

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484482号  
(P4484482)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G03F</b>	<b>7/031</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/031
<b>C08F</b>	<b>2/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 2/50
<b>G02B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G02B 5/20 101
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 505

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-333759 (P2003-333759)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(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2005-99488 (P2005-99488A)	(72) 発明者	田中 英世 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17年4月14日(2005.4.14)	(72) 発明者	糸井 健 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内
審査請求日	平成18年7月3日(2006.7.3)	審査官	古妻 泰一

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】

透明樹脂（ビスフェノール類から誘導される2個のグリシジルエーテル基を有するエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応物を更に多塩基酸カルボン酸又はその無水物と反応させて得られた不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂化合物を除く）、およびその前駆体からなる色素担体、

色素（カーボンブラックを除く）および、

下記式（2）で表される光重合開始剤を含有し、

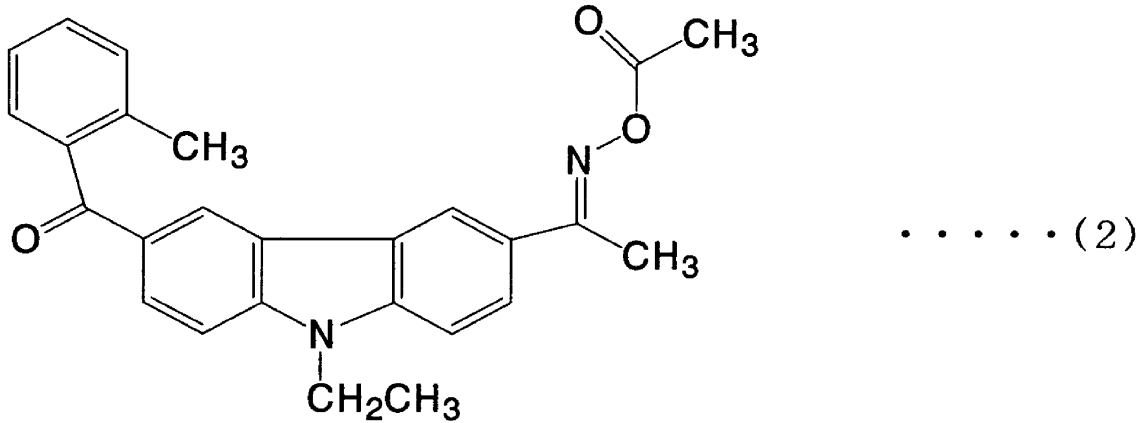
該透明樹脂の重量（P）とその前駆体の重量（M）との比率が下記関係式（3）にあって

、

かつ光重合開始剤の重量（ $I_a$ ）と透明樹脂の前駆体の重量（M）との比率が下記関係式

（4）にあることを特徴とする感光性着色組成物。

## 【化 2】



20

式 ( 3 )  $M / P = 0.20 \sim 0.98$

式 ( 4 )  $I_a / M = 0.30 \sim 1.30$

## 【請求項 2】

さらに増感剤を含み、光重合開始剤と増感剤の合計重量 ( $I_b$ ) と透明樹脂の前駆体の重量 ( $M$ ) との比率が下記関係に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。

$I_b / M = 0.20 \sim 1.50$

30

## 【請求項 3】

さらに、多官能チオール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 ないし 3 いずれか 1 項に記載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】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用される感光性着色組成物、および該感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメントを備えるカラーフィルタに関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶ディスプレイ (LCD) を構成するカラーフィルタは、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、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。

## 【0003】

50

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。

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。

【0005】

カラーフィルタの色再現特性向上のためには、感光性着色組成物中の色素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、色素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。

10

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)樹脂へ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る。

【特許文献1】特開2001-233842号公報

【特許文献2】特開2001-264530号公報

【特許文献3】特開2003-156842号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、樹脂へ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、色素含有量が高い、あるいは膜厚が厚くとも、高感度で、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】

