

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5422244号
(P5422244)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.	F I
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/004 505
G03F 7/028 (2006.01)	G03F 7/027
G02B 5/20 (2006.01)	G03F 7/028

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-88623 (P2009-88623)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋三丁目7番1号
(22) 出願日	平成21年4月1日(2009.4.1)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(65) 公開番号	特開2010-243518 (P2010-243518A)	(72) 発明者	久保田 考俊 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(43) 公開日	平成22年10月28日(2010.10.28)	(72) 発明者	宮村 護嗣 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
審査請求日	平成24年1月31日(2012.1.31)	(72) 発明者	重森 勲 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性着色組成物およびカラーフィルタ

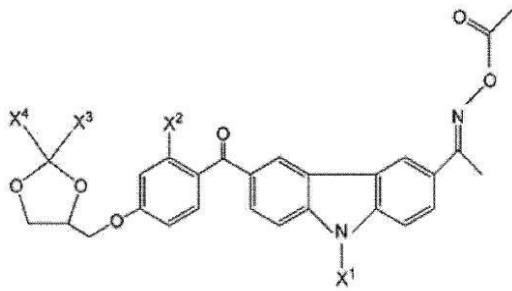
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)と、透明樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、顔料(D)とを含有し、
透明樹脂(B)の重量〔P〕と光重合性化合物(C)の重量〔M〕との比率〔M/P〕が、
 $0.10 \sim 0.77$ であり、かつ
光重合開始剤(A)の重量〔I_a〕と光重合性化合物(C)の重量〔M〕との比率〔I_a/M〕が、
 $0.04 \sim 0.25$ である
ことを特徴とする感光性着色組成物。

式(1)

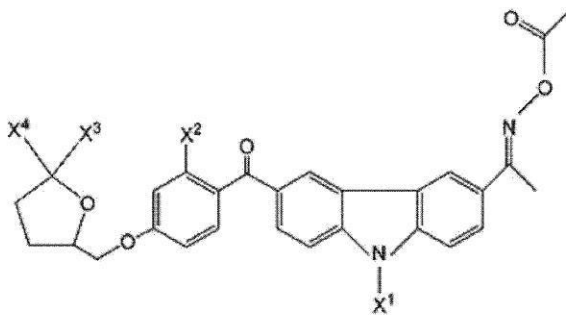
【化 1】



10

式 (2)

【化 2】



20

〔式 (1) および式 (2) において、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。〕

【請求項 2】

さらに増感剤 (E) を含み、光重合開始剤 (A) と増感剤 (E) の合計重量 [I_b] と光重合性化合物 (C) の重量 [M] との比率 [I_b / M] が、 $0.10 \sim 0.40$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性着色組成物。

30

【請求項 3】

さらに多官能チオール (F) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性着色組成物。

【請求項 4】

透明基板上に、請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載した感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメントまたはブラックマトリックスを備えることを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性着色組成物に関し、特に液晶表示装置や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタにおいて、赤、緑、青等の各色フィルタセグメントおよびブラックマトリックス等の形成に有用な高感度の感光性着色組成物に関する。また、本発明は、該感光性着色組成物を用いて形成されるカラーフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

カラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に 2 種以上の異なる色相の微細な帯 (ストライプ) 状のフィルタセグメントを平行または交差して配置したもの、あるいは微細

50

なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数100ミクロンと微細であり、色相毎に所定の配列で整然と配置されている。

一般的に、カラー液晶表示装置では、カラーフィルタの上に液晶を駆動させるための透明電極が蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極および配向膜の性能を充分に得るには、その形成を一般に200以上、好ましくは230以上の高温で行う必要がある。

【0003】

このため、現在、カラーフィルタの製造方法としては、耐光性、耐熱性に優れる顔料を着色材とする顔料分散法と呼ばれる方法が主流となっている。

10

顔料分散法の場合、感光性透明樹脂溶液中に顔料を分散した感光性着色組成物（顔料レジスト）をガラス等の透明基板に塗布し、乾燥により溶剤を除去した後、一つのフィルタ色のパターン露光を行い、次いで未露光部を現像工程で除去して1色目のパターンを形成、必要に応じて加熱等の処理を加えた後、同様の操作を全フィルタ色について順次繰り返すことによりカラーフィルタを製造することができる。

近年、カラー液晶表示装置は、液晶カラーテレビやカーナビゲーション用および液晶表示装置一体型のノートパソコンとして大きな市場を形成するに至っており、省エネ、省スペースという特徴を活かしたデスクトップパソコン用のモニターおよびテレビとしても普及し始めている。従来のCRTに代わる表示装置として注目されているが、現状では液晶表示装置の色再現特性はCRTのそれよりも劣っている。

