

# 新規染料含有 液晶ディスプレイ用 カラーレジストの開発

住友化学株式会社

情報電子化学品研究所

井上 雅人

芦田 徹

## Development of Color Resists Containing Novel Dyes for Liquid Crystal Displays

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

IT-Related Chemicals Research Laboratory

Masato INOUE

Toru ASHIDA

In recent years, the use of liquid crystal displays (LCD) has shown a great expansion into devices such as Smartphones and tablet PCs in addition to TVs and computer monitors. However, LCDs have issues such as low aperture ratio as a consequence of their high-definition and insufficient battery capacity. Improving the brightness of the color filter is expected to become one of the solutions for these issues. We have launched the DyBright® series of color photoresists which contains novel dyes, and which can contribute to improving the brightness of color filters. This report introduces the development of these novel dyes for color photoresists.

### はじめに

近年、液晶ディスプレイ（以下LCDと称す）は従来からの用途であるテレビ、モニター、ノートPC、携帯電話に加え、タッチパネルと組み合わせて付加価値を増したスマートフォン、タブレットPC、ゲーム機、音楽プレーヤーといったデバイスとして更に我々の生活に入り込み、LCDを目にしない日は無い程の発展を遂げた。このように発展し続けているLCDにも次のような技術的課題がある。画面サイズの拡大に伴う消費電力の増大、高精細化に伴うカラーフィルターの開口率の低下、携帯して使用するデバイスでの電池切れの問題等である。これらの課題に対して、LCDの構成部材の一つであるカラーフィルターの輝度（一定色度での明るさ）向上が一つの解決策となる<sup>1),2)</sup>。

現在主流のカラーフィルターは赤、緑、青の三原色の画素で構成されており、LCDでは、各色フィルター

を透過する光の量を画素毎に液晶シャッターで瞬時に制御・切り替えることで、画像・動画を表示している。カラーフィルターの輝度向上とは、各画素の輝度を向上することであり<sup>3)</sup>、即ち、画素を形成する材料であるカラーレジストの透過率改良に帰結される。

カラーレジストにはレジスト成分に加えて色材が配合されており、色性能は主に色材により決定される。現在のLCD向けカラーレジストは、色材として顔料を微分散させた顔料分散レジストが使用されている。カラーフィルターの黎明期には、カゼイン等に染料を染色させて作成されたカラーフィルターがあったが<sup>4)</sup>、生産性、色濃度、耐久性の面で色材として顔料を用いた顔料分散レジストが使われるようになった。

ここで、本稿の焦点である顔料と染料について整理しておく。顔料と染料はそれぞれ着色塗膜形成や繊維の染色に使用されており、いずれも色材であるが、使用時に溶媒に不溶で分散状態であるか、または可溶で

**Table 1** Properties of conventional pigments and dyes for color resists

Colorants	Physical properties of colorants				Properties of resist film		
	Form at use	Unit	Size of unit	Interfacial area/molecule in unit	Heat resistance	Light fastness	Solvent resistance
pigments	insoluble	particle	around 50nm	small	good	good	good
dyes	soluble	molecule	< 10 nm	large	poor	poor	poor

溶解状態であるかによって分類される場合が多い。(一部にポリエステル繊維の染色用に分散状態で使用する分散染料があるが、この場合、染色用の材料=染料として用途上の分類が優先され、認知されている。) Table 1に特にカラーレジストに用いた場合の色材の物性と形成されたレジスト膜の一般的な特性についてまとめた。

### 顔料分散レジストの限界と染料の可能性

カラーフィルターに使用される顔料種が輝度および微分散安定化の適性から淘汰され、徐々に性能向上し適用可能な顔料種が固定化され、顔料分散レジストでの輝度向上の頭打ち、顔料粒子による光散乱に起因するコントラストの不足が指摘されるようになった。

