



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0083397
 (43) 공개일자 2013년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C09B 57/00* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0000905
 (22) 출원일자 2013년01월04일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-004087 2012년01월12일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
 일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
 9반 2고오
 (72) 발명자
요네다, 에이지
 일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
에바따, 사또시
 일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장수길, 김성완, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **착색제, 착색 조성물, 컬러 필터 및 표시 소자**

(57) 요약

본 발명의 과제는 높은 내열성과 양호한 전압 유지율을 양립할 수 있는 착색층을 형성할 수 있는 착색 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 해결 수단은 (A) 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물을 포함하는 착색제, (B) 결합제 수지 및 (C) 가 교제를 함유하는 착색 조성물이다.



[화학식 (1)에서,

X^+ 는 양이온성 발색단을 나타내고;

Z^- 는 중합성 불포화기 및 할로기를 갖는 유기산의 공액 염기를 나타냄]

(72) 발명자

요시자와, 히데유키

일본 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

야마구찌, 유카리

일본 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

이또, 아쯔시

일본 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

가와베, 야스노리

일본 도오쿄오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물을 포함하는 착색제, (B) 결합제 수지 및 (C) 가교제를 함유하는 착색 조성물.



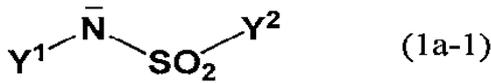
[화학식 (1)에서,

X^+ 는 양이온성 발색단을 나타내고;

Z^- 는 중합성 불포화기 및 할로기를 갖는 유기산의 공액 염기를 나타냄]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Z^- 가 하기 화학식 (1a-1)로 나타내는 음이온인 착색 조성물.



[화학식 (1a-1)에서,

Y^1 은 중합성 불포화기를 갖는 기를 나타내고;

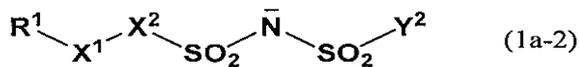
Y^2 는 할로기, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 할로젠화 탄화수소기를 나타냄]

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 Y^1 이 중합성 불포화기를 갖는 쇠상 유기기인 착색 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Z^- 가 하기 화학식 (1a-2) 또는 화학식 (1a-3) 중 어느 하나로 나타내는 음이온인 착색 조성물.



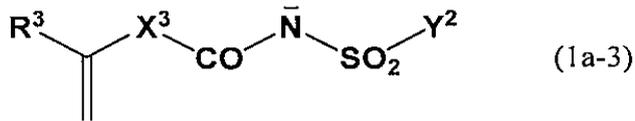
[화학식 (1a-2)에서,

R^1 은 (메트)아크릴로일기 또는 알릴기를 나타내고;

X^1 은 $-O-$ 또는 $-O-(R^2)_q-(*)$ 를 나타내고(단, R^2 는 탄소수 2 또는 3의 알칸디일기를 나타내고, q 는 1 내지 100의 정수를 나타내고, $(*)$ 는 X^2 와의 결합손을 나타냄);

X^2 는 치환 또는 비치환의 알칸디일기를 나타내고;

Y^2 는 화학식 (1a-1)에서의 Y^2 와 동의임]



[화학식 (1a-3)에서,

R^3 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

X^3 은 단결합, 또는 치환 또는 비치환의 알칸디일기를 나타내고;

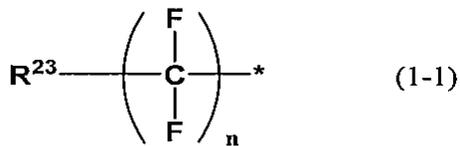
Y^2 는 화학식 (1a-1)에서의 Y^2 와 동의임]

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Y^2 가 플루오로기, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 불화탄화수소기인 착색 조성물.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Y^2 가 하기 화학식 (1-1)로 나타내는 기이거나, 또는 하기 화학식 (1-2)로 나타내는 기인 착색 조성물.

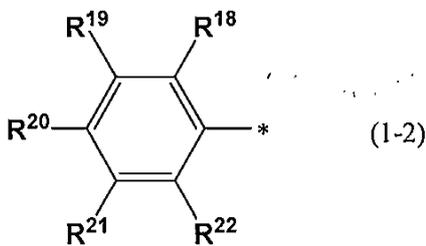


[화학식 (1-1)에서,

R^{23} 은 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 불화알킬기, 지환식 탄화수소기, 알콕시기, 불화알콕시기, $R^{24}COOR^{25}$ - 또는 $R^{24}COOR^{25}CFH$ -(R^{24} 는 알킬기, 지환식 탄화수소기, 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, R^{25} 는 알칸디일기를 나타냄)를 나타내고;

n 은 0 이상의 정수를 나타내고;

"*"는 결합손을 나타냄]



[화학식 (1-2)에서,

R^{18} 내지 R^{22} 는 서로 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 알킬기, 불화알킬기 또는 알콕시기를 나타내고;

"*"는 결합손을 나타내고;

단, R^{18} 내지 R^{22} 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 불화알킬기임]

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X⁺가 트리아릴메탄계 발색단, 메틴계 발색단, 아조계 발색단, 디아릴메탄계 발색단, 퀴논이민계 발색단, 안트라퀴논계 발색단, 프탈로시아닌계 발색단 또는 크산텐계 발색단인 착색 조성물.

청구항 8

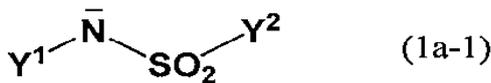
하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하는 착색층을 구비하여 이루어지는 컬러 필터.



[화학식 (1)에서,

X⁺는 양이온성 발색단을 나타내고;

Z⁻는 하기 화학식 (1a-1)로 나타내는 음이온을 나타냄]



[화학식 (1a-1)에서,

Y¹은 중합성 불포화기를 갖는 쇄상 유기기를 나타내고;

Y²는 할로기, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 할로겐화 탄화수소기를 나타냄]

청구항 9

제8항의 컬러 필터를 구비하는 표시 소자.

청구항 10

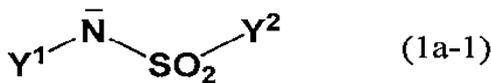
하기 화학식 (1)로 나타내는 착색제.