20

【0004】

そこで、各色のフィルタセグメントが配置されたカラーフィルタにおいては、高色再現性の要求が高まっている。

また、コントラスト向上のため、カラーフィルタの各色のフィルタセグメント間にブラックマトリックスが配置されるのが一般的であるが、このブラックマトリックスの形成材料は、近年、環境問題、低反射化、低コスト化の観点から、金属クロム製ブラックマトリックスに代わり、樹脂に遮光性の色素を分散させた樹脂製ブラックマトリックスが着目されている。しかしながら、樹脂製ブラックマトリックスにおいては、金属クロム製ブラックマトリックスに比べ、遮光性（光学濃度）が低いという問題点がある。

30

【0005】

カラーフィルタの色再現特性向上およびブラックマトリックスの遮光性向上のためには、感光性着色組成物中の顔料の含有量を多くするか、あるいは、膜厚を厚くする必要がある。しかし、顔料の含有量を多くする方法においては、感度低下、現像性、解像性が悪化する等の問題が発生する。膜厚を厚くする方法においては、膜底部まで露光光が届かず、パターン形状が不良となる等の問題が発生する。

このような問題を解決するため、感光性着色組成物の高感度化が必要であり、一般的には、（1）樹脂の反応性二重結合の付与、（2）光重合開始剤、増感剤の選択あるいは増量、（3）モノマーの選択あるいは増量等が行われ、その例として特許文献1および2が挙げられる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-264530号公報

【特許文献2】特開2003-156842号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、樹脂の二重結合の付与や光重合開始剤、増感剤およびモノマーの選択だけでは、感度向上には限界がある。特に、光重合開始剤を増量すると、光重合開始剤特有

50

の色による着色、耐熱性の低下、光透過率の減少、解像力の低下等が生じる。また、モノマーを増量すると、タック等の問題が生じる。

そこで、本発明は、顔料含有量が高い、あるいは膜厚が厚くとも、高感度で残膜率が高く、且つパターン形状が優れた感光性着色組成物、およびそれを用いたカラーフィルタの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の感光性着色組成物は、高感度であり、且つ優れたパターン形状が得られるようにするため、下記式(1)または(2)で表される光重合開始剤を用いることを特徴とする。

10

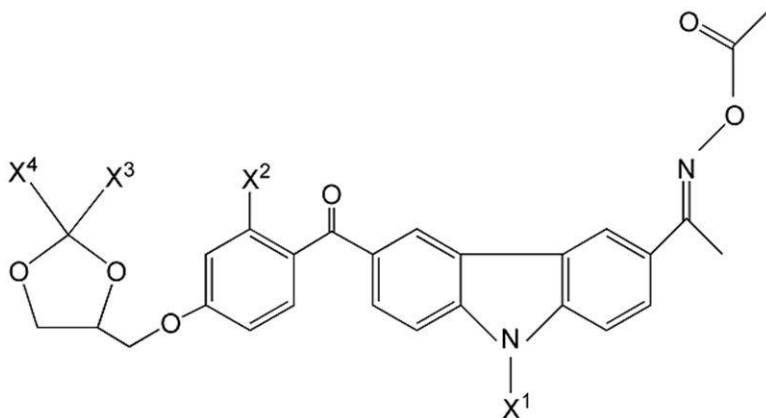
すなわち、本発明の感光性着色組成物は、下記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)と、透明樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、顔料(D)とを含有することを特徴とする。

また、本発明のカラーフィルタは、透明基板上に、上記感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメントまたはブラックマトリクスを備えることを特徴とする。

式(1)

【0009】

【化1】

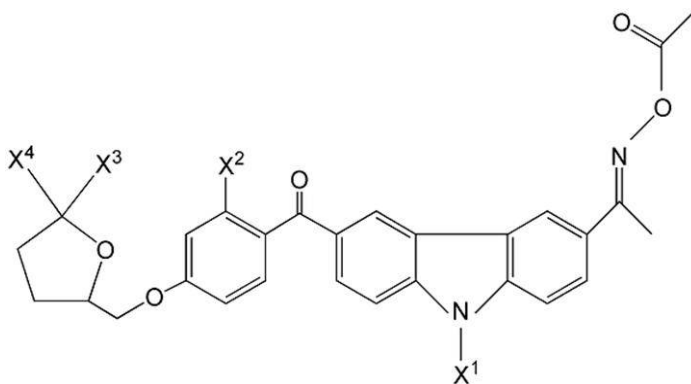


20

【0010】

式(2)

【化2】



40

〔式(1)および式(2)において、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~3のアルキル基を示す。〕

【発明の効果】

【0011】

本発明の感光性着色組成物は、特定の化合物を光重合開始剤として用いることにより、顔料含有量が高い、あるいは各色フィルタセグメントおよびブラックマトリクスの形成膜厚が厚くとも、高感度で、且つ優れた各色フィルタセグメントおよびブラックマトリッ

50

クスパタ - ンを形成することができる。

従って、本発明の感光性着色組成物を用いることにより、高品質なカラーフィルタを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