LCDは二枚の偏光板でカラーフィルターと液晶層を挟んだ構造を持つ。バックライトから出た光は一枚目の偏光板を通過する際にある方向の振動を持つ光のみが取り出され、次に液晶層により振動方向を制御することで、二枚目の偏光板を通過する光量が制御される設計であるが、現状のカラーフィルターでは顔料粒子が光を散乱するため、入射光以外の散乱光が発生している。このような場合、暗表示状態でも散乱光に起因する光漏れが生じ、画質に悪影響を与えている<sup>5)</sup>。明表示時の輝度を暗表示時の輝度で除した数値をコントラストとして取り扱い、カラーフィルターの色性能として輝度と並び重要なものである<sup>6)</sup>。

染料は様々な分子構造が実用化されており、その中には高い輝度に通じる鮮やかな色彩を持つものも知られている。また、顔料とは異なり、分子として膜中に存在させることが可能であることから、散乱光の影響の無い、究極的な高コントラストの実現が期待される<sup>6)</sup>。

2000年前後のLCDは輝度およびコントラストの面でまだまだ向上が必要な状況であったことと、顔料分散レジストの色性能が頭打ちの状況であったことから染料の使用が各社で検討されたが、カラーフィルター製造工程での染料の溶出の問題や染料に起因する耐熱性の不足または耐光性の不足のため、実用化に至るものは見出されず、その後、数年の間、染料の適用検討は一般には為されなくなった。

しかしながら当社は、古くからの染料メーカーであることから、その染料技術をカラーレジストに応用することによるカラーフィルターの飛躍的な性能向上を目指し、染料の可能性の検証に改めて着手することにした。多数の染料のスクリーニング検討のみならず、染料とその他成分とのマッチングの最適化といったレジスト組成の検討や、カラーフィルター製造プロセスでの使用に耐え得る組成への合わせこみを行った結果、輝度向上、信頼性同等、かつレジスト製造プロセスでの使用に耐えるカラーレジストであるDyBright<sup>®</sup>シリーズの開発および

上市に業界で初めて成功した。本稿では、この開発における染料開発について簡単に紹介する。

### 分光スペクトルと輝度

顔料分散レジストを用いて作成された赤、緑、青の各画素の分光透過スペクトルをFig. 1に示した。輝度を上げるにはそれぞれの透過極大における透過率を向上させる必要がある。膜厚を一定とした場合、単純に画素中の顔料含有量を低減すれば透過極大における透過率は上がるものの、全体の透過率も上がってしまい顧客要求の色度を満足することができなくなってしまう。顧客要求の膜厚と色度を満足し、かつ、輝度を向上するためには、吸収すべき波長は吸収し、透過すべき波長はできるだけ透過するスペクトル形状が望ましく、矩形のスペクトルが理想となる。しかしながら、矩形スペクトルを示す色材は存在せず、現実的には例えばFig. 1の破線で示したようなものが目指すモデルとして考えられる。

赤、緑、青のうち、現状では青の画素の透過率ピークが相対的に低く、白表示時のバランスを保ちながら、全体の輝度を向上させるためにも青の改善が望まれているため、優先度を上げて検討を行った。Fig. 1の青画素に使用されている顔料はC. I. Pigment Blue15:6とC. I. Pigment Violet 23 (Fig. 2) の組み合わせである。

検討においては、通常使われているこれらの顔料<sup>7)</sup>よりも塗膜状態で高い透過率を持つ色素が必要である。またLCDのバックライトとしてLED光源が主流となってきており、この光源は445nm付近に最も強い発光ピークを有する。このスペクトルと画素の透過スペクトルとの重なる領域が大きいほど、透過光量が大きくなり、輝度の向上につながる (Fig. 3)。我々は、青画素の透過率向上の第1歩として、調色用の補色色素として使われるViolet色素の透過スペクトル向上において改良の端緒を得た。