[화학식 (1)에서,

X⁺는 양이온성 발색단을 나타내고;

Z⁻는 하기 화학식 (1a-1)로 나타내는 음이온을 나타냄]



[화학식 (1a-1)에서,

Y¹은 중합성 불포화기를 갖는 쇄상 유기기를 나타내고;

Y²는 할로기, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 할로겐화 탄화수소기를 나타냄]

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 착색 조성물, 컬러 필터 및 표시 소자에 관한 것이며, 보다 상세하게는 투과형 또는 반사형의 컬러 액정 표시 소자, 고체 촬상 소자, 유기 EL 표시 소자, 전자 페이퍼 등의 컬러 필터에 적절하게 사용되는 착색제, 해당 착색제를 함유하는 착색 조성물, 해당 착색제를 함유하는 착색층을 구비하는 컬러 필터, 및 해당 컬러 필터를 구비하는 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 착색 감방사선성 조성물을 사용해서 컬러 필터를 제조함에 있어서는, 기관 위에, 안료 분산형의 착색 감방사선성 조성물을 도포해서 건조한 뒤, 건조 도막을 원하는 패턴 형상으로 방사선을 조사(이하, "노광"이라고 함)하고, 현상함으로써, 각 색의 화소를 얻는 방법(특허문헌 1 내지 2)이 알려져 있다. 또한, 카본 블랙을 분산시킨 광중합성 조성물을 이용해서 블랙 매트릭스를 형성하는 방법(특허문헌 3)도 알려져 있다. 또한, 안료 분산형의 착색 수지 조성물을 사용해서 잉크젯 방식에 의해 각 색의 화소를 얻는 방법(특허문헌 4)도 알려져 있다.

[0003] 그런데, 표시 소자의 고 휘도화와 고 색순도화, 또는 고체 촬상 소자의 고 정세화를 실현하기 위해서는, 착색제로서 염료를 사용하는 것이 유효하다고 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 5에는 특정한 구조를 갖는 트리아릴메탄계 염료의 사용이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)2-144502호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)3-53201호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 (평)6-35188호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-310706호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2008-304766호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

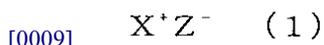
[0005] 그러나, 특허문헌 5에서 제안되어 있는 트리아릴메탄계 염료에서는, 내열성이 불충분해서, 200℃를 초과하는 노광·현상 후의 가열(포스트 베이킹) 공정을 거치면, 안료에 대한 색도 특성의 우위성이 상실된다. 또한, 염료를 사용하면, 컬러 필터의 전압 유지율이 악화한다는 문제가 종종 발생한다. 이상과 같은 배경으로부터, 높은 내열성과 양호한 전압 유지율을 양립할 수 있는 컬러 필터의 제작에 적합한 착색 조성물의 개발이 강하게 요구되고 있다.

[0006] 따라서, 본 발명의 과제는 높은 내열성과 양호한 전압 유지율을 양립할 수 있는 착색층의 형성에 적합한 착색 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 과제는 상기 착색 조성물로 형성된 착색층을 구비하여 이루어지는 컬러 필터 및 해당 컬러 필터를 구비하는 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 이러한 실정을 감안하여, 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 산성도가 강한 유기산의 공액 염기를 음이온부로서 가지며, 상기 음이온이 중합성 불포화기를 갖는 착색제를 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아냈다.

[0008] 즉, 본 발명은 (A) 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물을 포함하는 착색제, (B) 결합제 수지 및 (C) 가교제를 함유하는 착색 조성물을 제공하는 것이다.



[0010] [화학식 (1)에서, X^+ 는 양이온성 발색단을 나타내고;

[0011] Z^- 는 중합성 불포화기 및 할로기를 갖는 유기산의 공액 염기를 나타냄]

[0012] 또한, 본 발명은 상기 화학식 (1)로 나타내는 화합물을 함유하는 착색층을 구비해서 이루어지는 컬러 필터 및 해당 컬러 필터를 구비하는 표시 소자를 제공하는 것이다. 여기서, "착색층"이란, 컬러 필터에 사용되는 각 색 화소, 블랙 매트릭스, 블랙 스페이서 등을 의미한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 화학식 (1)로 나타내는 착색제를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 착색 조성물을 사용하면, 높은 내열성과 양호한 전압 유지율을 양립하는 착색층을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 착색 조성물은 표시 소자용 컬러 필터, 고체 촬상 소자의 색분해용 컬러 필터, 유기 EL 표시 소자용 컬러 필터, 전자 폐이퍼용 컬러 필터를 비롯한 각종 컬러 필터의 제작에 매우 적절하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

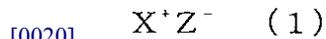
[0015] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.

착색 조성물

[0017] 이하, 본 발명의 착색 조성물의 구성 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

[0018] - (A) 착색제 -

[0019] 본 발명의 착색 조성물은 (A) 하기 화학식 (1)로 나타내는 화합물(이하, "본 착색제"라고도 함)을 포함하는 착색제를 함유한다.



[0021] [화학식 (1)에서,

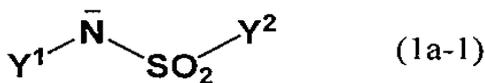
[0022] X^+ 는 양이온성 발색단을 나타내고;

[0023] Z^- 는 중합성 불포화기 및 할로기를 갖는 유기산의 공액 염기를 나타냄]

[0024] 우선 화학식 (1)에서의 Z^- 에 대해서 설명한다.

[0025] Z^- 는 중합성 불포화기 및 할로기를 갖는 유기산의 공액 염기이면 특별히 한정되는 것이 아니다. 산으로는, 예를 들어 카르복실산($-CO_2H$), 술폰산($-SO_3H$), 이미드산($-CONHCO-$), 술폰이미드산($-SO_2NHSO_2-$), 옥소술폰아민산($-CONHSO_2-$) 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 보다 산성도가 강한 유기산의 공액 염기를 형성한다는 점에서, 상기 산 중에서도, 술폰이미드산($-SO_2NHSO_2-$), 옥소술폰아민산($-CONHSO_2-$)이 바람직하다.

[0026] 본 발명에서의 적합한 Z^- 로는, 예를 들어 하기 화학식 (1a-1)로 나타내는 음이온을 들 수 있다.



[0027]

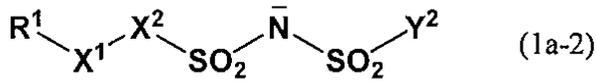
[0028] [화학식 (1a-1)에서,

[0029] Y^1 은 중합성 불포화기를 갖는 기를 나타내고;

[0030] Y^2 는 할로기, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 할로겐화 탄화수소기를 나타냄]

[0031] Y¹은 중합성 불포화기를 갖는 기이면 특별히 한정되는 것이 아니지만, 중합성 불포화기를 갖는 유기기가 바람직하다. 상기 유기기로는, 쇠상 유기기, 환식 유기기를 들 수 있는데, 쇠상 유기기가 바람직하다. 또한, 이들 유기기에 대한 중합성 불포화기의 결합 위치 및 결합수는 임의이다. 또한, 상기 유기기가 중합성 불포화기 이외에도 치환기를 가질 경우, 그의 종류, 결합 위치, 결합수는 제한을 받지 않는다. 중합성 불포화기로는, (메트)아크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 상기 음이온이 중합성 불포화기를 가짐으로써, 노광시 또는 포스트 베이킹시에 중합성 불포화기가 가교 반응을 일으키고, 액정 중으로의 염료의 용출이 억제되기 때문에, 양호한 전압 유지율을 나타내는 것으로 본 발명자들은 추찰한다.

[0032] 또한, 특히 바람직한 Z로서, 하기 화학식 (1a-2), 화학식 (1a-3)으로 나타내는 음이온을 들 수 있다.