まず、本発明における感光性着色組成物について具体的に説明する。

本発明の感光性着色組成物は、上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)と、透明樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、顔料(D)とを含有する。

<光重合開始剤(A)>

上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)は、感度が高く、特に高残膜率の塗膜が得られることから、カラーフィルタの生産安定性に優れた感光性着色組成物が得られる。該光重合開始剤を含有する感光性着色組成物を用いることにより、優れたパタ - ン形状のフィルタセグメントおよびブラックマトリックスを形成することができる。

10

【0013】

上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)は、オキシムエステル系光重合開始剤である。オキシムエステル系光重合開始剤は、紫外線を吸収することによってオキシムのN-O結合の解裂がおり、イミニルラジカルとアルキロキシラジカルを生成する。これらのラジカルは更に分解することにより活性の高いラジカルを生成するため、少ない露光量でパターンを形成させることができる。

上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)は、カルバゾール化合物を出発物質として、以下のような方法により製造できることが知られており、特許第3860170号や特許第3992725号等にも記載されている。

20

【0014】

例えば、カルバゾール化合物を塩化亜鉛の存在下でカルボン酸クロリドを反応させてアシル化合物を得たあと、アシル化合物をtert-ブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェートの存在下でアルコール化合物と反応させてアシル体を得る。次いで、アシル体と塩酸ヒドロキシルアミンとを反応させてオキシム化合物を得る。得られたオキシム化合物と酸無水物を反応させることで、上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤が得られる。

上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)は、元素分析値、および¹H-NMRによって同定することができる。

30

上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)は、感光性着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、1~200重量部、好ましくは3~150重量部の量で用いることができる。

【0015】

<他の光重合開始剤>

本発明の感光性着色組成物には、上記式(1)または(2)で表される光重合開始剤(A)と共に、他の光重合開始剤を併用することができる。

他の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-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、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

40

50

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 - ビペロニル - 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)フェニル - 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のキノン系化合物、ポレート系化合物、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。これらの光重合開始剤は1種または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。他の光重合開始剤は、感光性着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、1~200重量部、好ましくは3~150重量部の量で用いることができる。

10

20

【0016】

<増感剤(E)>

さらに、本発明の感光性着色組成物には、増感剤(E)を含有させることができる。増感剤(E)は、感光性着色組成物中の光重合開始剤の合計100重量部に対して、1~100重量部の量で用いることができる。

増感剤(E)としては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1, 2 - ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、ミヒラーケトン誘導体等が挙げられる。

30

40

【0017】

さらに具体例には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

上記増感剤(E)の中で、一般式(1)または(2)で表される光重合開始剤を特に好適に増感しうる増感剤としては、チオキサントン誘導体、ミヒラーケトン誘導体が挙げられる。さらに具体的には、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピ

50

ルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、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、N-エチルカルバゾール、3-ベンゾイル-N-エチルカルバゾール、3,6-ジベンゾイル-N-エチルカルバゾール等が用いられる。

増感剤(E)は、任意の比率で二種以上の増感剤を組み合わせ用いてもかまわない。

【0018】

<透明樹脂(B)>

本発明の感光性着色組成物に含有される透明樹脂(B)は、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%以上の樹脂である。透明樹脂(B)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、これらを単独で、または2種以上混合して用いることができる。

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。

【0019】

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体や-オレフィン-無水マレイン酸共重合体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。

透明樹脂(B)は、感光性着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、20~400重量部、好ましくは50~250重量部の量で用いることができる。

【0020】

<光重合性化合物(C)>

本発明の感光性着色組成物に含有される光重合性化合物(C)は、光重合性モノマーまたはオリゴマーであり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(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、-カルボキシエチル(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、1,6-ヘキサジオールジ(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、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。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。

【0021】

光重合性化合物(C)は、感光性着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、10~300重量部、好ましくは10~200重量部の量で用いることができる。

感光性着色組成物において、透明樹脂(B)の重量〔P〕と光重合性化合物(C)の重量〔M〕との比率M/Pは、0.10~0.60であることが好ましく、0.10~0.50であることがより好ましく、0.20~0.50であることが特に好ましい。M/Pが0.10以上であると、感度が良好であり、0.60以下では、パターン形状の直線性が優れており、タック等の問題も生じない。

【0022】

また、光重合開始剤(A)の重量〔I_a〕と光重合性化合物(C)の重量〔M〕との比率〔I_a/M〕は、0.05~0.25であることが好ましく、0.10~0.25であることがより好ましく、0.15~0.25であることが特に好ましい。

さらに、感光性着色組成物が増感剤(E)を含有する場合には、光重合開始剤(A)と増感剤(E)の合計重量(I_b)と光重合性化合物(C)の重量〔M〕との比率〔I_b/M〕は、0.10~0.40であることが好ましく、0.15~0.37であることがより好ましく、0.22~0.37であることが特に好ましい。

〔I_a/M〕および〔I_b/M〕が0.10以上であると感度が良好であり、〔I_a/M〕および〔I_b/M〕が0.40以下ではパターン形状の直線性がより優れている。