30

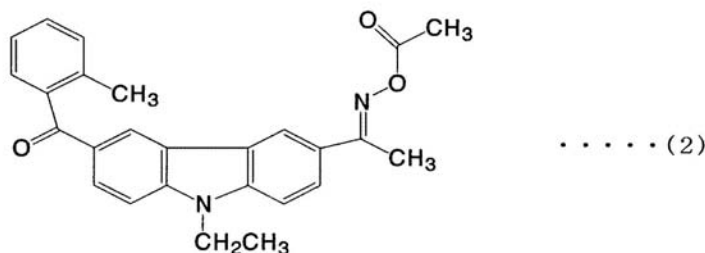
【0007】

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(2)で表される光重合開始剤を用いることを特徴とする。

すなわち、本発明の感光性着色組成物は、透明樹脂およびその前駆体からなる色素担体、色素および下記式(2)で表される光重合開始剤を含有する感光性着色組成物である。また、本発明のカラーフィルタは、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を具備するカラーフィルタである。

【化2】

40



【発明の効果】

50

## 【0008】

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、色素含有量が高い、あるいは各色フィルタセグメント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最良の形態】

## 【0009】

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、透明樹脂およびその前駆体からなる色素担体、色素および上記式(2)で表される光重合開始剤を含有する。

上記式(2)で表される光重合開始剤は、感度が高く、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、優れたパターン形状のフィルタセグメントを形成することができる。

## 【0010】

本発明の感光性着色組成物には、上記式(1)で表される化合物と共に、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-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。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、感光性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。

## 【0011】

10

20

30

40

50

さらに、増感剤として、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。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。

また、増感剤の中でも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)ベンゾフェノンが好ましく、より好ましくは4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである。

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。

#### 【0012】

さらに、本発明の感光性着色組成物には、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。

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。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。

#### 【0013】

多官能チオールの使用量は、感光性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十分であり、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。

#### 【0014】

色素担体は、上述したように、透明樹脂(ビスフェノール類から誘導される2個のグリシジルエーテル基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応物を更に多塩基酸カルボン酸又はその無水物と反応させて得られた不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂化合物を除く)およびその前駆体から構成される。透明樹脂は、可視光領域の400 ~ 700 nm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、その前駆体には、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。

#### 【0015】

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。

## 【0016】

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。

## 【0017】

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、 -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。

## 【0018】

感光性着色組成物において、透明樹脂の重量(P)とその前駆体の重量(M)との比率M/Pは、0.20~0.98であることが特に好ましい。M/Pが0.20未満であると低感度となり、M/Pが0.98を越えるとパターン形状の直線性不良あるいはタック等が生じる。

## 【0019】

また、光重合開始剤の重量(I<sub>a</sub>)と透明樹脂の前駆体の重量(M)との比率I<sub>a</sub>/Mは、0.20~1.50であることが好ましく、0.25~1.40であることがより好ましく、0.30~1.30であることが特に好ましい。

## 【0020】

さらに、感光性着色組成物が増感剤を含有する場合には、光重合開始剤と増感剤の合計重量(I<sub>b</sub>)と透明樹脂の前駆体の重量(M)との比率I<sub>b</sub>/Mは、0.20~1.50であることが好ましく、0.25~1.40であることがより好ましく、0.30~1.30であることが特に好ましい。

I<sub>a</sub>/MおよびI<sub>b</sub>/Mが0.20未満であると低感度となり、I<sub>a</sub>/MおよびI<sub>b</sub>/Mが1.50を越えるとパターン形状の直線性不良を生ずる。

## 【0021】

本発明の感光性着色組成物に含まれる色素としては、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、特に耐熱分解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。

## 【0022】

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. Pig

10

20

30

40

50

ment 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、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。

#### 【0023】

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には、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等の黄色顔料を用いることができる。

10

#### 【0024】

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には、例えばC.I. Pigment orange 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。

20

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黄色顔料を併用することができる。

#### 【0025】

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。

30

#### 【0026】

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 144、146、177、169、81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。

40

#### 【0030】

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、感度、現像性等を確保するために、有機顔料と組み合わせ用いられる。

