



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101887216 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 201010180954. 7

(22) 申请日 2010. 05. 14

(30) 优先权数据

118643/2009 2009. 05. 15 JP

(71) 申请人 凸版印刷株式会社

地址 日本东京都

申请人 迪爱生株式会社

(72) 发明人 清水美绘 港浩一 高桥诚治

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 白丽 陈建全

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

G02F 1/1335 (2006. 01)

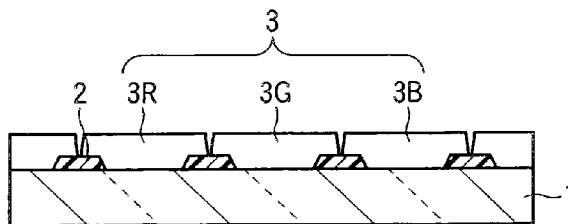
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

滤色器用着色组合物、使用了该组合物的滤色器以及液晶显示装置

(57) 摘要

本发明提供滤色器用着色组合物、使用了该组合物的滤色器以及液晶显示装置,所述滤色器用着色组合物至少含有丙烯酸树脂和着色剂,其中,所述丙烯酸树脂含有对由该着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能且具有苄基的第1乙烯基类单体与具有羧基的第2乙烯基类单体形成的共聚物,所述共聚物具有3000~11000的重均分子量和30~85的固体成分酸值。



1. 一种滤色器用着色组合物,其至少含有丙烯酸树脂和着色剂,其中,所述丙烯酸树脂含有对由该着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能且具有苜基的第 1 乙烯基类单体与具有羧基的乙烯基类单体形成的共聚物,所述共聚物具有 3000-11000 的重均分子量和 30 ~ 85 的固体成分酸值。

2. 根据权利要求 1 所述的滤色器用着色组合物,其中,所述具有苜基的乙烯基类单体的含量为所述丙烯酸树脂的固体成分的 76 ~ 91mol%。

3. 根据权利要求 1 所述的滤色器用着色组合物,其中,所述具有苜基的乙烯基类单体为选自丙烯酸苜酯和甲基丙烯酸苜酯中的至少 1 种,所述具有羧基的乙烯基类单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸单烷基酯、富马酸、富马酸单烷基酯、衣康酸、衣康酸单烷基酯、丁烯酸、马来酸酐、衣康酸酐和 2- 甲基丙烯酰丙酸中的至少 1 种。

4. 一种滤色器,其具有基板和在该基板上形成的构成多色的着色像素的着色层,其中,所述着色层是使用着色组合物形成的,所述着色组合物至少含有丙烯酸树脂和着色剂,所述丙烯酸树脂含有对由该着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能且具有苜基的乙烯基类单体与具有羧基的乙烯基类单体形成的共聚物,所述共聚物具有 3000-11000 的重均分子量和 30 ~ 85 的固体成分酸值。

5. 根据权利要求 4 所述的滤色器,其中,各个着色像素在厚度方向的相位差值  $R_{th}$  为  $1 \sim -10\text{nm}$  ;

其中, $R_{th}$  是用式  $R_{th} = \{(N_x+N_y)/2-N_z\} \times d$  表示的数值, $N_x$  表示着色层在平面内的  $x$  方向的折射率、 $N_y$  表示着色层在平面内的  $y$  方向的折射率、 $N_z$  表示着色层在厚度方向的折射率;这里, $N_x$  为  $N_x \geq N_y$  的慢轴, $d$  为着色层的厚度、其单位为  $\text{nm}$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的滤色器,其中,所述具有苜基的乙烯基类单体的含量为所述丙烯酸树脂的固体成分的 76 ~ 91mol%。

7. 根据权利要求 4 所述的滤色器,其中,所述具有苜基的乙烯基类单体为选自丙烯酸苜酯和甲基丙烯酸苜酯中的至少 1 种,所述具有羧基的乙烯基类单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸单烷基酯、富马酸、富马酸单烷基酯、衣康酸、衣康酸单烷基酯、丁烯酸、马来酸酐、衣康酸酐和 2- 甲基丙烯酰丙酸中的至少 1 种。

8. 一种液晶显示装置,其特征在于,具有权利要求 4 所述的滤色器。

## 滤色器用着色组合物、使用了该组合物的滤色器以及液晶显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及滤色器用着色组合物、使用了该组合物的滤色器以及具备该滤色器的液晶显示装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,对液晶显示器等薄型显示装置在高图像质量、省电和低价格方面有了进一步要求,期望在其所用的滤色器中使用具有充分的颜色纯度、光亮度 and 对比度、且在表现出与各种液晶显示模式对应的双折射性的同时,能够精度良好且低成本地加工得到微细图案的感光性树脂组合物。

[0003] 特别是,对于视角特性,近来要求具有极高的显示品质水平。具体而言,在液晶的黑色显示(在正常黑色显示时,液晶在驱动信号关闭时的黑色显示)时,要求能够以广视角显示没有着色的黑色。为了该目的,目前重点是在相位差膜和液晶取向方法、驱动方法上下功夫。作为对象的“黑色”显示由于与驱动信号开启/关闭时的对比度之比的值直接相关,因此在这点上也很重要。

[0004] 此外,对“黑色显示”有着高的要求,即以高水平要求即使对构成有机颜料分散而形成的滤色器的各个着色像素所具有的微小的延迟(厚度方向相位差),也能够防止对黑色显示产生不良影响。为了满足该要求,还尝试了通过使构成着色像素的着色层含有在侧链上具有平面结构基团的高分子、或者含有与高分子具有正负相反的双折射率的双折射率降低粒子来使滤色器所具有的延迟量降低(参照例如日本特开 2000-136253 号公报、日本特开 2000-187114 号公报)。

[0005] 另外还提出了下述尝试,通过在滤色器的着色层中添加延迟调节剂,使每个亚像素具有不同的延迟,从而在不需要在着色层之外设置聚合性液晶层或改变每个亚像素的厚度的情况下,使液晶显示装置的黑色状态的视角补偿在几乎所有的可见光区域的波长下成为可能。(参照例如日本特开 2008-20905 号公报、日本特开 2008-40486 号公报)。

[0006] 但是,在这些使用双折射率降低粒子或延迟调节剂的现有技术中,即使能够调节作为涂膜的着色高分子膜的延迟,也无法使形成着色像素的起始材料即着色抗蚀剂的特性最佳化。具体而言,在延迟调节的同时兼顾彩色光阻在光刻工序中的显影性、与基板的粘附性以及作为彩色光阻的保存稳定性是困难的。

[0007] 另外,本发明人等发现着色层在厚度方向的相位差值根据所用的颜料种类的不同而具有很大差别,并且根据该颜料的微细化或分散、或者因基质树脂(例如丙烯酸树脂或茆树脂(日文原文为“カルド樹脂”)等)的不同,厚度方向的相位差值的程度也变大。

[0008] 因此,即使能够通过这些含有双折射降低粒子或以往的延迟调节剂的方法来使厚度方向的相位差值向着正的方向增大,但使位于正的区域着色层的延迟向着为了得到更高水平的“黑色”所需要的低于 +2nm 的方向、或者向着负的方向偏移也是困难的。

[0009] 另外,对于对对比度的要求,还提出了通过使用以(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)