[0033]

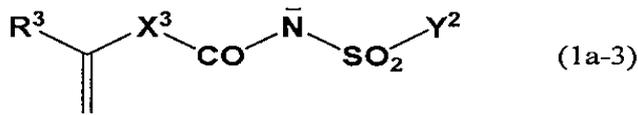
[0034] [화학식 (1a-2)에서,

[0035] R¹은 (메트)아크릴로일기 또는 알릴기를 나타내고;

[0036] X¹은 -O- 또는 -O-(R²O)_q-(*)를 나타내고(단, R²는 탄소수 2 또는 3의 알칸디일기를 나타내고, q는 1 내지 100의 정수를 나타내고, (*)는 X²와의 결합순을 나타냄);

[0037] X²는 치환 또는 비치환의 알칸디일기를 나타내고;

[0038] Y²는 화학식 (1a-1)에서의 Y²와 동의임]



[0039]

[0040] [화학식 (1a-3)에서, R³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0041] X³은 단결합, 또는 치환 또는 비치환의 알칸디일기를 나타내고;

[0042] Y²는 화학식 (1a-1)에서의 Y²와 동의임]

[0043] R¹은 (메트)아크릴로일기 또는 알릴기를 나타내는데, 가교 반응의 용이성으로부터 (메트)아크릴로일기를 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0044] X¹에 관한 R²는 탄소수 2 또는 3의 알칸디일기를 나타낸다. 구체적으로는, 에틸렌기, 에탄-1,1-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기를 들 수 있는데, 제조 용이성 면에서, 에틸렌기, 프로판-1,2-디일기가 보다 바람직하다.

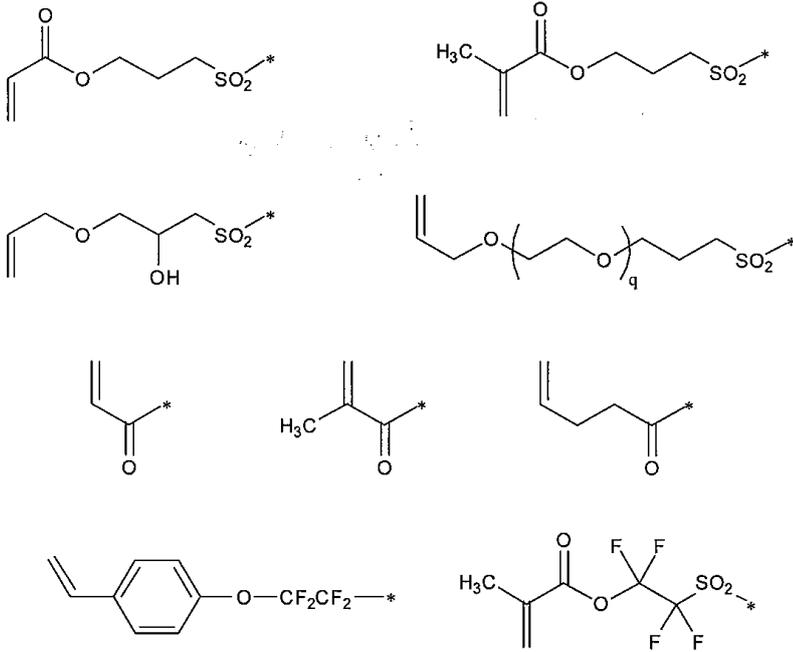
[0045] X¹에 관한 q는 1 내지 100의 정수인데, 1 내지 30이 바람직하고, 1 내지 10이 보다 바람직하고, 1 내지 5가 특히 바람직하다.

[0046] X²에서의 알칸디일기로는, 탄소수 1 내지 10의 알칸디일기가 바람직하다. 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 에탄-1,1-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 데칸-1,10-디일기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소수 2 내지 8의 알칸디일기가 바람직하고, 탄소수 2 내지 6의 알칸디일기가 보다 바람직하다.

[0047] X³에서의 알칸디일기로는, 탄소수 1 내지 10의 알칸디일기가 바람직하다. 구체적으로는 상기과 마찬가지로 들 수 있는데, 그 중에서도 탄소수 1 내지 8의 알칸디일기가 바람직하고, 탄소수 2 내지 6의 알칸디일기가 보다

바람직하다.

[0048] 상기 화학식 (1a-1)에서의 Y^1 의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 기를 들 수 있다. 또한, "*"는 N⁻와의 결합손을 나타낸다.



[0049]

[0050] 다음으로 화학식 (1a-1), 화학식 (1a-2) 및 화학식 (1a-3)에 관한 Y^2 에 대해서 설명한다. Y^2 는 할로겐, 또는 탄소 원자, 수소 원자 또는 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기를 가질 수도 있는 할로겐화 탄화수소기를 나타낸다. 상기 할로기로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 상기 할로겐화 탄화수소기의 골격을 이루는 탄화수소기로는, 예를 들어 (1) 지방족 탄화수소기, (2) 지환식 탄화수소기, (3) 치환기로서 지환식 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기(이하, "지환식 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기"라고 함), (4) 방향족 탄화수소기, (5) 치환기로서 지방족 탄화수소기를 갖는 방향족 탄화수소기(이하, "지방족 탄화수소 치환 방향족 탄화수소기"라고 함), (6) 치환기로서 방향족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기(이하, "방향족 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기"라고 함) 등을 들 수 있다. 상기 할로겐화 탄화수소기의 골격을 이루는 탄화수소기로는, 유기 용매에 대한 용해성의 관점에서, 이하의 특성기인 것이 바람직하다.

[0051] 즉, 상기 (1) 지방족 탄화수소기로는, 알킬기가 바람직하고, 알킬기는 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 1 내지 20인 것이 바람직하고, 특히 1 내지 8인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (2) 지환식 탄화수소기는 지환식 포화 탄화수소기가 바람직하고, 그 탄소수는 3 내지 20인 것이 바람직하고, 특히 3 내지 12인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (3) 지환식 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기는 지환식 포화 탄화수소 치환 알킬기가 바람직하고, 그의 총 탄소수는 4 내지 20인 것이 바람직하고, 특히 6 내지 14인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (4) 방향족 탄화수소기는 탄소수 6 내지 14(보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 10)의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 특히 페닐기가 바람직하다. 또한, 상기 (5) 지방족 탄화수소 치환 방향족 탄화수소기는 알킬 치환 페닐기가 바람직하고, 그의 총 탄소수는 7 내지 30인 것이 바람직하고, 특히 7 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 (6) 방향족 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기는 아랄킬기가 바람직하고, 그의 총 탄소수는 7 내지 30인 것이 바람직하고, 특히 7 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서의 알킬기는 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 된다.