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。

#### 【0031】

感光性着色組成物には、色素を十分に色素担体中に分散させ、ガラス基板等の透明基板上

50

に乾燥膜厚が0.2～5 μmとなるように塗布してフィルタセグメント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。

#### 【0032】

感光性着色組成物は、色素または2種以上の色素からなる色素組成物を、上記光重合開始剤と共に、色素担体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製造することができる。また、2種以上の色素を含む感光性着色組成物は、各色素を別々に色素担体および溶剤中に微細に分散したものを混合して製造することもできる。色素を色素担体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、色素誘導體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。

#### 【0033】

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。

#### 【0034】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ソーダ、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ソーダ、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、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。

#### 【0035】

色素誘導體としては、有機色素に置換基を導入した化合物であり、有機色素には、一般に色素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

10

20

30

40

50



物も含まれる。色素誘導体としては、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。

【0036】

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。

10

【0037】

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。

20

【0038】

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、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、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。

30

色素は、感光性着色組成物の全固形分量を基準として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、色素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。

【0039】

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 $\mu$ m以上の粗大粒子、好ましくは1 $\mu$ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 $\mu$ 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。

【0040】

次に、本発明における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。

40

【0041】

透明基板としては、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ珪酸ガラス、無アルカリアルミノ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

50

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の乾燥膜厚は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 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。

#### 【0042】

フォトリソグラフィー法による各色フィルタセグメントスの形成は、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 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 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。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を形成することができる。さらに、着色レジスト材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ー法によれば、印刷法より精度の高いフィルタセグメントが形成できる。

#### 【0043】

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、上記着色レジスト材を塗布乾燥後、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1】

#### 【0044】

以下に、実施例により本発明をより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、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

#### 【0045】

#### [アクリル樹脂溶液の調製]

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100に加熱して、同温度で下記モノマーおよび熱重合開始剤の混合物を1時間かけて滴下して重合反応を行った。

スチレン	60.0部
メタクリル酸	60.0部
メチルメタクリレート	65.0部
ブチルメタクリレート	65.0部
アゾビスイソブチロニトリル	10.0部

滴下後さらに100で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル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100で1時間反応を続けてアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約40000であった。

室温まで冷却した後、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、先に合成した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た。

【 0 0 4 6 】

[ 赤色顔料分散体の調整 ]

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合し、直径 1 mm のガラスビーズを用いて、サンドミルで 5 時間分散した後、5 μm のフィルタで濾過し赤色顔料分散体を作製した。

ジケトピロロピロール系顔料(C.I. Pigment Red 254) (チバガイギー社製「イルガフォーレッド B - C F」)	1 0 . 0 部	
アントラキノン系顔料(C.I. Pigment Red 177) (チバガイギー社製「クロモフタールレッド A 2 B」)	1 . 6 部	
アントラキノン系顔料(C.I. Pigment Yellow 199) (チバガイギー社製「クロモフタールエロー G T - A D」)	0 . 4 部	10
分散剤(ゼネカ社製「ソルスパース 2 0 0 0 0」)	2 . 4 部	
アクリル樹脂溶液	2 8 . 0 部	
シクロヘキサノン	5 7 . 6 部	

【 0 0 4 7 】

[ 緑色顔料分散体の調整 ]

顔料を下記顔料に変更した以外は、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) (東洋インキ製造社製「リオノールグリーン 6 Y K」)	7 . 0 部	20
モノアゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 150) (バイエル社製「ファンクションファーストエロー Y - 5 6 8 8」)	5 . 0 部	

【 0 0 4 9 】

[ 実施例 1 ~ 9、参考例 1、2、および比較例 1、2 ] (感光性着色組成物の調整)

表 1 に示す配合組成で、混合物を均一になるように攪拌混合した後、1 μm のフィルタで濾過して、各色レジスト材を得た。

【表 2】

色	実施例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9	参考例 1	参考例 2
	赤	赤	緑	緑	赤	赤
顔料分散体	58.24	48.26	74.88	66.56	58.24	58.24
アクリル樹脂溶液	26.61	34.76	9.95	20.75	29.60	17.61
モノマー	2.00	2.00	2.00	1.60	2.00	2.00
光重合開始剤 A	1.00	0.70	1.00	0.90	0.40	2.80
光重合開始剤 B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
光重合開始剤 C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
溶剤	12.15	14.29	12.17	10.19	9.76	19.35
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【表 3】