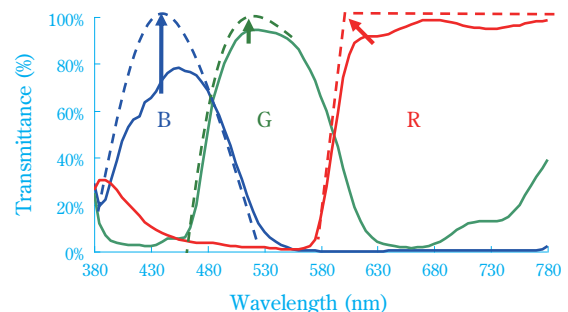
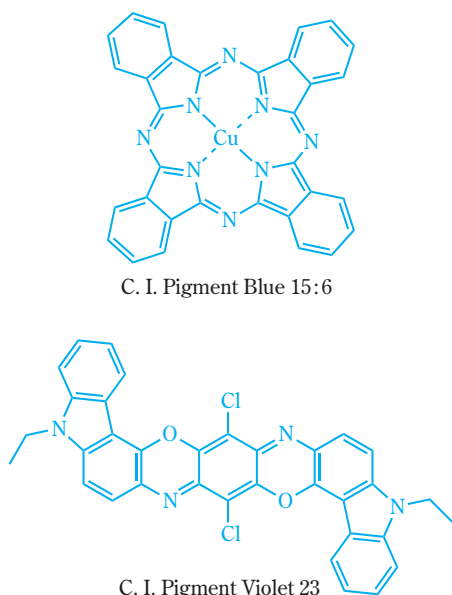


Fig. 1 Transmittance spectra of Red, Green and Blue—experimental spectra (solid line) and target spectra (dot line)



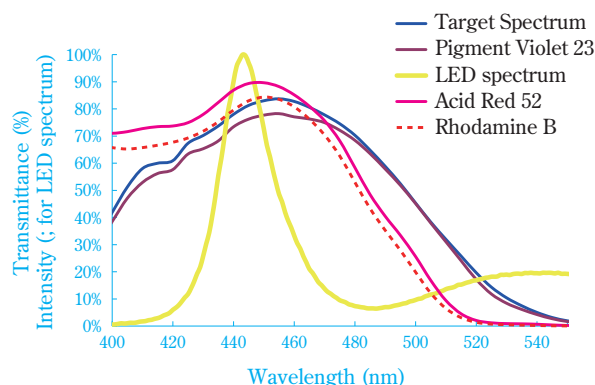
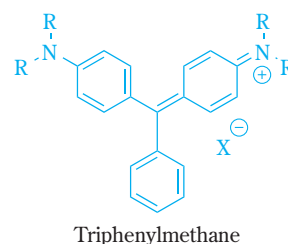
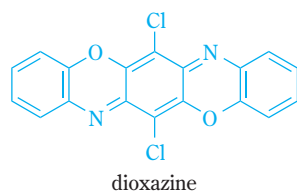
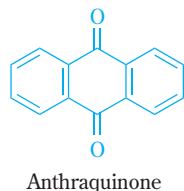
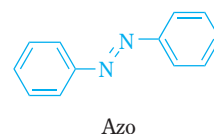
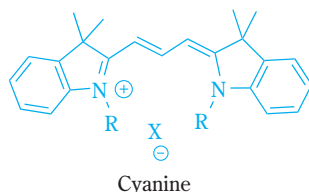
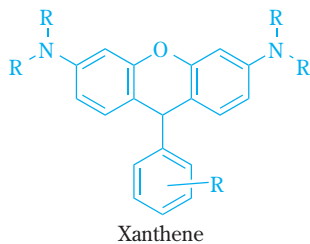
**Fig. 2** Structure of C. I. Pigment Blue15:6 and C. I. Pigment Violet 23

### 第1世代用Violet色素 1<sup>st</sup> Blueの開発

C. I. Pigment Violet 23に代わる、450~500nmの領域で高い透過率を有する染料の調査を行った。当社には染料メーカーとして蓄積した多くの染料構造とその諸物性のデータベースの中からViolet染料に適した色素母体を探索し、キサンテン系、シアニン系、アゾ系、アントラキノン系、ジオキサジン系およびトリフェニルメタン系を候補に挙げた。Table 2に6つの色素母体の基本的な諸性能の比較を示した。

**Table 2** Properties of dyes (◎: Good, ○: Moderate, △: Poor) and dye structures

	Xanthene	Cyanine	Azo	Anthraquinone	dioxazine	Triphenylmethane
Potential of high transmittance	◎	◎	△	△	○	○
Heat resistance	○	△	○	○	○	△
Light resistance	△	△	○	○	○	△
Easiness of synthesis	○	○	◎	△	△	△