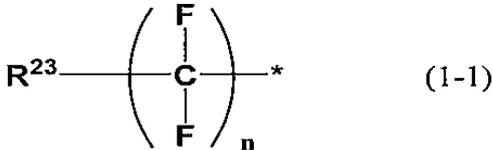
[0052] 이들 중, 상기 할로겐화 탄화수소기의 골격을 이루는 탄화수소기로는, (1) 지방족 탄화수소기, (3) 지환식 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기, (4) 방향족 탄화수소기, (5) 지방족 탄화수소 치환 방향족 탄화수소기 또는 (6) 방향족 탄화수소 치환 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기, 지환식 포화 탄화수소 치환 알킬기, 페닐기, 알킬 치환 페닐기, 아랄킬기가 보다 바람직하고, 특히 알킬기가 바람직하다.

[0053] 또한, Y^2 에서의 할로겐 및 할로겐화 탄화수소기 중의 할로겐으로는, 착색제의 내열성의 관점에서, 불소 원자가 바람직하다. 치환기로서 불소 원자를 선택함으로써, 본 착색제의 음이온부가 보다 산성도가 강한 유기산의 공

액 염기가 되므로, 이온 결합력이 보다 강한 염이 형성되어 내열성을 높일 수 있는 것으로 생각된다.

[0054] 또한, Y²에서, 탄소 원자, 수소 원자 및 할로젠 원자 이외의 원자를 포함하는 연결기로는, -O-, -S-, -CO-, -COO-, -CONH-, -SO₂- 등을 들 수 있다. 그리고, 단락 [0051]에서 말하는 탄소수는, 해당 연결기를 구성하는 탄소 원자를 제외한 부분의 총 탄소수를 의미한다.

[0055] 본 발명에서는 착색제의 내열성의 관점에서, Y²로는 하기 화학식 (1-1) 또는 (1-2)로 나타내는 기가 바람직하고, 특히 보다 산성도가 강한 유기산의 공액 염기를 형성하는 하기 화학식 (1-1)로 나타내는 기가 바람직하다.



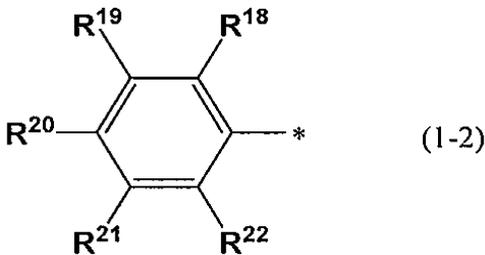
[0056]

[0057] [화학식 (1-1)에서,

[0058] R²³은 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 불화알킬기, 지환식 탄화수소기, 알콕시기, 불화알콕시기, R²⁴COOR²⁵- 또는 R²⁴COOR²⁵CFH-(R²⁴는 알킬기, 지환식 탄화수소기, 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, R²⁵는 알칸디일기를 나타냄)를 나타내고;

[0059] n은 0 이상의 정수를 나타내고;

[0060] "*"는 결합손을 나타냄]



[0061]

[0062] [화학식 (1-2)에서,

[0063] R¹⁸ 내지 R²²는 서로 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 알킬기, 불화알킬기 또는 알콕시기를 나타내고;

[0064] "*"는 결합손을 나타내고;

[0065] 단, R¹⁸ 내지 R²² 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 불화알킬기임]

[0066] 화학식 (1-1)에서, R²³으로는, 불소 원자, 불화알킬기, 지환식 탄화수소기, 불화알콕시기, R²⁴COOR²⁵- 또는 R²⁴COOR²⁵CFH-가 바람직하고, 특히 불소 원자, 지환식 탄화수소기, 퍼플루오로알콕시기, R²⁴COOCH₂CH₂- 또는 R²⁴COOCH₂CH₂CFH-가 바람직하다.

[0067] R²⁴는 알킬기, 지환식 탄화수소기, 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내는데, 알킬기는 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 되고, 알킬기의 탄소수는 1 내지 12(보다 바람직하게는 1 내지 8)인 것이 바람직하다. 지환식 탄화수소기는 2 내지 4환의 가교 지환식 탄화수소기이어도 되고, 지환식 탄화수소기의 탄소수는 3 내지 20(보다 바람직하게는 3 내지 12)인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기로는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자에서 선택되는 1 이상의 헤테로 원자를 포함하는 5 내지 10원의 방향족 복소환으로 구성되는 기가 바람직하다. 아릴기로는, 탄소수 6 내지 14(보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 10)의 아릴기가 바람직하고, 특히 페닐기가 바람직하다. 또한, 치환기로는, 예를 들어 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 할로젠 원자

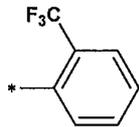
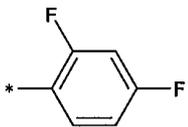
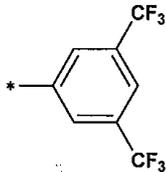
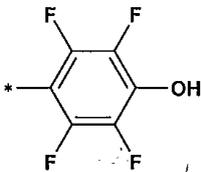
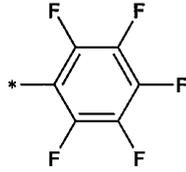
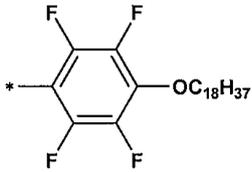
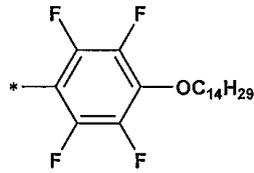
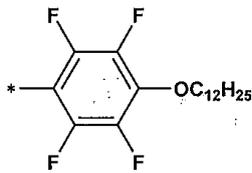
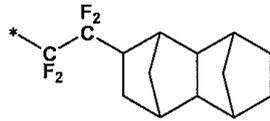
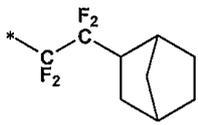
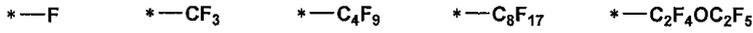
또는 트리플루오로메틸기를 들 수 있고, 치환기의 위치 및 수는 임의이며, 치환기를 2 이상 갖는 경우, 해당 치환기는 동일하거나 상이해도 된다.

[0068] 또한, R²⁵는 알칸디일기를 나타내는데, 탄소수 1 내지 6의 알칸디일기가 바람직하고, 제조 용이성 면에서 특히 에틸렌기가 바람직하다.