	比較例 1	比較例 2
色	赤	赤
顔料分散体	58.24	58.24
アクリル樹脂溶液	26.61	26.61
モノマー	2.00	2.00
光重合開始剤 A	0.00	0.00
光重合開始剤 B	1.00	0.00
光重合開始剤 C	0.00	1.00
溶剤	12.15	12.15
合計	100.00	100.00

## 【0050】

モノマー : トリメチロールプロパントリアクリレート  
(新中村化学社製「NKエステルATMP T」)

光重合開始剤 A : 前記式(2)で表される化合物

光重合開始剤 B : 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)]

(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア OXE01」)

光重合開始剤 C : 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) - ブタノン - 1

(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガキュア 369」)

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」)

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

溶剤 : シクロヘキサノン

## 【0051】

[フィルタセグメントのパターン形成]

得られたレジスト材をスピコート法により 10 cm × 10 cm のガラス基板にポストバーク後の膜厚が、表 4、5 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を形成した。

## 【0052】

[評価]

得られたレジスト材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のパターン形状を下記の方法で評価した。結果を表 4、5 に示す。

(感度)

形成されたフィルタセグメント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レジストの感度とした。評価のランクは次の通りである。

: 100 mJ / cm<sup>2</sup> 未満

: 100 mJ / cm<sup>2</sup> 以上 300 mJ / cm<sup>2</sup> 未満

x : 300 mJ / cm<sup>2</sup> 以上

## 【0053】

10

20

30

40

50

(パタ - ン形状)

形成されたフィルタセグメントのパタ - ンの形状を、(1)パタ - ンの直線性、(2)パタ - ンの断面形状により評価を行った。

(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

：部分的に直線性良好

×：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。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。

×：逆テーパ形状。

【0054】

【表4】

	実施例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9	参考例 1	参考例 2
色	赤	赤	緑	緑	赤	赤
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	1.4	1.8	1.4	1.8	1.4	1.4
色素含有量 (重量%)	35.0	30.0	45.0	40.0	35.0	35.0
M/P	0.23	0.21	0.32	0.20	0.22	0.29
$I_a/M$	0.50	0.35	0.50	0.56	0.20	1.40
$I_b/M$	—	—	—	—	—	—
感度	○	○	○	○	△	○
パタ - ン直線性	○	○	○	○	○	△
パタ - ン断面形状	○	○	○	○	○	○

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。

色素含有量：感光性着色組成物の全固形分量を基準とした色素の割合。

$M/P = (\text{モノマーの重量}) / (\text{アクリル樹脂の重量})$

$I_a/M = (\text{光重合開始剤の重量}) / (\text{モノマーの重量})$

$I_b/M = (\text{光重合開始剤と増感剤との合計重量}) / (\text{モノマーの重量})$

【表5】

	比較例 1	比較例 2
色	赤	赤
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	1.4	1.4
色素含有量 (重量%)	35.0	35.0
M/P	0.23	0.23
$I_a/M$	0.50	0.50
$I_b/M$	—	—
感度	×	×
パタ - ン直線性	△	○
パタ - ン断面形状	△	×

【0055】

表 4、5 に示すように、式 ( 2 ) で表される化合物を光重合開始剤として用いた実施例 1 ~ 9 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、他の光重合開始剤を用いた比較例 1 ~ 2 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。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/100903(WO,A1)

特開平10-130547(JP,A)  
特開2002-365798(JP,A)  
特開2001-141922(JP,A)  
特開2003-043680(JP,A)  
特開2001-147315(JP,A)  
特開2005-128483(JP,A)  
特開2005-077451(JP,A)  
特開2005-062494(JP,A)  
特表2004-534797(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G03F 7/031  
C08F 2/50  
G02B 5/20  
G03F 7/004