【0023】

<顔料(D)>

本発明の感光性着色組成物に含有される顔料(D)としては、有機または無機の顔料を、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。顔料のなかでは、発色性が高く、且つ耐熱性の高い顔料が好ましく、通常は有機顔料が用いられる。

以下に、本発明の感光性着色組成物に使用可能な有機顔料の具体例を、カラーインデックス番号で示す。

【0024】

赤色フィルタセグメントを形成するための赤色感光性着色組成物には、例えばC.I. Pigment Red 7、9、14、41、48:1、48:2、48:3、48:4、81:1、81:2、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、242、246、254、255、264、272、279等の赤色顔料を用いることができる。赤色感光性着色組成物には、黄色顔料、オレンジ顔料を併用することができる。

【0025】

赤色感光性着色組成物に併用出来る黄色顔料としては、例えば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、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等を用いることができる。

【0026】

また、これらの黄色顔料を単独または併用することにより、イエロー色フィルタセグメントを形成するためのイエロー色感光性着色組成物の顔料成分とすることが出来る。

赤色感光性着色組成物に併用出来るオレンジ色顔料としては、例えばC.I. Pigment ora

10

20

30

40

50

nge 36、43、51、55、59、61、71、73等のオレンジ色顔料を用いることができる。

また、これらのオレンジ色顔料を単独または併用することにより、オレンジ色フィルタセグメントを形成するためのオレンジ色感光性着色組成物の顔料成分とすることが出来る。

【0027】

緑色フィルタセグメントを形成するための緑色感光性着色組成物には、例えばC.I. Pigment Green 7、10、36、37および58等の緑色顔料を用いることができる。緑色感光性着色組成物には先述した黄色顔料を併用することができる。

青色フィルタセグメントを形成するための青色感光性着色組成物には、例えばC.I. Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、80等の青色顔料を用いることができる。青色感光性着色組成物には、C.I. Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができる。

【0028】

シアン色フィルタセグメントを形成するためのシアン色感光性着色組成物には、例えばC.I. Pigment Blue 15:1、15:2、15:4、15:3、15:6、16、81等の青色顔料を用いることができる。

マゼンタ色フィルタセグメントを形成するためのマゼンタ色感光性着色組成物には、例えばC.I. Pigment Violet 1、19、C.I. Pigment Red 81、144、146、177、169等の紫色顔料および赤色顔料を用いることができる。マゼンタ色感光性着色組成物には、黄色顔料を併用することができる。

【0029】

ブラックマトリックスを形成するための黒色感光性着色組成物には、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、アントラキノン系黒色顔料、ペリレン系黒色顔料、具体的にはC.I. ピグメントブラック1、6、7、12、20、31等を用いることができる。黒色感光性着色組成物には、赤色顔料、青色顔料、緑色顔料の混合物を用いることもできる。黒色顔料としては、価格、遮光性の大きさからカーボンブラックが好ましく、カーボンブラックは、樹脂などで表面処理されていてもよい。また、色調を調整するため、黒色感光性着色組成物には、青色顔料や紫色顔料を併用することができる。

【0030】

カーボンブラックとしては、ブラックマトリックスの形状の観点から、BET法による比表面積が50~200m²/gであるものが好ましい。比表面積が50m²/g未満のカーボンブラックを用いる場合には、ブラックマトリックス形状の劣化を引き起こし、200m²/gより大きいカーボンブラックを用いる場合には、カーボンブラックに分散助剤が過度に吸着してしまい、諸物性を発現させるためには多量の分散助剤を配合する必要が生じるためである。

【0031】

また、カーボンブラックとしては、感度の点から、フタル酸ジブチル(以下、「DBP」という。)の吸油量が120ml/100g以下のものが好ましく、少なければ少ないものほど好ましい。

更に、カーボンブラックの平均1次粒子径は、20~50nmであることが好ましい。平均1次粒子径が20nm未満のカーボンブラックは、高濃度に分散させることが困難であり、経時安定性の良好な黒色感光性着色組成物が得られ難く、50nmより大きいカーボンブラックを用いると、ブラックマトリックス形状の劣化を招くことがあるためである。

【0032】

また、無機顔料としては、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、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、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉等が挙げられる。無機顔料は、彩度と明度のバランスを取りつつ良好な塗布性

10

20

30

40

50

、感度、現像性等を確保するために、有機顔料と組み合わせて用いられる。

本発明の感光性着色組成物には、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できる。

【0033】

本発明による感光性着色組成物の全固形分中において好ましい顔料(D)成分の濃度としては、十分な色再現性を得る観点から10~90重量%であり、より好ましくは15~80重量%であり、最も好ましくは20~70重量%である。顔料(D)成分の濃度が10重量%未満になると十分な色再現性を得ることができず、90重量%を超えると顔料担体の濃度が低くなり、感光性着色組成物の安定性が悪くなる。