丙烯酸为必需成分的丙烯酸树脂来进行改良的尝试（例如参照日本特开平 10-20485 号公报），但并未表现出与各种液晶显示模式对应的双折射性。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供长期保存稳定性、耐热性以及显影速度优异、且与基板的粘附性、硬度、耐溶剂性以及耐碱性优异的滤色器用着色组合物，使用该滤色器用着色组合物形成的、具有高水平的黑色显示所需的在厚度方向的相位差值  $R_{th}$  的滤色器，以及具备该滤色器的、使斜向可见度大大提高的液晶显示装置。

[0011] 根据本发明的第 1 方式，提供一种滤色器用着色组合物，其至少含有丙烯酸树脂和着色剂，其中，所述丙烯酸树脂含有对由该着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能且具有苜基的乙烯基类单体与具有羧基的乙烯基类单体形成的共聚物，所述共聚物具有 3000 ~ 11000 的重均分子量和 30 ~ 85 的固体成分酸值。

[0012] 根据本发明的第 2 方式，提供一种滤色器，其具有基板和在该基板上形成的构成多色的着色像素的着色层，其中，所述着色层是使用着色组合物形成的，所述着色组合物至少含有丙烯酸树脂和着色剂，所述丙烯酸树脂含有对由所述着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能且具有苜基的乙烯基类单体与具有羧基的乙烯基类单体形成的共聚物，所述共聚物具有 3000-11000 的重均分子量和 30 ~ 85 的固体成分酸值。

[0013] 根据本发明的第 3 方式，提供一种液晶显示装置，其具备本发明的第 2 方式的滤色器。

### 附图说明

[0014] 图 1 是表示本发明的一个实施方式的滤色器的概略截面图。

[0015] 图 2 是表示具备本发明的一个实施方式的滤色器的液晶显示装置的一个例子的概略截面图。

### 具体实施方式

[0016] 以下对本发明的实施方式进行说明。

[0017] 本发明人等对用于形成滤色器的着色像素的着色组合物进行了深入研究，结果获得了下述认识。

[0018] (1) 含有由具有苜基的第 1 乙烯基类单体与具有羧基的第 2 乙烯基类单体共聚而成的共聚物的着色组合物的长期保存稳定性和显影速度优异，并且通过光照射和 / 或烧成进行固化后的着色层能够赋予 +1 ~ -10nm 的厚度方向的相位差值  $R_{th}$ ，且耐热性、与基板的粘附性、硬度、耐溶剂性以及耐碱性优异。

[0019] (2) 当利用使用含有上述着色组合物的碱性可溶型感光性组合物的滤色器形成方法来形成着色像素时，能够使着色像素以适当的显影速度且高精度地形成图案。

[0020] 本发明是基于这些认识的发明。

[0021] 即，本发明的第 1 实施方式的滤色器用着色组合物的特征在于，其含有丙烯酸树脂和有机颜料，该丙烯酸树脂含有具有苜基的乙烯基类单体与具有羧基的乙烯基类单体形成的共聚物，该共聚物的重均分子量为 3000 ~ 11000、且固体成分酸值为 30 ~ 85。

[0022] 如此,当共聚物的重均分子量和固体成分酸值在上述范围内时,能够赋予着色组合物所希望的显影性,因此,当通过使用含有该着色组合物的碱性可溶型感光性组合物的滤色器形成方法来形成着色像素时,能够以适当的显影速度形成图案。

[0023] 相反,当共聚物的重均分子量和固体成分酸值不在上述范围内时,即,当重均分子量小于 3000 或超过 11000、固体成分酸值小于 30 或超过 85 时,会产生下述弊端:着色组合物易于随着时间推移而变粘,当对含有该着色组合物的碱性显影感光性组合物进行显影时,碱性显影性恶化,无法适当地调节显影速度,显影时间延长、或相反显影速度过快而导致着色像素变得易于从基板剥离;因此不优选。

[0024] 另外,构成丙烯酸树脂的具有苄基的第 1 乙烯基类单体对由着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能。因此,本实施方式的着色组合物能够兼顾优异的显影特性及稳定性与所希望的厚度方向的相位差值  $R_{th}$ 。

[0025] 此种情况下,丙烯酸树脂含有相对于丙烯酸树脂固体成分为 76mol%~91mol% 的第 1 乙烯基类单体,由于其能够消除因颜料或分散剂以及其他粘合剂树脂的影响而产生的 3~+30nm 左右的不需要的正的厚度方向的相位差值  $R_{th}$ ,并进一步将其降低为负的值,因此优选。由此,能够将着色层在厚度方向的相位差值  $R_{th}$  调为本来所希望的 +1~-10nm 的值,从而能够容易地提供从斜向看时显示特性良好的液晶显示装置。

[0026] 即,当第 1 乙烯基类单体含量为 76mol% 以上时,能够充分消除 3~+30nm 的正的厚度方向的相位差值  $R_{th}$ ,从而能够容易地发挥作为双折射调节剂的功能。另外,当第 1 乙烯基类单体含量为 91mol% 以下时,能够抑制着色组合物随着时间推移而变粘。

[0027] 此外,为了达到所希望的厚度方向的相位差值,丙烯酸树脂中所含的第 1 乙烯基类单体与第 2 乙烯基类单体形成的共聚物的重均分子量优选为 2000~13000,为了兼顾上述显影特性和稳定性,更优选为 3000~11000。

[0028] 需要说明的是,这里  $R_{th}$  是用式  $R_{th} = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$  表示的值,  $N_x$  表示固化膜在平面内的 x 方向的折射率、 $N_y$  表示固化膜在平面内的 y 方向的折射率、 $N_z$  表示固化膜在厚度方向的折射率。这里, x 方向是  $N_x \geq N_y$  的慢轴、d 是固化膜的厚度 (nm),它们是在液晶显示装置中即使从斜向看显示特性也良好的评价标准。

[0029] 以下,对本实施例的着色组合物的必需成分和任意成分分别进行详细说明。

[0030] (丙烯酸树脂)

[0031] 作为本实施例的着色组合物的必需成分的丙烯酸树脂可以如下获得:使具有苄基的第 1 乙烯基类单体的烯键式不饱和基团与具有羧基的第 2 乙烯基类单体的烯键式不饱和基团通过在有机溶剂中进行自由基聚合等各种方法反应而获得。其中,第 1 乙烯基类单体对由着色组合物固化而成的着色层具有延迟调节功能。

[0032] 作为这样的第 1 乙烯基类单体,可列举出丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯。

[0033] 作为第 2 乙烯基类单体,可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸单烷基酯(日文原文为“モノアルキルマレイン酸”)、富马酸、富马酸单烷基酯(日文原文为“モノアルキルフマル酸”)、衣康酸、衣康酸单烷基酯(日文原文为“モノアルキルイタコン酸”)、丁烯酸、马来酸酐、衣康酸酐、2-甲基丙烯酰丙酸等。其中,优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸。

[0034] 为了得到本实施方式中使用的丙烯酸树脂,作为乙烯基类单体,可以并用除上述

乙烯基类单体以外的丙烯酸酯类来进行聚合,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有醚基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸异苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。

[0035] 其中,这些乙烯基类单体可以单独使用或2种以上并用。

[0036] 此外,还可以使这些丙烯酸酯与可共聚的苯乙烯、环己基马来酰亚胺、和苯基马来酰亚胺等化合物共聚。

[0037] 另外,还可以通过下述方法来获得具有感光性的树脂:使例如(甲基)丙烯酸等具有烯键式不饱和基团的羧酸共聚而得到的树脂与甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基和不饱和双键的化合物反应,或者在使甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯单聚或使它们与其他的(甲基)丙烯酸酯共聚而得到的树脂上加成(甲基)丙烯酸等含有羧酸的化合物。