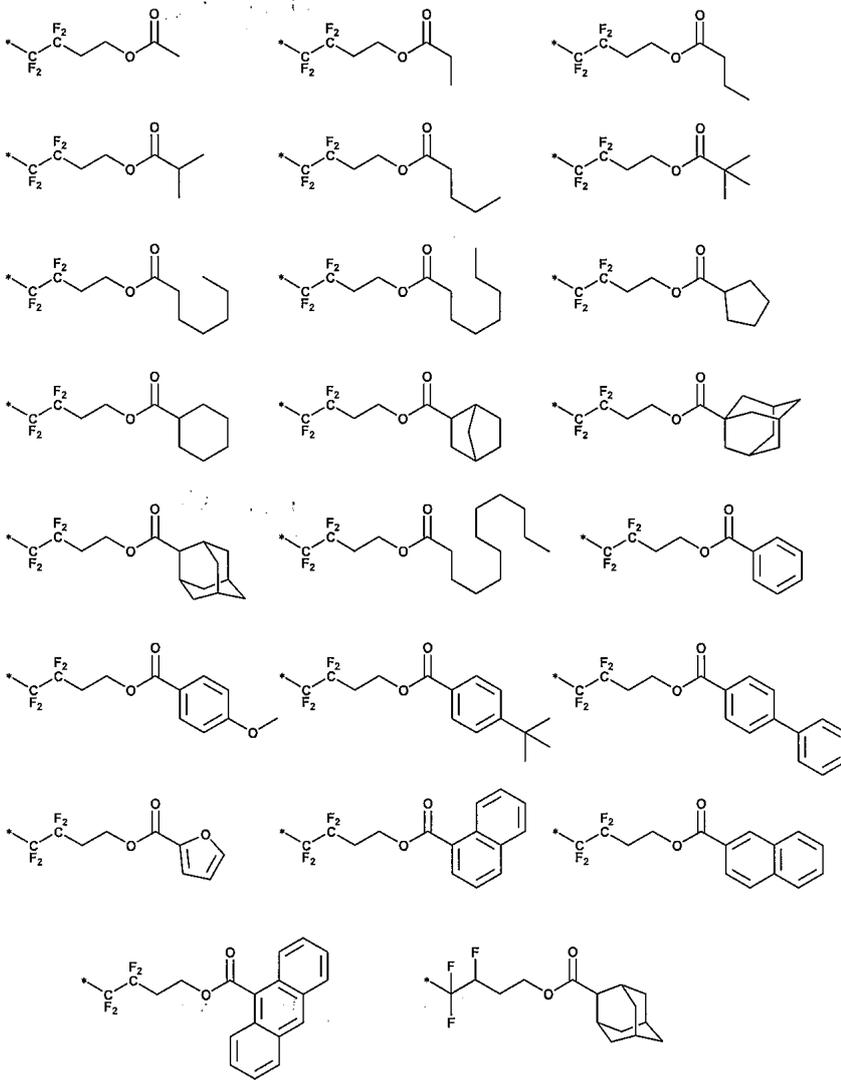
[0069] 또한, n의 상한은 10이 바람직하고, 8이 보다 바람직하다.

[0070] 또한 화학식 (1-2)에서는, R¹⁸ 내지 R²² 중 적어도 3개가 불소 원자 또는 불화알킬기인 것이 바람직하다.

[0071] 상기 화학식 (1a-1), 화학식 (1a-2) 및 화학식 (1a-3)으로 나타내는 Y⁹의 구체예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 기를 들 수 있다. 또한, "*"는 SO₂와의 결합손을 나타낸다.



[0072]

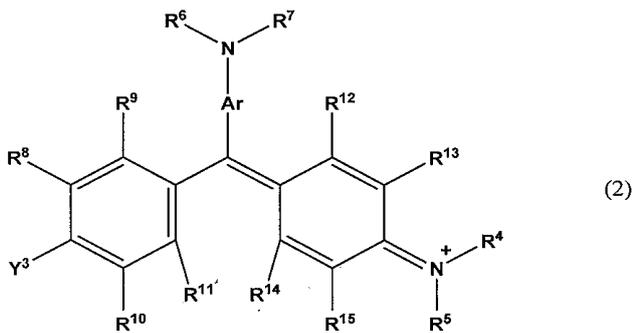


[0073]

[0074] 다음으로 화학식 (1)에서의 X^+ 에 대해서 설명한다.

[0075] X^+ 는 양이온성 발색단, 즉 XZ^+ 로서 염기성 착색제를 형성하는 양이온이면 특별히 한정되는 것이 아니지만, 예를 들어 트리아릴메탄계 발색단, 메틴계 발색단, 아조계 발색단, 디아릴메탄계 발색단, 퀴논이민계 발색단, 안트라퀴논 발색단, 프탈로시아닌계 발색단, 크산텐계 발색단 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 트리아릴메탄계 발색단으로는, 하기 화학식 (2)로 나타내는 것이 바람직하다. 또한, 하기 화학식 (2)로 나타내는 양이온에는 다양한 공명 구조가 존재하지만, 본 명세서에서는 이들 공명 구조에 대해서 하기 화학식 (2)로 나타내는 양이온과 동등한 것으로 한다.



[0077]

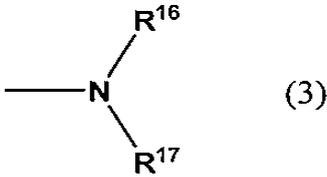
[0078] [화학식 (2)에서,

[0079] Ar은 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기를 나타내고;

[0080] R⁴ 내지 R⁷은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기 또는 페닐기 또는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 나타내고;

[0081] R⁸ 내지 R¹⁵는 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, -COOR'(R'는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타냄) 또는 할로기를 나타내고;

[0082] Y³은 수소 원자 또는 하기 화학식 (3)으로 나타내는 기를 나타냄]



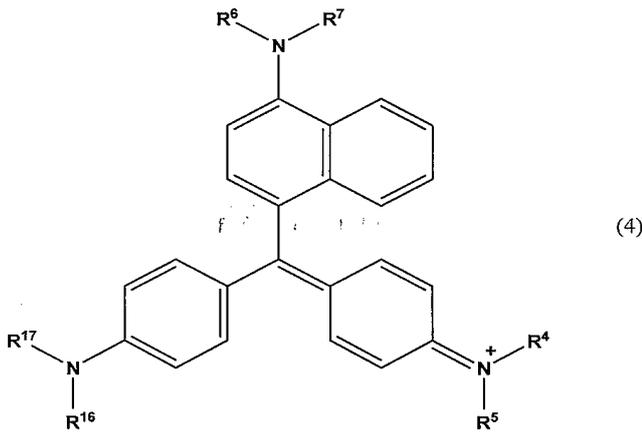
[0083]

[0084] [화학식 (3)에서, R¹⁶ 및 R¹⁷은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 페닐기 또는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 나타냄]

[0085] Ar에서의 방향족 탄화수소기로는, 탄소수 6 내지 20(보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 10)의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 구체적으로는 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라센기 등을 들 수 있다. 그 치환기로는, 예를 들어 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 들 수 있고, 치환기의 위치 및 수는 임의이며, 치환기를 2 이상 가질 경우, 해당 치환기는 동일하거나 상이해도 된다.

[0086] R⁴ 내지 R¹⁷(R⁸ 내지 R¹⁷에서의 -COOR'의 R'를 포함함)에서의 탄소수 1 내지 8의 알킬기로는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 제2 부틸, 제3 부틸, 이소부틸, 아밀, 제3 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 제3 옥틸, 2-에틸헥실 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명에서는, 상기 화학식 (2)로 나타내는 양이온 중에서도, 휘도 및 색순도 향상의 관점에서, 특히 하기 화학식 (4)로 나타내는 양이온이 바람직하다.