【0034】

<多官能チオール(F)>

本発明の感光性着色組成物には、多官能チオール(F)を含有させることが好ましい。

多官能チオール(F)は、チオール(SH)基を2個以上有する化合物であればよい。多官能チオール(F)は上述の光重合開始剤(A)とともに使用することにより、照射後のラジカル重合過程において、連鎖移動剤として働き、酸素による重合阻害を受けにくいチルラジカルが発生するので、得られる感光性着色組成物は高感度となる。特にSH基がメチレン、エチレン基等の脂肪族基に結合した多官能脂肪族チオールが好ましい。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-トリアジンなどが挙げられ、好ましくは、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プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートが挙げられる。

これらの多官能チオールは、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。

多官能チオール(F)の含有量は、顔料(D)100重量部に対して0.05~100重量部が好ましく、より好ましくは1.0~50.0重量部である。0.05重量部未満では、連鎖移動剤の効果が小さく、100重量部より多くても、重合開始機能は向上しない。

【0035】

<溶剤>

本発明の感光性着色組成物には、顔料(D)を十分に透明樹脂(B)や光重合性化合物(C)に分散させ、ガラス基板等の透明基板上に乾燥膜厚が0.2~10μmとなるように塗布してフィルタセグメントやブラックマトリクスを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。溶剤としては、例えば1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、n-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、N-メチルピロリドン、o-キシレン、o-クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベ

10

20

30

40

50

ンゼン、ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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ターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジ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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジ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、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられ、これらを単独でもしくは混合して用いる。

【0036】

<感光性着色組成物の製法>

本発明の感光性着色組成物は、顔料(D)を透明樹脂(B)および溶剤中に三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、アトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して顔料分散体を製造し、得られた顔料分散体に光重合開始剤(A)や光重合性化合物(C)を混合攪拌して製造することができる。また、2種以上の顔料を含む感光性着色組成物は、各顔料を別々に透明樹脂(B)および溶剤中に微細に分散したものを混合し、さらに光重合開始剤(A)や光重合性化合物(C)を混合攪拌して製造することができる。顔料を透明樹脂(B)および溶剤中に分散する際には、適宜、樹脂型顔料分散剤、界面活性剤、顔料誘導体等の分散助剤を含有させることができる。分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて顔料を色素担体および溶剤中に分散してなる感光性着色組成物を用いた場合には、透明性に優れたカラーフィルタが得られる。

【0037】

分散助剤は、感光性着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、0.1~40重量部、好ましくは0.1~30重量部の量で用いることができる。

樹脂型顔料分散剤としては、顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、色素担体と相溶性のある部位とを有し、顔料に吸着して顔料の色素担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型顔料分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレートなどのポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩などの油性分散剤、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、

スチレン - マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が用いられ、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。

【0038】

市販の樹脂型顔料分散剤としては、ビッケミー社製のDisperbyk - 101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、またはAnti - Terra - U、203、204、またはBYK - P104、P104S、220S、またはLactimon、Lactimon - WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE - 3000、9000、13240、13650、13940、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32600、34750、36600、38500、41000、41090、53095等、エフカケミカルズ社製のEFKA - 46、47、48、452、LP4008、4009、LP4010、LP4050、LP4055、400、401、402、403、450、451、453、4540、4550、LP4560、120、150、1501、1502、1503等が挙げられる。

10

【0039】

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。

20

30

【0040】

顔料誘導体とは、有機顔料に置換基を導入した化合物であり、有機顔料には、一般に顔料とは呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。顔料誘導体としては、特開昭63 - 305173号公報、特公昭57 - 15620号公報、特公昭59 - 40172号公報、特公昭63 - 17102号公報、特公平5 - 9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

40

【0041】

本発明の感光性着色組成物には、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、また、透明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。

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、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォ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。

【0042】

50

シランカップリング剤としては、ビニルトリス(-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、 -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、 - (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、 - (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、 - (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、 - (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、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -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- (アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -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、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -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。

10

【0043】

シランカップリング剤は、感光性着色組成物中の顔料(D) 100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の量で用いることができる。

本発明の感光性着色組成物は、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調製することができる。着色レジスト材は、アルカリ可溶性の透明樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、光重合開始剤(A)と、溶剤とを含有する組成物中に顔料(D)

20

を分散させたものである。感光性着色組成物は、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、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m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。

【0044】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

本発明のカラーフィルタは、透明基板上に、本発明の感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメントまたはブラックマトリックスを備えるものであり、一般的なカラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備、または少なくとも1つのマゼンタ色フィルタセグメント、少なくとも1つのシアン色フィルタセグメント、および少なくとも1つのイエロー色フィルタセグメントを具備する。

30

【0045】

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、パネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫などからなる透明電極が形成されていてもよい。

フィルタセグメントおよびブラックマトリックスの乾燥膜厚は、0.2~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.2~5 μ mである。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、IRオーブン、ホットプレート等を使用してもよい。