[0038] 此外,还可以使甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯等具有异氰酸酯基和烯键式不饱和基团的化合物与以例如甲基丙烯酸羟乙酯等作为单体的具有羟基的树脂反应来得到具有感光性的树脂。

[0039] 此外,还能够制成配合有后述的光聚合性单体、光聚合引发剂等的光固化性的滤色器用着色组合物。

[0040] 另外,如上所述,进一步使多元酸酐与通过甲基丙烯酸羟乙酯等的共聚得到的且具有多个羟基的树脂反应,在树脂中导入羧基,从而能够制成具有羧基的树脂,但其制造方法并不仅限于上述记载的方法。

[0041] 作为上述反应所用的酸酐的例子,可列举出例如丙二酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐等。

[0042] 作为光聚合性单体的例子,可列举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三环癸烯基酯、三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环氧基酯等各种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、丙烯腈等。

[0043] 另外,优选使用使多官能异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的具有(甲基)丙烯酰基的多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯。其中,具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与多官能异氰酸酯的组合可以是任意组合,没有特殊限定。另外,可以单独使用1种多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯,也可以2种以上组合使用。

[0044] (非感光性透明树脂和/或感光性透明树脂)

[0045] 本实施方式的着色组合物中,可以将可见光区域的400~700nm的整个波长区域内具有优选80%以上、更优选95%以上的透射率的非感光性透明树脂和/或感光性透明树脂与丙烯酸树脂并用。

[0046] 作为这样的透明树脂,包括热塑性树脂、热固化性树脂和感光性树脂,作为热塑性树脂,可列举出例如丁醛树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、橡胶类树脂、环化橡胶类树脂、纤维素类、聚丁二烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺树脂等。作为热固化性树脂,可列举出例如环氧树脂、苯并鸟粪胺树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酚醛树脂等。

[0047] (着色剂)

[0048] 关于本实施方式的着色组合物所用的着色剂,其色调没有特殊限定,可以根据得到的滤色器的用途来适当选择,颜料、染料或者天然色素均可。

[0049] 由于要求滤色器具有高精度的显色和耐热性,作为本实施方式中使用的着色剂,优选显色性高且耐热性高的着色剂,特别优选耐热分解性高的着色剂。优选使用有机颜料或无机颜料,特别优选使用有机颜料、炭黑。

[0050] 作为有机颜料,例如可列举出在 Color Index 中被分类为颜料的化合物,具体而言,可列举出具有如下所述的 Color Index (C. I.) 编号的化合物。

[0051] C. I. 颜料黄 12、C. I. 颜料黄 13、C. I. 颜料黄 14、C. I. 颜料黄 17、C. I. 颜料黄 20、C. I. 颜料黄 24、C. I. 颜料黄 31、C. I. 颜料黄 55、C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 93、C. I. 颜料黄 109、C. I. 颜料黄 110、C. I. 颜料黄 138、C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 150、C. I. 颜料黄 153、C. I. 颜料黄 154、C. I. 颜料黄 155、C. I. 颜料黄 166、C. I. 颜料黄 168、C. I. 颜料黄 180、C. I. 颜料黄 211 ;

[0052] C. I. 颜料橙 5、C. I. 颜料橙 13、C. I. 颜料橙 14、C. I. 颜料橙 24、C. I. 颜料橙 34、C. I. 颜料橙 36、C. I. 颜料橙 38、C. I. 颜料橙 40、C. I. 颜料橙 43、C. I. 颜料橙 46、C. I. 颜料橙 49、C. I. 颜料橙 61、C. I. 颜料橙 64、C. I. 颜料橙 68、C. I. 颜料橙 70、C. I. 颜料橙 71、C. I. 颜料橙 72、C. I. 颜料橙 73、C. I. 颜料橙 74 ;

[0053] C. I. 颜料红 1、C. I. 颜料红 2、C. I. 颜料红 5、C. I. 颜料红 17、C. I. 颜料红 31、C. I. 颜料红 32、C. I. 颜料红 41、C. I. 颜料红 122、C. I. 颜料红 123、C. I. 颜料红 144、C. I. 颜料红 149、C. I. 颜料红 166、C. I. 颜料红 168、C. I. 颜料红 170、C. I. 颜料红 171、C. I. 颜料红 175、C. I. 颜料红 176、C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 178、C. I. 颜料红 179、C. I. 颜料红 180、C. I. 颜料红 185、C. I. 颜料红 187、C. I. 颜料红 202、C. I. 颜料红 206、C. I. 颜料红 207、C. I. 颜料红 209、C. I. 颜料红 214、C. I. 颜料红 220、C. I. 颜料红 221、C. I. 颜料红 224、C. I. 颜料红 242、C. I. 颜料红 243、C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 255、C. I. 颜料红 262、C. I. 颜料红 264、C. I. 颜料红 272 ;

[0054] C. I. 颜料紫 1、C. I. 颜料紫 19、C. I. 颜料紫 23、C. I. 颜料紫 29、C. I. 颜料紫 32、C. I. 颜料紫 36、C. I. 颜料紫 38 ;C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 15:6、C. I. 颜料蓝 60、C. I. 颜料蓝 80 ;C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36、C. I. 颜料绿 58 ;C. I. 颜料棕 23、C. I. 颜料棕 25 ;C. I. 颜料黑 1、C. I. 颜料黑 7。

[0055] 这些有机颜料可以通过例如硫酸重结晶法、溶剂洗涤法、盐磨法或者它们的组合等进行精制后使用。

[0056] 这些有机颜料中,优选选自 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 138、C. I. 颜料黄 150、C. I. 颜料黄 180、C. I. 颜料红 166、C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 242、

C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 15:6、C. I. 颜料绿 7、C. I. 颜料绿 36、C. I. 颜料绿 58 ;C. I. 颜料紫 23、C. I. 颜料蓝 60 和 C. I. 颜料蓝 80 中的至少 1 种有机颜料。

[0057] 对颜料的配合量没有特殊限定,相对于着色组合物的总量 100 重量%,优选为 5 ~ 70 重量%左右,更优选为 5 ~ 50 重量%左右、进一步优选为 20 ~ 50 重量%左右。其剩余部分实质上由颜料载体提供的树脂质粘合剂构成。

[0058] 另外,为了滤色器的分光调节等,还可以组合使用多种着色剂。关于着色剂,以着色组合物的总固体成分量为基准(100 重量%),优选以 5 ~ 70 重量%的比例含有。

[0059] 另外,为了取得彩度和光亮度的平衡并确保良好的涂布性、感度、显影性等,还可以将无机颜料与上述有机颜料组合使用。作为无机颜料,可列举出黄色铅、锌黄、红色氧化物(红色氧化铁(III))、镉红、群青、普鲁士蓝、氧化铬绿、钴绿等金属氧化物粉、金属硫化物粉、金属粉等。此外,为了调色,还可以在不降低耐热性的范围内含有染料。

[0060] (分散剂)

[0061] 当将颜料分散到颜料载体和有机溶剂中时,需要含有用于分散颜料的分散剂、表面活性剂。作为分散剂,可以使用表面活性剂、颜料的中间体、染料的中间体、Solspense 等,其含有具有与颜料吸附的性质的颜料亲和性部位和与颜料载体具有相容性的部位,其发挥与颜料吸附并使颜料在颜料载体中的分散稳定的作用。