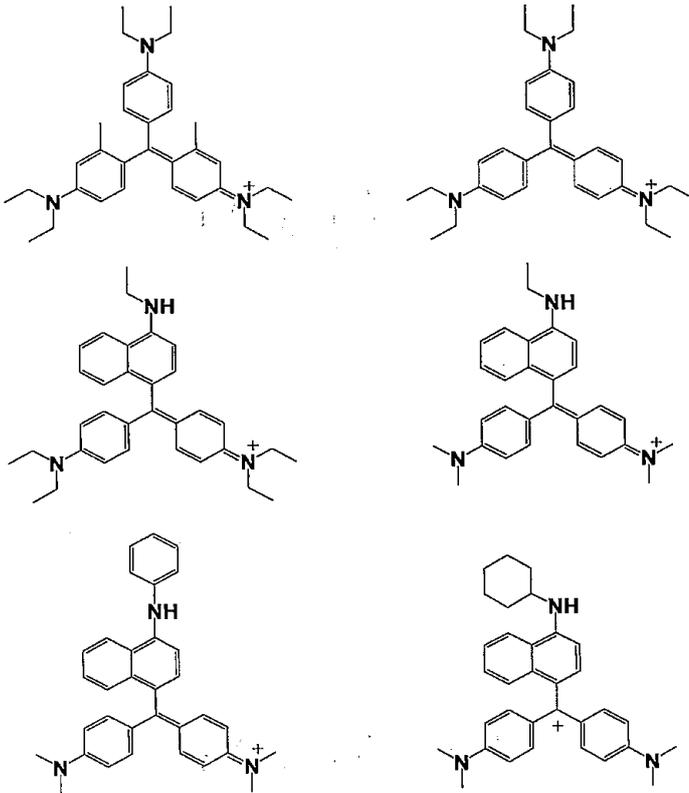


[0088]

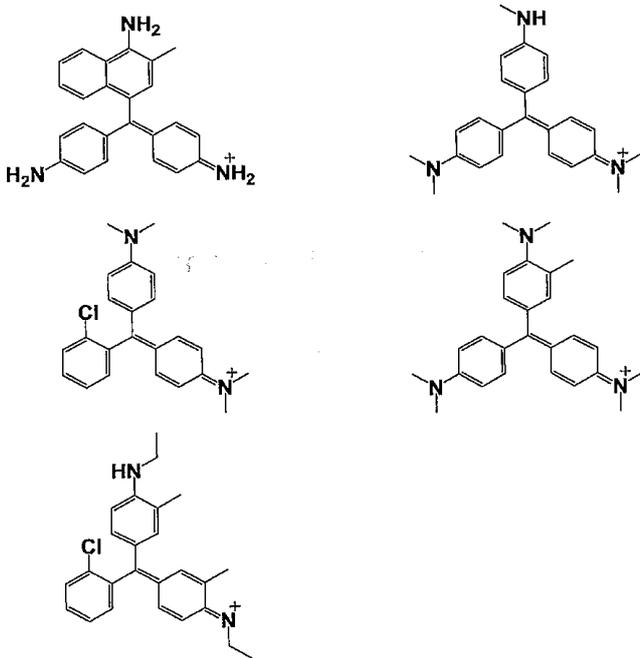
[0089] [화학식 (4)에서, R⁴ 내지 R⁷ 및 R¹⁶ 내지 R¹⁷은 상기 화학식 (2) 및 (3)에서의 R⁴ 내지 R⁷ 및 R¹⁶ 내지 R¹⁷과 동의임]

[0090] 상기 화학식 (4)에서, R⁴, R⁵, R¹⁶ 및 R¹⁷로는, 탄소수 1 내지 8(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 6)의 알킬기가 바람직하고, R⁶으로는, 탄소수 1 내지 8(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 6)의 알킬기 또는 페닐기가 바람직하고, R⁷로는, 탄소수 1 내지 8(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 6)의 알킬기 또는 수소 원자가 바람직하다.

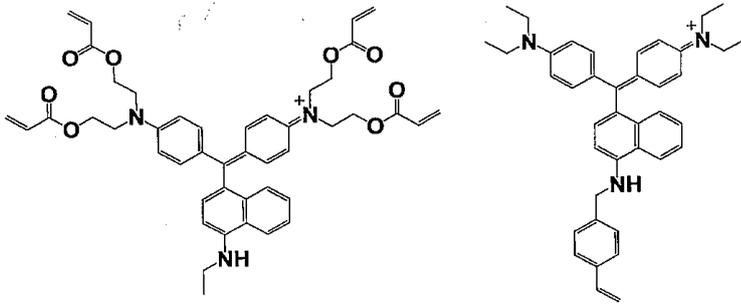
[0091] 상기 화학식 (2)로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0092]

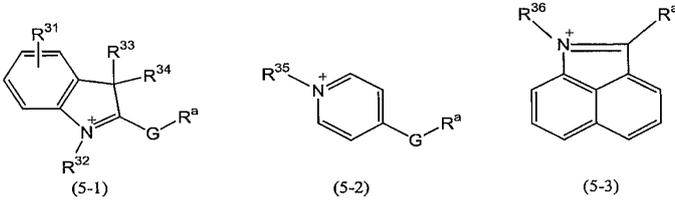


[0093]



[0094]

[0095] 상기 메틴계 발색단으로는, 하기 화학식 (5-1) 내지 (5-3)으로 나타내는 것이 바람직하다.



[0096]

[0097] [화학식 (5-1) 내지 (5-3)에서,

[0098] R³¹은 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고;

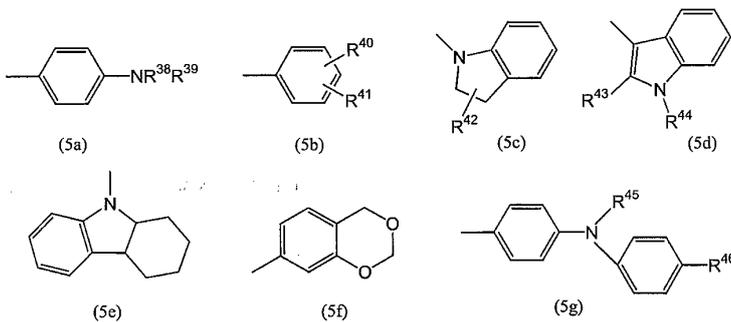
[0099] R³², R³³, R³⁴ 및 R³⁵는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0100] R³⁶은 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0101] G는 -CH=CH-, -CH=CH-NR³⁷-(R³⁷은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄), -CH=N-NR³⁷-(R³⁷은 상기 와 동의임) 또는 -N=N-NR³⁷-(R³⁷은 상기와 동의임)를 나타내고;

[0102] R^a는 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 복소환기를 나타냄]

[0103] R^a로는, 하기 화학식 (5a) 내지 (5g)로 나타내는 기가 바람직하다.