40

【0046】

フォトリソグラフィ法による各色フィルタセグメントおよびブラックマトリックスの形成は、下記の方法で行う。すなわち、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した感光性着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンコート、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0.2~10 μ mとなるように塗布する。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。

50

その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するか、もしくは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所望のパターンを形成してフィルタセグメントおよびブラックマトリックスを形成することができる。さらに、感光性着色組成物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。フォトリソグラフィ法によれば、印刷法より精度の高いフィルタセグメントおよびブラックマトリックスが形成できる。

【0047】

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。

なお、紫外線露光感度を上げるために、上記感光性着色組成物を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ可溶性樹脂、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。

【実施例】

【0048】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中、「部」とは「重量部」を意味する。

まず、実施例および比較例で用いたアクリル樹脂溶液の調製について説明する。樹脂の分子量は、装置としてHLC-8220GPC（東ソー株式会社製）を用い、カラムとしてTSK-GEL SUPER HZM-Nを2連でつなげて使用し、溶媒としてTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0049】

[アクリル樹脂溶液の調製]

反応容器にシクロヘキサノン370部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら80に加熱して、同温度でメタクリル酸20.0部、メチルメタクリレート10.0部、n-ブチルメタクリレート55.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0部の混合物を1時間かけて滴下して重合反応を行った。滴下終了後、さらに80で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をシクロヘキサノン50部に溶解させたものを添加し、さらに80で1時間反応を続けて、アクリル樹脂溶液を得た。

室温まで冷却した後、アクリル樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、測定結果に基づき、先に合成したアクリル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た。得られたアクリル樹脂の重量平均分子量は40000であった。

【0050】

[光重合開始剤の合成]

下記式(3)で表される光重合開始剤を特許第3992725号記載の方法で製造した。得られた化合物を¹H-NMRによって分析したところ、下記式(3)の構造であることが確認された。

式(3)：光重合開始剤

【0051】

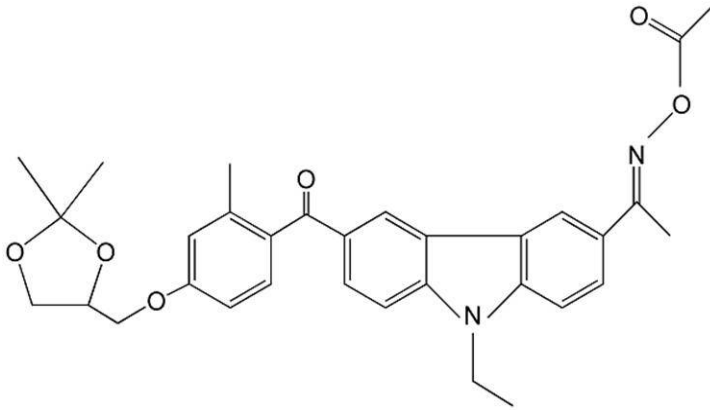
10

20

30

40

【化3】



10

【0052】

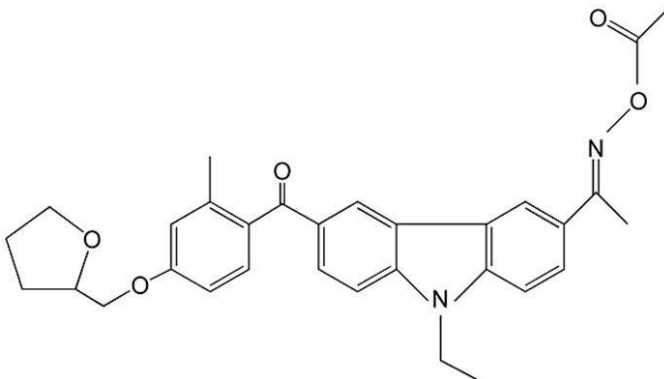
[光重合開始剤の合成]

下記式(4)で表される光重合開始剤を特許第3992725号記載の方法で製造した。得られた化合物を¹H-NMRによって分析したところ、下記式(4)の構造であることが確認された。

式(4)：光重合開始剤

【0053】

【化4】



20

30

【0054】

[赤色顔料分散体の調製]

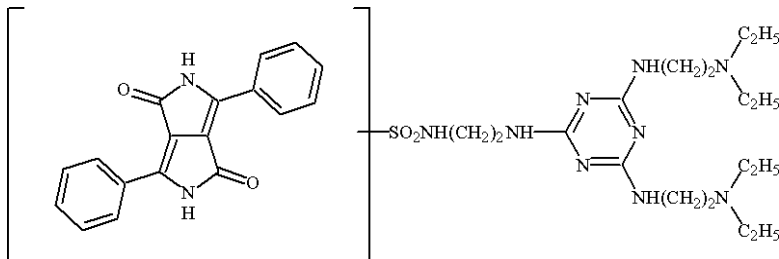
下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径1mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250MKII」)で2時間分散した後、5μmのフィルタで濾過し赤色顔料分散体P-Rを作製した。