[0062] 具体而言,可以使用聚氨酯、聚丙烯酸酯等聚羧酸酯、不饱和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸(部分)胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基磷酸酰胺盐、含有羟基的聚羧酸酯或它们的改性物、通过聚(低级烷撑亚胺)与具有游离的羧基的聚酯的反应形成的酰胺或其盐等油性分散剂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂或水溶性高分子化合物、聚酯类、改性聚丙烯酸酯类、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物、磷酸酯类等,它们可以单独使用或 2 种以上混合使用。

[0063] 这些分散剂可以商业购得,例如,作为改性丙烯酸类共聚物,可列举出 Disperbyk-2000、Disperbyk-2001(以上均为 BYK 公司制);作为聚氨酯,可列举出 Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182(以上均为 BYK 公司制)、Solspense 76500(Lubrizol 株式会社制);作为阳离子性梳型接枝聚合物,可列举出 Solspense24000、Solspense 37500(Lubrizol 株式会社制)、Ajisper PB 821、Ajisper PB822、Ajisper PB 880(Ajinomoto Fine-Techno 株式会社制)等。

[0064] 分散剂的添加量没有特殊限定,优选相对于颜料的配合量 100 重量%,为 1 ~ 10 重量%。另外,优选用离心分离、烧结过滤器、膜过滤器等手段,将着色组合物中的 5  $\mu\text{m}$  以上的粗粒子、优选 1  $\mu\text{m}$  以上的粗粒子、更优选 0.5  $\mu\text{m}$  以上的粗粒子和混入的灰尘除去。

[0065] (表面活性剂)

[0066] 作为表面活性剂,可列举出聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的碱性盐、烷基萘磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸铵、硬脂酸单乙醇胺、硬脂酸钠、月桂基硫酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的单乙醇胺、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等阴离子性表面活性剂;聚氧乙烯



油基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯等非离子性表面活性剂；烷基季铵盐或它们的环氧乙烷加成物等阳离子性表面活性剂；烷基二甲基氨基醋酸甜菜碱等烷基甜菜碱、烷基咪唑啉等两性表面活性剂，它们可以单独使用或 2 种以上混合使用。

[0067] (光聚合引发剂)

[0068] 作为光聚合引发剂，可列举出 4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮等苯乙酮类化合物；苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙基醚、苄基二甲基缩酮等苯偶姻类化合物；二苯甲酮、苯甲酰苯甲酸、苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲酰-4'-甲基二苯基硫醚等二苯甲酮类化合物、噻吨酮、2-氯代噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类化合物；2,4,6-三氯-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-胡椒酰基(日文原文为“ピペニル”)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-苯乙炔基-s-三嗪、2-(萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4-三氯甲基-(胡椒基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪等三嗪类化合物；1-[4-(苯基硫基)-,2-(0-苯甲酰肼)]、0-(乙酰基)-N-(1-苯基-2-氧杂-2-(4'-甲氧基-萘基)亚乙基)羟基胺、1-[4-(苯基硫基)苯基]-庚烷-1,2-二酮 2-(0-苯甲酰肼)、1-[4-(苯基硫基)苯基]-辛烷-1,2-二酮 2-(0-苯甲酰肼)、1-[4-(苯甲酰)苯基]-辛烷-1,2-二酮 2-(0-苯甲酰肼)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]-乙酮 1-(0-乙酰基肼)、1-[9-乙基-6-(3-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]-乙酮 1-(0-乙酰基肼)、1-(9-乙基-6-苯甲酰-9H-咪唑-3-基)-乙酮 1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢吡喃基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢呋喃基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢吡喃基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊基)苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢吡喃基甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢吡喃基甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢呋喃基甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢吡喃基甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊基)甲氧基苯甲酰)-9.H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基肼)等 0-酰基肼类化合物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦等膦类化合物、9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌等醌类化合物、硼酸酯类化合物、咪唑类化合物、咪唑啉类化合物、二茂钛类化合物等。这些 0-酰基肼类化合物中，特别优选 1-[4-(苯基硫基)苯基]-辛烷-1,2-二酮 2-(0-苯甲酰肼)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咪唑-3-基]-乙酮 1-(0-乙酰基肼)、乙

酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基甲氧基苯甲酰)-9.H.-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脞)、乙酮-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊基)甲氧基苯甲酰}-9.H.-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基脞)等。它们可以单独使用1种或者2种以上组合使用。

[0069] (光增感剂)

[0070] 优选将聚合引发剂与光增感剂(也称为光敏剂)并用。作为增感剂,也可以并用 $\alpha$ -酰氧基酯、酰基氧化膦、甲基苯基乙醛酸、苯偶酰、9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌、4,4'-二乙基异酞酞酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮等化合物。

[0071] 相对于光聚合引发剂100重量份,可以含有0.1~60重量份的量的增感剂。

[0072] (溶剂)

[0073] 本实施方式的着色组合物中,为了能够在基板上进行均匀的涂布,可以配合水或有机溶剂等溶剂。另外,当本实施方式的着色组合物构成滤色器的着色层时,溶剂还具有使颜料均匀分散的功能。作为溶剂,可列举出例如环己酮、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、乙酸(1-甲氧基-2-丙基)酯、二乙二醇二甲基醚、乙基苯、乙二醇二乙基醚、二甲苯、乙基溶纤剂、甲基-正戊基甲酮、丙二醇单甲醚、甲苯、甲乙酮、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁酮、石油类溶剂等,它们可以单独使用或混合使用。

[0074] 溶剂可以以相对于着色组合物中的颜料100重量份为800~4000重量份、优选为1000~2500重量份的量使用。

[0075] [着色组合物的制备方法]

[0076] 本实施方式的着色组合物可以通过公知的方法制备。例如含有光聚合性单体、丙烯酸树脂、着色剂、分散剂和溶剂的感光性着色组合物可以通过下述方法制备。

[0077] (1) 在光聚合性单体和丙烯酸树脂中、或者溶剂中溶解有它们的溶液中,添加预先混合着色剂和分散剂而制备的颜料组合物并进行分散,然后添加剩余成分。

[0078] (2) 在光聚合性单体和丙烯酸树脂中、或者溶剂中溶解有它们的溶液中,分别添加着色剂和分散剂并进行分散,然后添加剩余成分。

[0079] (3) 在光聚合性单体和丙烯酸树脂中、或者溶剂中溶解有它们的溶液中,分散着色剂后添加分散剂,然后添加剩余成分。

[0080] (4) 制备光聚合性单体和丙烯酸树脂、或者溶剂中溶解有它们的溶液各2种,预先使着色剂和分散剂分别分散,然后将它们混合,并添加剩余成分。另外,也可以在溶剂中仅分散着色剂和分散剂中的一个。

[0081] 这里,着色剂或分散剂在光聚合性单体和丙烯酸树脂、或者溶剂中溶解有它们的溶液中的分散可以使用三辊磨、双辊磨、砂磨机、捏合机、溶解器、高速搅拌器、均质机、磨碎机等各种分散装置来进行。另外,为了良好地进行分散,还可以添加各种表面活性剂来进行分散。

[0082] 另外,当使用预先混合着色剂和分散剂而得到的颜料组合物来制备着色组合物时,可以只混合粉末的着色剂和粉末的分散剂来制备颜料组合物,但优选采用下述混合方法:(a) 利用捏合机、辊、磨碎机、Super mill等各种粉碎机进行机械混合的方法、(b) 在将颜料分散到溶剂中后,添加含有分散剂的溶液,从而使分散剂吸附到颜料表面的方法、(c)