**Fig. 3** Target spectrum, LED spectrum and transmittance spectra of several dyes

6つの染料群から高透過率の可能性が高いシアニン系とキサンテン系に絞りこみ、市販品または一次合成品を用いて初期性能評価を行った。どちらの染料群も単独での耐光性は悪いが、キサンテン系に関しては、C. I. Pigment Blue15:6との混合使用条件では耐熱性や耐光性を含め本用途での適用可能性を確認することができた。このことから、まず、キサンテン系を中心に染料開発を進めることにした。

キサンテン系の代表的な市販品としてローダミンBが知られている (Fig. 4)。ローダミンBは、455nmに透過の極大ピークを持ち、この付近では比較的高い透過率を示しており、有望なスペクトルを有する化合物である。しかしながら、目標スペクトルに比べて460~500nmの吸収が強いためこの領域での透過光量が少なく、輝度向上が期待できない。450nm付近の透過率

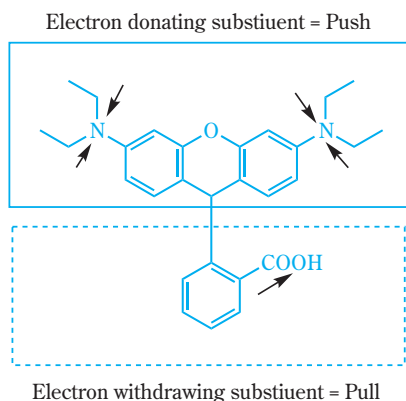


Fig. 4 Structure of Rhodamine B

を高め、460～500nmの領域ではC. I. Pigment Violet 23と同等のスペクトルを有することが目標であり、そのためにはローダミンBの透過スペクトルを長波長化する必要があった。

#### 透過スペクトル長波長化の手法

ローダミンBは有機溶媒中で赤色を呈する ( $\lambda_{\max}$  = 555nm)。ローダミンBをはじめとするキサンテン系は、その置換基による電子状態の制御によりPush-Pull型の色素母体の型となる。すなわち、分子内に電子を供与する部分構造 (実線部) と電子を受容する部分構造 (破線部) とからなる構造になっている (Fig. 4)。

一般的に色素の透過スペクトルを長波長化させるには、電子供与性部分の効果を強くし、同時に電子吸引性部分の効果を強くすることが必要である。このコンセプトを有し、ローダミンBよりも長波長側に吸収を有するキサンテン系染料の1つとして、C. I. Acid Red 52があり、市販染料として容易に入手可能である。C. I. Acid Red 52は、ローダミンBと電子供与性部分の構造は同じで、電子吸引性部分の構造にスルホン酸基が2個導入され、電子吸引性を強くした化合物である (Fig. 5)。溶液吸収スペクトルではローダミンBに比べて10nm長波長側に極大吸収があり、透過スペクトルでも460～500nmの領域で長波長化している。しかし、まだ460～500nmの領域の吸収が強く、目標とする透過スペクトルは得られなかった。また、C. I. Acid Red 52を実

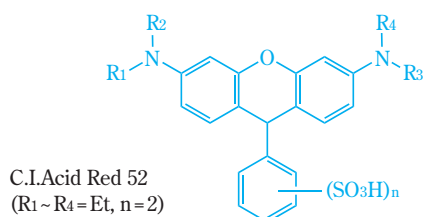


Fig. 5 Structure of examined Xanthene dyes

際にレジスト評価したところ、耐光性が著しく悪く、またスルホン酸基を2個有している影響で水溶性が高く、レジストに使用する有機溶媒に十分に溶解しないという問題点があった。

キサンテン骨格を有する化合物は透過スペクトルに魅力があるが、市販染料としては種類が少なく、本用途に適用可能なものを見出すことはできなかった。そのため新規キサンテン化合物を開発することとした。