ジケトピロロピロール系顔料(C.I. Pigment Red 254) 11.0部

(チバ・ジャパン社製「イルガフォーレッドB-CF」)

下記のジケトピロロピロール系顔料誘導体 1.0部

【化5】



40

アクリル樹脂溶液

40.0部

シクロヘキサノン

48.0部

【0055】

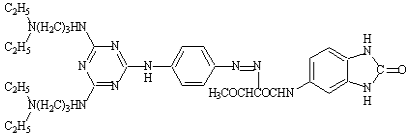
[緑色顔料分散体の調製]

50

顔料を下記顔料に、顔料誘導体を下記顔料誘導体に変更した以外は、赤色顔料分散体と同様にして緑色顔料分散体 P - G を作製した。

- ハロゲン化銅フタロシアニン系顔料(C.I. Pigment Green 36) 7 . 1 部
(東洋インキ製造社製「リオノールグリーン 6 Y K」)
- モノアゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 150) 3 . 9 部
(ランクセス社製「 E 4 G N - G T」)
- 下記のアゾ系顔料誘導体 1 . 0 部

【化6】



10

【0056】

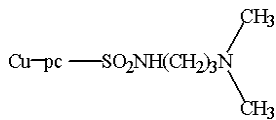
[青色顔料分散体の調製]

顔料を下記顔料に、顔料誘導体を下記顔料誘導体に変更した以外は、赤色顔料分散体と同様にして青色顔料分散体 P - B を作製した。

- 型銅フタロシアニン顔料 (C.I. Pigment Blue15:6) 1 1 . 0 部
(B A S F 製「ヘリオゲンブルー L - 6 7 0 0 F」)
- 下記のアゾ系顔料誘導体 1 . 0 部

【化7】

20



Cu-*pc* ;銅フタロシアニン残基

【0057】

[黒色顔料分散体の調製]

顔料をカーボンブラック (三菱化学社製「 M A 7 7」) 1 2 . 0 部に変更した以外は、赤色顔料分散体と同様にして黒色顔料分散体 P - B K を作製した。

- [実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 4]
- (感光性着色組成物の調製)

30

表 1 に示す処方比率で各材料を混合・攪拌し、 1 μ m のフィルタで濾過して、各色の感光性着色組成物を得た。

【0058】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
色	赤	赤	赤	赤	赤	緑	緑	緑
使用顔料分散体	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R	P-G	P-G	P-G
顔料分散体	48.90	49.89	49.89	49.89	49.89	58.33	49.26	49.26
アクリル樹脂溶液	10.50	10.40	15.60	12.60	15.30	24.60	8.51	7.19
光重合性化合物	3.90	1.50	2.00	5.00	2.00	2.00	1.50	2.00
光重合開始剤 α	0.20	0.30	0.30	0.20	0.20	0.22		0.30
光重合開始剤 β							0.30	
光重合開始剤 γ								
増感剤							0.20	
多官能チオール			0.30					0.30
有機溶剤	36.50	37.91	31.91	32.31	32.61	14.85	40.23	40.95
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
色	緑	青	黒	赤	緑	青	黒
使用顔料分散体	P-G	P-B	P-BK	P-R	P-G	P-B	P-BK
顔料分散体	49.26	27.95	75.00	49.89	49.26	27.95	75.00
アクリル樹脂溶液	7.19	18.81	8.50	15.60	7.19	17.01	9.00
光重合性化合物	2.25	3.00	3.20	2.00	2.25	3.50	2.20
光重合開始剤 α		0.60	0.80				
光重合開始剤 β	0.22						
光重合開始剤 γ				0.20	0.22	0.40	1.00
増感剤						0.20	
多官能チオール							
有機溶剤	41.08	49.64	12.50	32.31	41.08	50.94	12.80
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

20

【0059】

光重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
(東亜合成社製「アロニックス M-402」)

光重合開始剤：1, 2 - オクタジオン - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル -、2 - (O - ベンゾイルオキシム)] (チバ・ジャパン社製「イルガキュア OXE01」)

増感剤：4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
(保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)

30

多官能チオール：トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート

有機溶剤：シクロヘキサノン

【0060】

[フィルタセグメントおよびブラックマトリックスのパターン形成]

得られた感光性着色組成物をスピンコート法により10cm×10cmのガラス基板にポストバーク後の膜厚が、表2に示す膜厚になるよう塗工した後、クリーンオープン中で、70で15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、フォトマスクを介して紫外線を露光した。その後、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分間ポストバークを行い、基板上にストライプ状のフィルタセグメントあるいはブラックマトリックスを形成した。

40

【0061】

[評価]

得られた感光性着色組成物の感度および上記方法により形成されたフィルタセグメントあるいはブラックマトリックスのパターン形状を下記の方法で評価した。結果を表2に示す。