在硫酸等具有强溶解能力的溶剂中将颜料和分散剂一起溶解,然后使用水等不良溶剂使其一起沉淀的方法等。

[0083] 下面,对使用了上述本发明的第 1 实施方式的着色组合物的本发明的第 2 实施方式的滤色器进行说明。

[0084] 图 1 是本发明的第 2 实施方式的滤色器的概略截面图。

[0085] 如图 1 所示,通过公知方法在基板 1 上形成对铬等金属或感光性黑色树脂组合物进行图案加工而成的黑色矩阵 2。作为所用的基板 1,优选透明基板,具体而言,优选使用玻璃板,聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯等树脂基板。另外,为了液晶面板化后的液晶驱动,还可以在玻璃板或树脂板的表面上形成由氧化铟、氧化锡、氧化锌、氧化镓、氧化铋等金属氧化物的组合构成的透明电极。

[0086] 首先,通过喷涂法、旋涂法、辊涂法等基板 1 上均匀地涂布本发明的一个实施方式的着色组合物,使其干燥,从而形成着色组合物层。接着,通过光刻法,对形成的着色组合物层进行图案形成。即,隔着具有所希望的遮光图案的光掩模对着色组合物层照射紫外线、电子射线等活性能量线并进行曝光,然后使用有机溶剂或碱性水溶液等显影液进行显影。此时,在曝光工序中,照射了活性能量线的部分的光聚合性单体发生聚合而固化。另外,当含有感光性树脂时,该感光性树脂也交联固化。

[0087] 另外,为了提高曝光感度,可以在形成感光性着色组合物层后,通过涂布水溶性或者碱性水溶性树脂(例如聚乙烯醇或水溶性丙烯酸树脂等)的溶液并使其干燥,来形成抑制氧产生的聚合阻碍的膜,然后进行曝光。

[0088] 接着,在显影工序中,通过利用显影液将没有照射活性能量线的部分洗去,从而形成所希望的图案。作为显影处理方法,可以使用淋浴显影法、喷雾显影法、浸渍显影法、旋覆浸没显影法(日文原文为“パドル(液盛り)現像法”)等。其中,作为显影液,碳酸钠、烧碱等的水溶液或二甲基苄基胺、三乙醇胺等有机碱性溶液等碱性显影液成为主流。另外,还可以根据需要在显影液中添加消泡剂或表面活性剂。

[0089] 之后,可以进行烧成,并对其他颜色重复同样的操作,从而制造滤色器。即,在形成有黑色矩阵 2 的基板 1 上,形成由红色像素 3R、绿色像素 3G、蓝色像素 3B 构成的着色像素 3。进一步地,可以在这些着色像素 3 上,形成用于使液晶显示装置的液晶单元间隙(Cell gap)均匀的、未图示的间隔物。

[0090] 下面,对具备上述本发明的第 2 实施方式的滤色器的本发明的第 3 实施方式的液晶显示装置进行说明。

[0091] 图 2 是本发明的第 3 实施方式的液晶显示装置的概略截面图。

[0092] 图 2 所示的液晶显示装置 4 是笔记本型电脑用的 TFT 驱动型液晶显示装置的典型例子,其具备相互分开并相向配置的一对透明基板 5 和 6,并在它们中间封入了液晶(LC)。

[0093] 本实施方式的液晶显示装置可适用于 TN(扭曲向列型)、STN(超扭曲向列型)、IPS(面内切换型)、VA(垂直取向型)、OCB(光学补偿弯曲线)等液晶取向模式。

[0094] 在第 1 透明基板 5 的内表面上形成 TFT(薄膜晶体管)阵列 7,然后在其上形成由例如 ITO 构成的透明电极层 8。在透明电极层 8 上设置取向层 9。另外,在透明基板 5 的外表面上形成包含相位差膜的偏振片 10。

[0095] 另一方面,在第 2 透明基板 6 的内表面上形成图 1 所示的滤色器 11。利用黑色矩

阵（未图示）将构成滤色器 11 的红色像素、绿色像素和蓝色像素的滤波器节分离。为了覆盖滤色器 11，可以根据需要形成透明保护膜（未图示），并进一步在其上形成由例如 ITO 构成的透明电极层 12，并为了覆盖透明电极层 12 设置取向层 13。另外，在透明基板 6 的外表面形成偏振片 14。其中，在偏振片 10 的下方设置具备三波长灯 15 的背光单元 16。作为光源的三波长灯可以替换为发光二极管或有机 EL 元件。

#### [0096] 实施例

[0097] 下面给出本发明的实施例和比较例对本发明进行具体的说明，但本发明并不受这些实施例的限定。另外，实施例中所用的材料由于对光极其敏感，因此需要防止自然光等不必要的光引起的感光，因此所有的操作都在黄色或红色灯下进行。其中，实施例和比较例中，“份”表示“重量份”。另外，颜料的标号表示 Color Index 编号，例如“PG36”表示“C. I. 颜料绿 36”、“PY150”表示“C. I. 颜料黄 150”。

#### [0098] [树脂溶液的制备]

[0099] 使用具有苄基的第 1 乙烯基类单体和具有羧基的第 2 乙烯基类单体如下制备实施例和比较例中所用的聚合组合物。其中，在本发明中，聚合组合物的重均分子量是通过凝胶渗透色谱法测定的以聚苯乙烯换算的重均分子量。即可以，使用凝胶渗透色谱装置，利用使用重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 之比（分散度）为 1、实际为 1.10 以下的单分散系的标准聚苯乙烯制成的校正曲线，通过分配（日文原文为“割り当てる”）求出测定的试样的分子量。重均分子量 (Mw) 是通过下述计算式算出的。其中，重均分子量通常使用利用数据处理装置进行检测得到的值。

[0100] 重均分子量 (Mw) =  $\sum (W_i \times M_i) / W = \sum (H_i \times M_i) / \sum H_i$

[0101] （式中，W 为高分子的总重量、 $W_i$  为第 i 个高分子的重量、 $M_i$  为第 i 个的洗脱时间的分子量、 $H_i$  为第 i 个的洗脱时间的高度。）

[0102] 测定装置和测定条件如下。

[0103] 测定装置（凝胶渗透色谱装置）

[0104] 装置：TOSOH 株式会社制 HLC-8220GPC

[0105] 使用柱：

[0106] TOSOH 株式会社制 TSKgel G2000H<sub>XL</sub>（柱 1）

[0107] TOSOH 株式会社制 TSKgel G3000H<sub>XL</sub>（柱 2）

[0108] TOSOH 株式会社制 TSKgel G4000H<sub>XL</sub>（柱 3）

[0109] TOSOH 株式会社制 TSKgel G5000H<sub>XL</sub>（柱 4）

[0110] TOSOH 株式会社制 Guard Column H<sub>XL</sub>-H（柱 6）

[0111] 柱连接：使用（柱 6）、（柱 4）、（柱 3）、（柱 2）、（柱 1）依次连接构成的柱。

[0112] 检测器：RI（示差折射计）

[0113] 数据处理：TOSOH 株式会社制 Multi-Station-8020

[0114] 标准聚苯乙烯的制备：分别称量 10mg 分子量不同的 5 种或 6 种标准聚苯乙烯，用四氢呋喃（以下简称为 THF。）100ml 溶解。溶解是在 20℃ 下实施的，静置 24 小时后使用。