C. I. Acid Red 52をリード化合物として、当社独自のキサンテン染料の開発を進めた。C. I. Acid Red 52では水溶性が高過ぎてレジスト溶媒に溶解させることができなかつたため、スルホン酸基を1つに絞った。その結果、電子吸引性の部分構造において電子吸引力が低下したため、C. I. Acid Red 52よりも短波長シフトする結果となった。そこで、電子供与性部分の構造の電子供与性を強くするため、置換基R1、R3に、より電子供与性の置換基R<sub>D</sub>を導入した。このR<sub>D</sub>の導入により450nm付近の透過率が向上し、かつ460～500nmの領域でC. I. Pigment Violet 23と同等以上の透過スペクトルを得ることができた。

次に置換基R2、R4についても、同様に置換基の種類を種々代えるスクリーニングを行い、化合物の合成のし易さ、収率や製造コストの点を総合的に判断し、R2、R4を決定した。スペクトルは良好なものとなり、輝度が向上することを確認したが、レジスト溶媒に対してまだ溶解度が不十分であったため、置換基R<sub>D</sub>にさらに1段反応を加えて化学修飾することで高い溶解度を付与させることに成功し、新規キサンテン染料1<sup>st</sup> Blueを得た。新規キサンテン染料1<sup>st</sup> Blueの透過スペクトルをFig. 6に示す。顔料であるC. I. Pigment Violet 23よりも高い透過率を達成することができた。

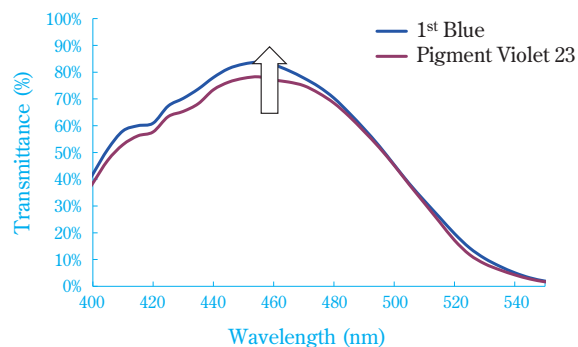


Fig. 6 Transmittance spectrum of novel Xanthene dye 1<sup>st</sup> Blue

Table 3に顔料青レジストと第1世代DyBright<sup>®</sup> Blueレジストの性能比較を示す。青画素の輝度は6%向上、信頼性は同等以上の性能が得られた。顔料から染料へ

**Table 3** Properties of pigment resist and DyBright® (Each durability test result shows  $\Delta E_{ab}^*$  that is color change before and after tests)

resists	Brightness	Heat reistance (230°C, 2hrs)	Light fastness (Xe lamp, 48hrs)	Solvent resistance (dipping in NMP)
Pigment (B15:6/V23)	100%	5.0	1.6	0.3
1 <sup>st</sup> Gen. DyBright® Blue	106%	2.0	1.9	0.2
2 <sup>nd</sup> Gen. DyBright® Blue	110%	3.0	2.9	0.1

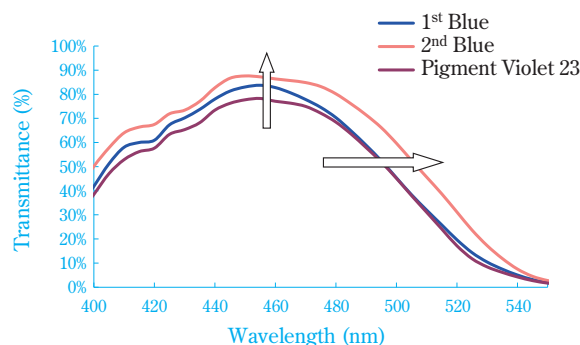
色材を変更することで耐熱性や耐光性の低下が懸念されたが、置換基にスルホン酸基が導入されていることで水素結合が働き、分子間同士でのスタッキング効果が強くなったためか、良好な耐熱性が得られた。また電子吸引性部分の構造と電子供与性部分の構造との間の電子分布をバランスよく維持することで、耐光性の低下は僅かであった。こうしてDyBright®シリーズの第1世代用の染料として、当社独自の1<sup>st</sup> Blueを完成させた。

