常数和红色像素的厚度方向延迟值 $R_{th}(R)$ ，绿色像素的 $R_{th}(G)$ 和蓝色像素的 $R_{th}(B)$ 满足不等式(1)： $R_{th}(G) \geq 0$ 和不等式(2)： $R_{th}(B) \geq R_{th}(R)$ （其中 $R_{th}(R)$ 是通过红色像素并具有610nm波长的光的厚度方向延迟值； $R_{th}(G)$ 是通过绿色像素并具有545nm波长的光的 $R_{th}(G)$ ； $R_{th}(B)$ 是穿过蓝色像素并具有450nm波长的光；每个延迟值是通过将通过从平均面内折射率减去每个像素的厚度方向折射率获得的值相乘得到的。通过其厚度(nm)的乘积)。Z