[0104]

[0105] [화학식 (5a) 내지 (5g)에서,

[0106] R³⁸ 및 R⁴⁵는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

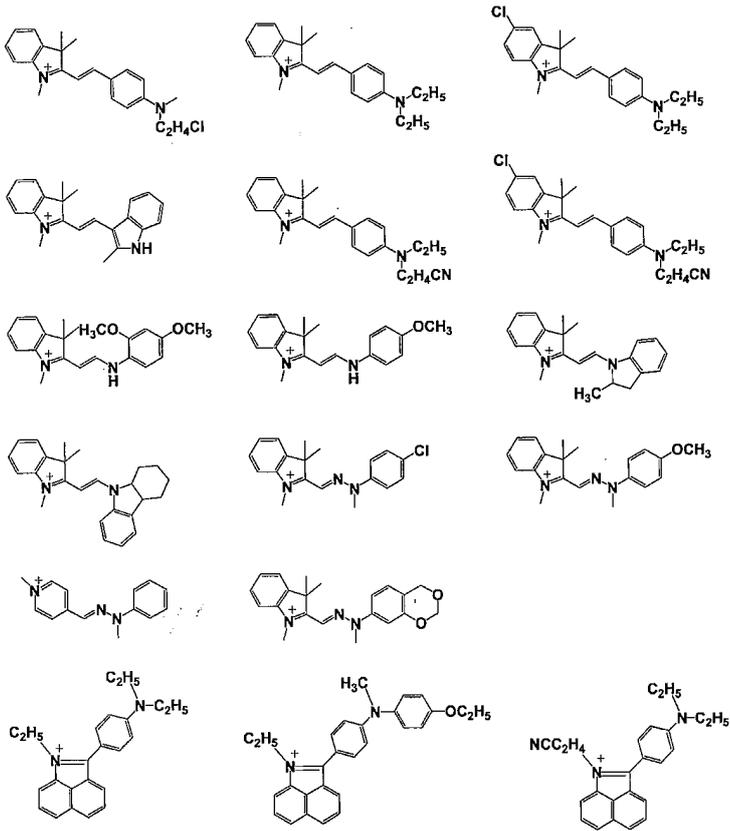
[0107] R³⁹는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0108] R⁴⁰, R⁴², R⁴³ 및 R⁴⁴는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0109] R⁴¹ 및 R⁴⁶은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소 수 1 내지 6의 알킬기, 니트로기, 수산기 또는 시아노기를 나타냄]

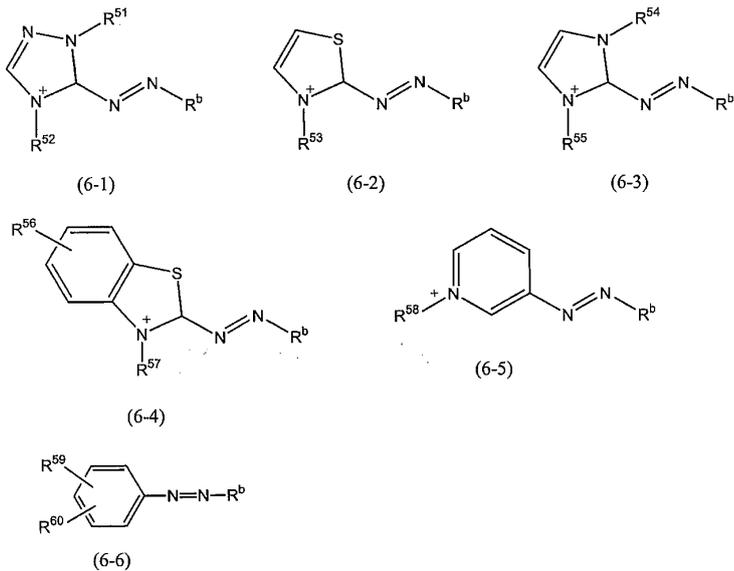
[0110] 상기 알킬기의 치환기로는, 할로젠 원자, 시아노기, 수산기 등을 들 수 있다.

[0111] 상기 화학식 (5-1) 내지 (5-3)으로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0112]

[0113] 상기 아조계 발색단으로는, 하기 화학식 (6-1) 내지 (6-6)으로 나타내는 것이 바람직하다.



[0114]

[0115] [화학식 (6-1) 내지 (6-6)에서,

[0116] R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{57} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

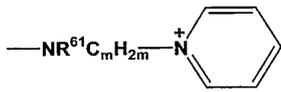
[0117] R^{56} 및 R^{60} 은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 니트로기, 수산기 또는 시아노기를 나타내고;

[0118] R⁵⁸은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

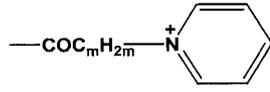
[0119] R⁵⁹는 4급 암모늄을 형성하는 기를 나타내고;

[0120] R^b는 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 복소환기를 나타냄]

[0121] 상기 R⁵⁹로는, -NR⁶¹C_mH_{2m}⁺R⁶²R⁶³R⁶⁴ (m은 1 내지 5의 정수이며, R⁶¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고, R⁶², R⁶³ 및 R⁶⁴는 서로 독립으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄), -COC_mH_{2m}⁺R⁶²R⁶³R⁶⁴ (m, R⁶², R⁶³ 및 R⁶⁴는 상기와 동의임), -C_mH_{2m}⁺(NH₂)R⁷⁴R⁷⁵ (m은 상기와 동의이며, R⁷⁴ 및 R⁷⁵는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄), 또는 하기 화학식 (6-i) 또는 (6-ii)로 나타내는 기가 바람직하다.



(6-i)

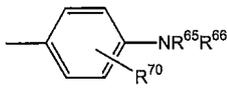


(6-ii)

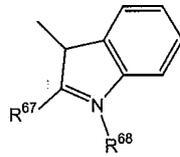
[0122]

[0123] [화학식 (6-i) 및 (6-ii)에서, R⁶¹ 및 m은 상기와 동의임]

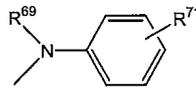
[0124] 상기 R^b로는, 하기 화학식 (6a) 내지 (6e)로 나타내는 기, 치환 또는 비치환의 페닐기가 바람직하다.