### 第2世代用Violet色素2<sup>nd</sup> Blueの開発

1<sup>st</sup> Blueは第1世代用のViolet色素として既存顔料では到達し得ない輝度を達成することができたが、依然として赤、緑の画素に比べて青画素の透過率は相対的に低く、一層向上の余地がある。更なる透過率向上を目指し、第2世代のViolet色素開発に移行した。第1世代のキサンテン染料1<sup>st</sup> Blueを見出す過程でキサンテン系に関する多くの知見が得られたことから、第2世代にもその知見を活かすことを企図して、引き続きキサンテン系での検討を進めた。目標は、①第1世代の1<sup>st</sup> Blueよりも高い透過率を有し、かつ②460~500nmの領域で1<sup>st</sup> Blue以上の透過領域を有する透過カーブを得ることである。

このうち、②の目標はスペクトルの横移動ではなく形状を制御することであり、これまでの延長線上の検討では達成困難な課題であった。我々はFig. 5におけるN上の置換基の種類、組み合わせについて詳細を見直し、検証する中で、特定の置換基の組み合わせにおいて、吸収スペクトルの半値幅が狭まり、急峻な形状を示すことを見出した。これは即ち、透過スペクトルで②の要件を満たす方向にスペクトルが変化したことと同義である (Fig. 7)。更には、半値幅の狭小化は染料の色濃度の向上を伴い、550nm付近の吸収ピークと450nm付近の透過ピークのコントラストが大きくなることから、一定の色度を実現するために必要な一定の吸収に対して、透過ピークの透過率向上の色設計が可能となり、①、②の目標を満たす染料2<sup>nd</sup> Blueを完成するに至った。

第1世代の検討では主に置換基の電子的な影響につい



**Fig. 7** Transmittance spectrum of novel Xanthene dye 2<sup>nd</sup> Blue

て検証することで解を見出したが、第2世代では、それに加えて置換基同士の立体的な反発、分子の回転運動の抑制といった新たな因子を理解することで一段高いレベルの解を見出すことに成功したと言える。

### おわりに

更に高い輝度を有する青画素の開発のため、第3世代の新規染料の開発を現在継続検討中である。また、青だけでなく赤および緑についても輝度向上を実現するために、新規な染料を開発中である。

本稿では、主に輝度向上について分子設計手法とスペクトルについて述べたが、染料を実用可能なものにするためには、輝度だけでなく、耐熱性、耐光性、溶媒への染料溶解性など実用上の多くのハードルをクリアする必要があり、その開発は決して容易ではない。今後も挑戦を続け、次世代のDyBright®シリーズを開発することにより、カラーフィルタの高輝度化など、LCDの諸課題に対する解を引き続き提供していきたいと考える。

### 引用文献

- 堀 浩雄, “液晶ディスプレイの最先端”, 初版, 液晶若手研究会 編, シグマ出版 (1996), p.196.
- 樋口 豊喜, “次世代液晶ディスプレイ技術”, 初版, 内田 龍男 編, 工業調査会 (1994), p.25.

- 3) SEMIスタンダード FPDテクノロジー部会, “カラー TFT液晶ディスプレイ”, 初版, 共立出版社 (1996), p.113.
- 4) 畑島 光久, “次世代液晶ディスプレイ技術”, 初版, 内田 龍男 編, 工業調査会 (1994), p.116.
- 5) 鶴飼 育弘, “ディスプレイ技術年鑑2010”, 日経マイクロデバイス 編, 日経BP社 (2009), p.25.
- 6) 畑島 光久, “次世代液晶ディスプレイ技術”, 初版, 内田 龍男 編, 工業調査会 (1994), p.122.
- 7) 伊藤 和典, “ディスプレイと機能性色素”, 中澄 博行 監修, シーエムシー出版 (2004), p.59.

PROFILE



井上 雅人  
*Masato INOUE*  
住友化学株式会社  
情報電子化学品研究所  
主席研究員



芦田 徹  
*Toru ASHIDA*  
住友化学株式会社  
情報電子化学品研究所  
主席研究員