[0115] 试样的制备：称量试样（固体成分）80mg，THF 20ml 溶解。

[0116] 测定条件：

[0117] 柱温度：40℃

[0118] 溶剂:THF

[0119] 流量:1ml/分钟

[0120] 试样注入量:100  $\mu$ L

[0121] <合成例 1:聚合组合物 1>

[0122] 在装备有搅拌器、温度计、冷却管和氮气导入管的 4 口烧瓶中加入丙二醇单甲醚乙酸酯(以下简称为 PGMAc)1540 份,在氮气气流下升温至 110℃后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 950 份、甲基丙烯酸 1 份、丙烯酸 49 份和己酸(叔丁基过氧-2-乙基)酯(以下简称为 TBPEH)100 份组成的混合液。

[0123] 滴加结束后,使其在 110℃下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 4296 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合物 1。

[0124] <合成例 2:聚合组合物 2>

[0125] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1520 份,在氮气气流下升温至 135℃后,用 5 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 950 份、甲基丙烯酸 1 份、丙烯酸 49 份、TBPEH 30 份和二叔丁基过氧化物 2 份组成的混合液。

[0126] 滴加结束后,使其在 135℃下反应 2 小时、并进一步在 120℃下反应 5 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 7029 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合物 2。

[0127] <合成例 3:聚合组合物 3>

[0128] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 870 份、甲基丙烯酸 130 份和 TBPEH 30 份组成的混合液。

[0129] 滴加结束后,使其在 110℃下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 10568 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合物 3。

[0130] <合成例 4:聚合组合物 4>

[0131] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 870 份、甲基丙烯酸 130 份和 TBPEH 100 份组成的混合液。

[0132] 滴加结束后,使其在 110℃下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 4327 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合物 4。

[0133] <合成例 5:聚合组合物 5>

[0134] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入环己酮 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 950 份、甲基丙烯酸 50 份和 TBPEH 100 份组成的混合液。

[0135] 滴加结束后,使其在 110℃下反应 8 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 4173 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合物 5。

[0136] <合成例 6:聚合组合物 6>

[0137] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 950 份、甲基丙烯酸 50 份和 TBPEH 30 份组成的混合液。

[0138] 滴加结束后,使其在 110℃下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为

10097 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合 6。

[0139] <合成例 7:聚合组合 7>

[0140] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃ 后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 950 份、甲基丙烯酸 50 份和 TBPEH 22 份组成的混合液。

[0141] 滴加结束后,使其在 110℃ 下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 12822 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合 7。

[0142] <合成例 8:聚合组合 8>

[0143] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃ 后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 870 份、甲基丙烯酸 130 份、己酸(叔戊基过氧-2-乙基)酯 20 份组成的混合液。

[0144] 滴加结束后,使其在 110℃ 下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 14000 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合 8。

[0145] <合成例 9:聚合组合 9>

[0146] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1540 份,在氮气气流下升温至 110℃ 后,用 4 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 870 份、甲基丙烯酸 1 部、丙烯酸 129 份和 TBPEH 100 份组成的混合液。滴加结束后,使其在 110℃ 下反应 9 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 4670 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合 9。

[0147] <合成例 10:聚合组合 10>

[0148] 在与合成例 1 同样的 4 口烧瓶中,加入 PGMAc 1520 份,在氮气气流下升温至 135℃ 后,用 5 小时滴加由甲基丙烯酸苄酯 960 份、甲基丙烯酸 40 份、TBPEH 30 份和二叔丁基过氧化物 2 份组成的混合液。

[0149] 滴加结束后,使其在 135℃ 下反应 2 小时,并进一步在 125℃ 下反应 6 小时,得到不挥发成分为 40%、重均分子量为 7513 的聚合物的溶液。以下将该溶液简称为聚合组合 10。

[0150] 以上的结果示于下表 1 中。

[0151] 表 1

[0152]

树脂的种类	具有苄基的第 1 乙烯基类单体含量 (mol% / 树脂固体成分中)	溶剂	重均分子量	固体成分酸值
聚合组合 1	88.6	PGMAc	4296	39.4
聚合组合 2	88.6	PGMAc	7029	41.6
聚合组合 3	76.6	PGMAc	10568	81.0
聚合组合 4	76.6	PGMAc	4327	82.5
聚合组合 5	90.3	环己酮	4173	31.1

树脂的种类	具有苄基的第 1 乙烯基类单体含量 (mol% / 树脂固体成分中)	溶剂	重均分子量	固体成分酸值
聚合组合物 6	90.3	PGMAc	10097	33.3
聚合组合物 7	90.3	PGMAc	12822	33.2
聚合组合物 8	76.6	PGMAc	14000	82.5
聚合组合物 9	73.3	PGMAc	4670	94.2
聚合组合物 10	92.1	PGMAc	7513	27.9

[0153] [ 颜料分散液的制备 ]

[0154] 制备例 1

[0155] 利用珠磨机处理作为着色剂的 C. I. 颜料红 254/C. I. 颜料红 177 = 80/20 (重量比) 混合物 20 份、5 份 (以固体成分换算) 的作为分散剂的 BYK-2001、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯 75 份, 制备颜料分散液 (R)。

[0156] 制备例 2

[0157] 利用珠磨机处理作为着色剂的 C. I. 颜料绿 36/C. I. 颜料黄 150 = 50/50 (重量比) 混合物 20 份、5 份 (以固体成分换算) 的作为分散剂的 Solspense 24000、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯 75 份, 制备颜料分散液 (G)。

[0158] 制备例 3

[0159] 利用珠磨机处理作为着色剂的 C. I. 颜料蓝 15:6/C. I. 颜料紫 23 = 96/4 (重量比) 混合物 20 份、5 份 (以固体成分换算) 的作为分散剂的 Ajisper PB-821、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯 75 份, 制备颜料分散液 (B)。

[0160] ( 实施例 1)

[0161] 按照下述要点制备滤色器制作中使用的蓝色的着色组合物。

[0162] < 蓝色着色组合物 >

[0163] 搅拌混合下述组成的混合物以使其均匀, 然后用 5 μm 的过滤器过滤, 得到蓝色着色组合物 1。

[0164] 上述颜料分散液 (B) 42 份

[0165] 聚合组合物 1 10 份

[0166] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 4.8 部

[0167] 光聚合引发剂

[0168] (Ciba geigy 公司制“Irgacure-369”) 2.8 部

[0169] 光增感剂

[0170] ( 保土ヶ谷化学公司制“EAB-F”) 0.2 份

[0171] 环己酮 40.2 份

[0172] ( 实施例 2 ~ 8、比较例 1 ~ 6)

[0173] 关于颜料分散液和着色组合物中使用的树脂,除了使用下表 2 中记载的分散液和树脂以外,与实施例 1 同样地得到着色组合物 2 ~ 14。另外,比较例 7 ~ 9(着色组合物 15 ~ 17)的着色组合物是不含有本发明的共聚物的着色组合物。

[0174] 表 2

[0175]

		颜料分散液	着色组合物中的 聚合组合物
实施例 1	着色组合物 1	B	聚合组合物 1
实施例 2	着色组合物 2	B	聚合组合物 2
实施例 3	着色组合物 3	B	聚合组合物 3
实施例 4	着色组合物 4	B	聚合组合物 4
实施例 5	着色组合物 5	B	聚合组合物 5
实施例 6	着色组合物 6	B	聚合组合物 6
实施例 7	着色组合物 7	G	聚合组合物 1
实施例 8	着色组合物 8	R	聚合组合物 1
比较例 1	着色组合物 9	B	聚合组合物 7
比较例 2	着色组合物 10	B	聚合组合物 8
比较例 3	着色组合物 11	B	聚合组合物 9
比较例 4	着色组合物 12	B	聚合组合物 10
比较例 5	着色组合物 13	G	聚合组合物 7
比较例 6	着色组合物 14	R	聚合组合物 7
比较例 7	着色组合物 15	R	-
比较例 8	着色组合物 16	G	-
比较例 9	着色组合物 17	B	-