(感度)

形成されたフィルタセグメントあるいはブラックマトリックスのパターンがフォトマスクの画像寸法とおり仕上がる照射露光量をもって感光性着色組成物の感度とした。照射露光量が少ない程、高感度で良好な感光性着色組成物となる。

50

評価のランクは次の通りである。

- : 50 mJ / cm² 未満
- : 50 mJ / cm² 以上 100 mJ / cm² 未満
- x : 100 mJ / cm² 以上

【0062】

(パターン形状)

形成されたフィルタセグメントあるいはブラックマトリックスのパターンの形状を、(1) パターンの直線性、(2) パターンの断面形状により評価した。

(1) については、光学顕微鏡により観察して評価を行った。評価のランクは次の通りである。

- : 直線性良好
- : 部分的に直線性不良
- x : 直線性不良

(2) については、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察して評価を行った。パターンの断面形状は順テーパ形状では、パターン欠けの発生が少なく、良好なパターンが得られるが、逆テーパ形状では、パターン欠けが発生しやすく、良好なパターンが得られない。評価のランクは次の通りである。

- : 順テーパ形状。
- : ノンテーパ形状。
- x : 逆テーパ形状。

【0063】

(残膜率)

感光性着色組成物の塗工膜を形成し乾燥させた後に測定した膜厚に対して、露光 (100 mJ / cm²)、現像、ポストバーク工程までを経た後に測定した膜厚の比をもって残膜率とした。残膜率が高いほど良好な感光性着色組成物である。

評価のランクは次の通りである。

- : 80% 以上
- : 75% 以上 80% 未満
- : 70% 以上 75% 未満
- x : 70% 未満

【0064】

10

20

30

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
色	赤	赤	赤	赤	赤	緑	緑	緑
膜厚(μm)	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.70	1.70	1.70
顔料含有量(重量%)	37%	43%	39%	34%	39%	37%	44%	43%
M/P	0.65	0.25	0.28	0.77	0.27	0.21	0.27	0.42
I _a /M	0.05	0.20	0.10	0.04	0.10	0.11	0.20	0.15
I _b /M	-	-	-	-	-	-	0.33	-
感度	△	○	○	△	△	○	○	○
パターン直線性	△	△	○	△	○	△	△	○
パターン断面形状	△	○	○	△	○	△	○	○
残膜率	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎

10

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
色	緑	青	黒	赤	緑	青	黒
膜厚(μm)	1.70	1.80	1.10	1.40	1.70	1.80	1.10
顔料含有量(重量%)	43%	26%	43%	39%	43%	26%	45%
M/P	0.42	0.50	0.42	0.28	0.42	0.62	0.28
I _a /M	0.10	0.20	0.25	0.10	0.10	0.11	0.45
I _b /M	-	-	-	-	-	0.17	-
感度	△	○	○	×	×	×	×
パターン直線性	△	○	○	○	△	×	×
パターン断面形状	○	○	○	×	×	△	×
残膜率	◎	◎	○	△	△	×	×

20

【0065】

膜厚：各色フィルタセグメントおよびブラックマトリックスの形成膜厚。

顔料含有量：感光性着色組成物の全固形分量を基準とした顔料の割合。

$M/P = (\text{光重合性化合物(C)の重量}) / (\text{透明樹脂(B)の重量})$

$I_a/M = (\text{光重合開始剤(A)の重量}) / (\text{光重合性化合物(C)の重量})$

$I_b/M = (\text{光重合開始剤(A)と増感剤(E)との合計重量}) / (\text{光重合性化合物(C)の重量})$

【0066】

表2に示すように、式(1)又は(2)で表される光重合開始剤を用いた感光性着色組成物は、高感度であり、得られたパターンの直線性および断面形状も良好であったのに対し、比較例1～4の他のオキシムエステル系の光重合開始剤を用いた感光性着色組成物は、感度、パターンの直線性および断面形状のいずれかが不良であり、全てが良好となるものは得られなかった。

30

また、実施例に示すようにバランスの良いM/P比、I/M比にすることで感度、パターン直線性及び断面形状が良好になるものが得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)		G 0 2 B 5/20 1 0 1
C 0 9 B 67/20 (2006.01)		G 0 2 F 1/1335 5 0 5
C 0 9 B 67/22 (2006.01)		C 0 9 B 67/20 F
		C 0 9 B 67/20 G
		C 0 9 B 67/22 F

- (72)発明者 池田 武司
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 緒方 啓介
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 佐藤 梓実
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 原田 元気
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2006-195425(JP,A)
特開2008-242089(JP,A)
特開2010-085833(JP,A)
国際公開第2006/018973(WO,A1)
特開2008-231376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 3 1
C 0 9 B 6 7 / 2 0
C 0 9 B 6 7 / 2 2
G 0 2 B 5 / 2 0
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 2 7
G 0 3 F 7 / 0 2 8