[0176] 测定上述实施例和比较例的着色组合物的下述特性,并进行评价。

[0177] 1、长期保存稳定性评价



[0178] 使用 E 型粘度计 (东机产业公司制“ELD 型粘度计”), 在 25℃、转速 20rpm 的条件下, 测定制备绿色着色组合物后第二天的初始粘度和在 40℃下经过 1 周促进的经时粘度。从该初始粘度和经时粘度的值通过下式算出经时粘度变化率。

[0179]  $[\text{经时粘度变化率}] = |([\text{初始粘度}] - [\text{经时粘度}]) / [\text{初始粘度}]| \times 100$

[0180] 长期保存稳定性的评价按照下述基准进行。

[0181] ○ : 经时粘度变化率为 10% 以下

[0182] △ : 经时粘度变化率为超过 10% 但小于等于 20%

[0183] × : 经时粘度变化率为超过 20%。

[0184] 2. 厚度方向的相位差值 Rth

[0185] 按照以下顺序制作各着色层, 测定厚度方向的相位差值。

[0186] 通过旋涂法将上述表 2 所示的各色抗蚀剂涂布到玻璃基板上, 然后在洁净烘箱 (clean oven) 中、在 70℃ 下进行 20 分钟的预烘焙。接着, 将该基板冷却到室温, 然后使用超高压汞灯进行紫外线曝光。之后, 将该基板用 23℃ 的碳酸钠水溶液喷雾显影后, 用离子交换水洗涤、风干。之后, 在洁净烘箱中、在 230℃ 下进行 30 分钟的后烘焙, 得到各着色层。干燥后的着色层的膜厚均为 1.8 μm。

[0187] 厚度方向的相位差值使用相位差测定装置 (大塚电子公司制“RETS-100”), 在从形成有各个着色层的基板的法线方向倾斜 45° 的方位测定延迟  $\Delta(\lambda)$ , 从使用该值得到的 3 维折射率通过下式 (1) 算出厚度方向的相位差值 (Rth)。其中, 红色着色层用 610nm、绿色着色层用 550nm、蓝色着色膜用 450nm 的波长进行测定。

[0188]  $Rth = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$  (1)

[0189] (式中,  $N_x$  为着色层在平面内的 x 方向的折射率、 $N_y$  为着色层在平面内的 y 方向的折射率、 $N_z$  为着色层在厚度方向的折射率, x 为  $N_x \geq N_y$  的慢轴、d 为着色层的厚度 (nm) )

[0190] 利用上述表 2 所示的各色抗蚀剂制作的各着色层在厚度方向的相位差值 Rth 示于下表 3。另外, 在用于液晶显示装置的相位差片和液晶材料在厚度方向的相位差值 Rth 与着色层在厚度方向的相位差值 Rth 的组合中, 当使黑色显示时的从斜向看时的液晶显示装置的着色最少时, 着色层在厚度方向的相位差值 Rth 分别是红色膜 +1 ~ -8nm、绿色像素 0 ~ -10nm、蓝色像素 +1 ~ -8nm。

[0191] 按照下述基准对厚度方向的相位差值进行评价。

[0192] ○ : 包含在红色像素 +1 ~ -8nm、绿色像素 0 ~ -10nm、蓝色像素 +1 ~ -8nm 的范围内。

[0193] × : 不包含在上述范围内。

[0194] 上述评价结果示于下表 3 中。

[0195] 3. 图案形成性评价

[0196] 上述表 2 所示的各着色组合物的图案形成性能如下地进行评价。

[0197] 即, 首先, 通过旋涂法将各着色组合物涂布到玻璃基板上, 然后在 70℃ 下进行 15 分钟的预烘焙, 形成膜厚为 2.3 μm 的涂布膜。接着, 以使用紫外线作为曝光光源的近接曝光方式, 隔着具备 50 μm 的细线图案的光掩模进行紫外线曝光。曝光量设定为 30、40、50、60、70、80、90、100mJ/cm<sup>2</sup> 这 8 个水平。

[0198] 接着, 用 1.25 重量% 的碳酸钠溶液进行淋浴显影后, 进行水洗, 在 230℃ 下进行 20

分钟的加热处理,完成图案形成。

[0199] 将得到的滤波器节的膜厚除以未曝光、未显影部分的膜厚 ( $2.3\mu\text{m}$ ),算出其残余膜率 (remaining film ratio)。然后,以横轴为曝光量、以纵轴为显影后的残余膜率绘制曝光感度曲线。根据得到的曝光感度曲线,将残余膜率达到 80% 以上的最小曝光量作为饱和曝光量,确定适当的曝光量,并对各着色层照射求出的适当的曝光量,按照下述基准进行图案形成性能评价。

[0200] ○ :显影速度适当,没有图案剥落或形状不良,能够形成正常的图案

[0201] △ :显影速度稍快或者具有慢的倾向,可见图案的一部分剥落或形状不良的部分

[0202] × :显影速度不合适,图案剥落或形状不良多发

[0203] 5. 耐性评价

[0204] 将与上述图案形成性评价同样地形成有条形图案的玻璃基板在下述条件下进一步用光学显微镜观察其前后的图案的外观变化。

[0205] N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂 :浸渍 30 分钟 (温度为  $24^{\circ}\text{C}$ )

[0206] 异丙醇溶剂 :浸渍 30 分钟 (同上)

[0207]  $\gamma$ -丁内酯溶剂 :浸渍 30 分钟 (同上)

[0208] 按照下述基准进行耐性评价。

[0209] ○ :在所有的条件下无外观变化

[0210] × :可见图案剥落或破碎、断裂等不良情况。

[0211] 以上的结果示于下表 3 中。

[0212] 表 3

[0213]

	单元	长期保存稳定性	厚度方向的相位差值 Rth		图案形成性评价显影速度、粘附性	耐性
			(nm)			
实施例 1	着色组合物 1	○	-5	○	○	○
实施例 2	着色组合物 2	○	-4	○	○	○
实施例 3	着色组合物 3	○	0	○	○	○
实施例 4	着色组合物 4	○	-2	○	○	○
实施例 5	着色组合物 5	○	-3	○	○	○
实施例 6	着色组合物 6	○	1	○	○	○
实施例 7	着色组合物 7	○	-4	○	○	○
实施例 8	着色组合物 8	○	-2	○	○	○
比较例 1	着色组合物 9	×	1	○	×	○
比较例 2	着色组合物 10	×	4	×	×	△
比较例 3	着色组合物 11	×	5	×	△	×
比较例 4	着色组合物 12	×	-2	○	△	△
比较例 5	着色组合物 13	×	3	×	×	△
比较例 6	着色组合物 14	×	5	×	×	△
比较例 7	着色组合物 15	○	8	×	○	○
比较例 8	着色组合物 16	○	6	×	○	○
比较例 9	着色组合物 17	○	6	×	○	○

[0214] 从上述表 3 可知,使用了本发明范围内的聚合组合物的实施例 1 ~ 8 的树脂组合物,其感光性树脂组合物的长期保存稳定性、感度、图案形成性、以及将该感光性树脂组合物固化得到的着色层在厚度方向的相位差值以及耐性均良好。

[0215] 与此相对,使用了本发明范围外的聚合组合物的比较例 1 ~ 9 的树脂组合物,其在上述特性中的至少 1 个方面不好。

[0216] (实施例 9)

[0217] 6. 滤色器的制作

[0218] 组合上述表 3 所示的各色着色组合物,通过下述所示的方法制作滤色器。

[0219] 首先,通过旋涂法将作为感光性红色组合物的着色组合物 8 涂布到预先形成有黑色矩阵的玻璃基板上,然后在洁净烘箱中、在 70°C 下进行 20 分钟的预烘焙。接着,将该基板冷却到室温,然后使用超高压汞灯,隔着光掩模进行紫外线曝光。

[0220] 之后,用 23°C 的碳酸钠水溶液对该基板进行喷雾显影,然后用离子交换水洗涤、风干。接着,在洁净烘箱中、在 230°C 下进行 30 分钟的后烘焙,从而在基板上形成条状的红色像素。

[0221] 接着,使用作为感光性绿色组合物的着色组合物 7 同样地形成绿色像素,并使用作为感光性蓝色组合物的着色组合物 1 形成蓝色像素,从而得到滤色器 1。各色像素的形成膜厚均为 2.0 μm。

[0222] 7. 液晶显示装置的制作

[0223] 在得到的滤色器上形成外涂层,并在其上形成聚酰亚胺取向层。在该玻璃基板的

另一个表面上形成偏振片。另一方面,在另外的(第2)玻璃基板的一个表面上形成 TFT 阵列和像素电极,在另一表面上形成偏振片。

[0224] 使如此准备的 2 个玻璃基板按照电极层彼此相向的方式对置,使用间隔物珠粒,在将两基板的间隔保持恒定的同时使位置对合,按照留有液晶组合物注入用开口部的方式用封固剂将周围封固。在从开口部注入 VA 用液晶组合物后,将开口部封固。在所述偏振片上设置最优化的光学补偿层以使能够进行广视角显示。

[0225] 将如此制作的液晶显示装置与背光单元组合,得到 VA 显示模式液晶面板。

[0226] (实施例 10、比较例 10、11)

[0227] 除了使用作为感光性蓝色组合物的着色组合物 2 以外,与实施例 9 同样地形成滤色器 2,使用该滤色器 2,与实施例 9 同样地得到 VA 显示模式液晶面板(实施例 10)。

[0228] 另外,除了使用作为感光性红色组合物的着色组合物 14、使用作为感光性绿色组合物的着色组合物 13、使用作为感光性蓝色组合物的着色组合物 11 以外,与实施例 9 同样地形成滤色器 3,使用该滤色器 3,与实施例 9 同样地得到 VA 显示模式液晶面板(比较例 10)。

[0229] 此外,除了使用作为感光性红色组合物的着色组合物 14、使用作为感光性绿色组合物的着色组合物 13、使用作为感光性蓝色组合物的着色组合物 9 以外,与实施例 9 同样地形成滤色器 4,使用该滤色器 4,与实施例 9 同样地得到 VA 显示模式液晶面板(比较例 11)。

[0230] 8. 液晶显示装置在黑色显示时的可见度评价

[0231] 使制作的液晶显示装置黑色显示,目视观察从由液晶面板的法线方向(大致垂直方向)和法线方向倾斜  $45^\circ$  的方位(斜向)露出的光(正交透射光;漏光)的量。并且,用 Topcon 公司制 BM-5A 测定从黑色显示时的大致垂直方向观察时的色度( $u(\perp)$ 、 $v(\perp)$ )与从由显示面的法线方向倾斜到最大  $60^\circ$  的方位观察时的色度( $u(45)$ 、 $v(45)$ ),算出色差  $\Delta u$ 、 $v$ ,求出  $0 \leq \theta \leq 60^\circ$  时的  $\Delta u$ 、 $v$  的最大值。

[0232] 评价等级如下,结果示于下表 4 中。

[0233] ○ :  $\Delta u$ 、 $v \leq 0.05$

[0234] × :  $\Delta u$ 、 $v > 0.05$

[0235] 表 4

[0236]

	使用的 滤色器	使用的感光性着色组合物			可见度 评价斜向 着色
		红色	绿色	蓝色	
实施例 9	滤色器 1	着色组合物 8	着色组合物 7	着色组合物 1	○
实施例 10	滤色器 2	着色组合物 8	着色组合物 7	着色组合物 2	○
比较例 10	滤色器 3	着色组合物 14	着色组合物 13	着色组合物 9	×
比较例 11	滤色器 4	着色组合物 14	着色组合物 13	着色组合物 11	×

[0237] 从上表 4 可知,由于实施例 9 和 10 的液晶面板是按照滤色器的红色着色像素、绿色着色像素和蓝色着色像素层在厚度方向的相位差值满足  $+1 \sim -10\text{nm}$  的方式形成的,因此通过将得到的滤色器用于液晶显示装置,能够得到斜向的可见度良好的液晶显示装置。

[0238] 与此相对,比较例 10 和 11 的液晶面板中的滤色器的红色着色像素、绿色着色像素和蓝色着色像素层是使用本发明范围外的着色组合物而得到的,因此红色像素、绿色像素和蓝色像素在厚度方向的相位差的平衡不好,因此在斜向上产生颜色偏移、可见度不好。

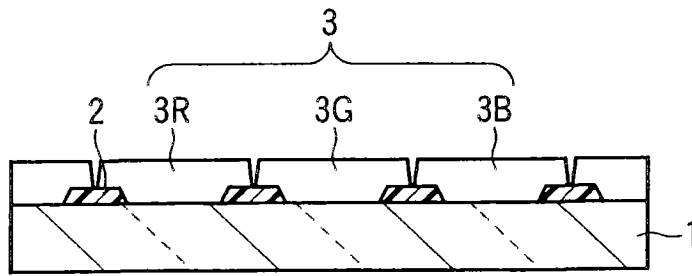


图 1

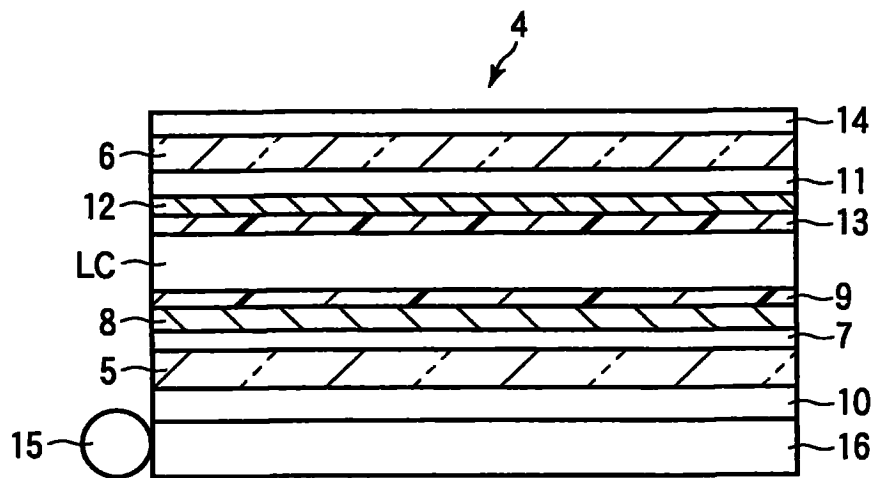


图 2