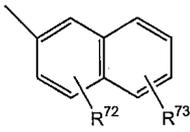
(6a)



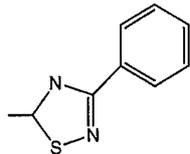
(6b)



(6c)



(6d)



(6e)

[0125]

[0126] [화학식 (6a) 내지 (6d)에서,

[0127] R⁶⁵는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 벤질기를 나타내고;

[0128] R⁶⁶은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0129] R⁶⁷은 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고;

[0130] R⁶⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

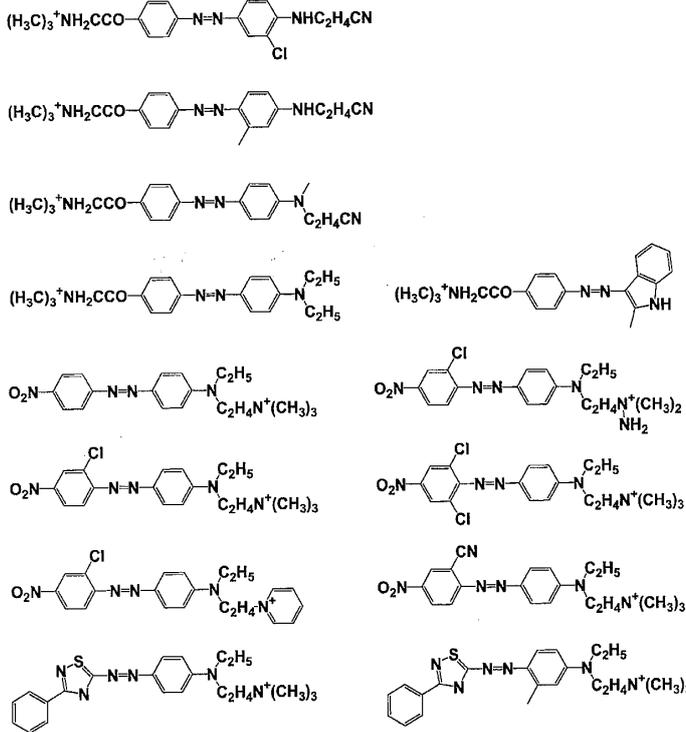
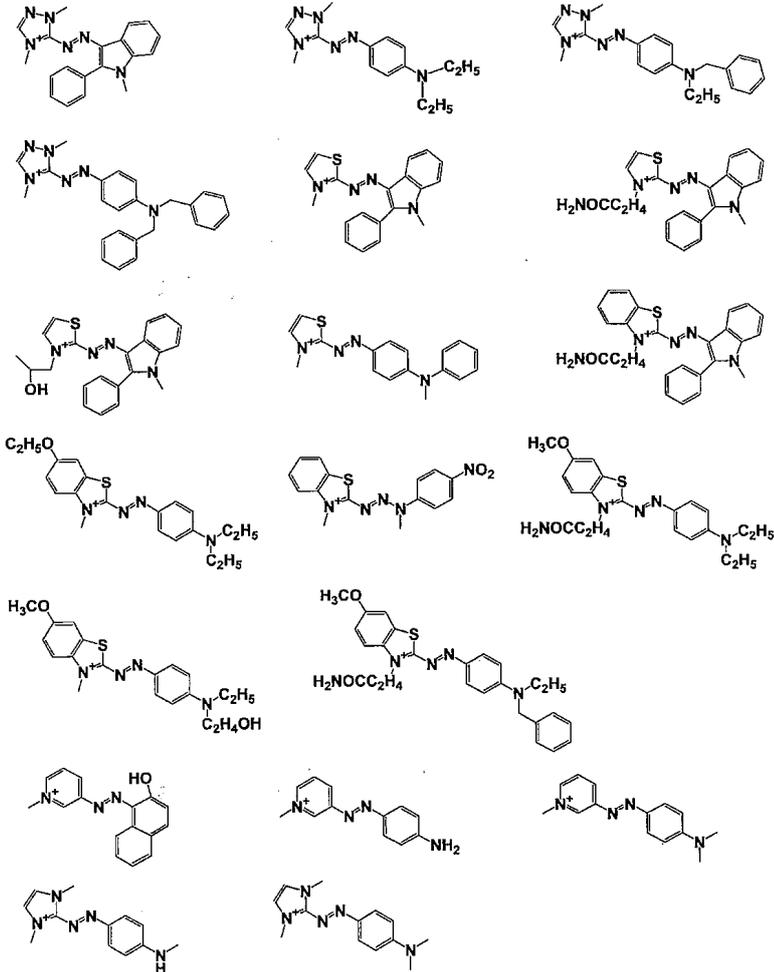
[0131] R⁶⁹는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0132] R⁷⁰ 내지 R⁷³은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 니트로기, 수산기 또는 시아노기를 나타냄]

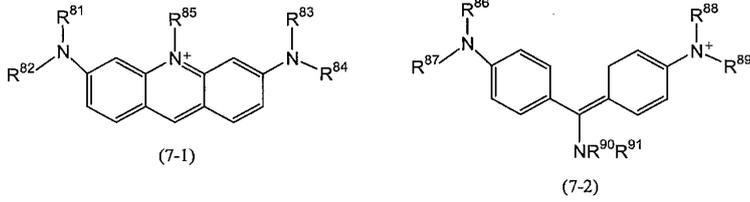
[0133] 상기 알킬기의 치환기로는, 할로젠 원자, 수산기, 시아노기, -CONH₂기 등을 들 수 있다. 상기 페닐기의 치환기로는, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 수산기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0134] 상기 화학식 (6-1) 내지 (6-6)으로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온

을 들 수 있다.



[0137] 상기 디아릴메탄계 발색단으로는, 하기 화학식 (7-1) 또는 (7-2)로 나타내는 것이 바람직하다.



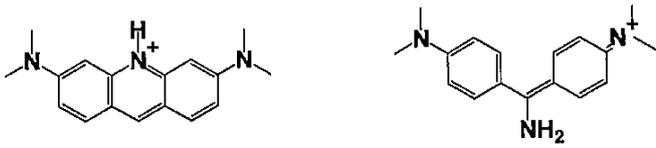
[0138]

[0139] [화학식 (7-1) 및 (7-2)에서,

[0140] R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{86} , R^{87} , R^{88} 및 R^{89} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

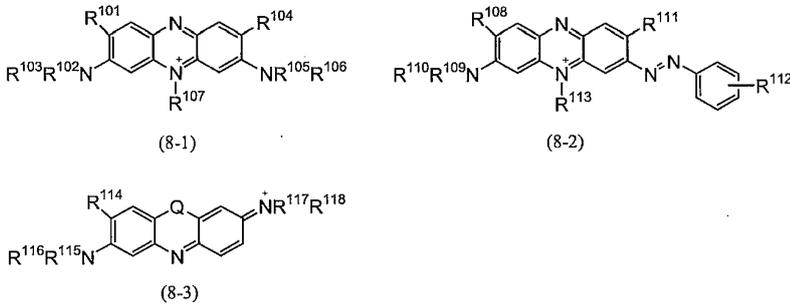
[0141] R^{85} , R^{90} 및 R^{91} 은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄]

[0142] 상기 화학식 (7-1) 내지 (7-2)로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0143]

[0144] 상기 퀴논이민계 발색단으로는, 하기 화학식 (8-1) 내지 (8-3)으로 나타내는 것이 바람직하다.



[0145]

[0146] [화학식 (8-1) 내지 (8-3)에서,

[0147] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{108} , R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{114} , R^{115} , R^{116} , R^{117} 및 R^{118} 은 서로 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 페닐기 또는 벤질기를 나타내고;

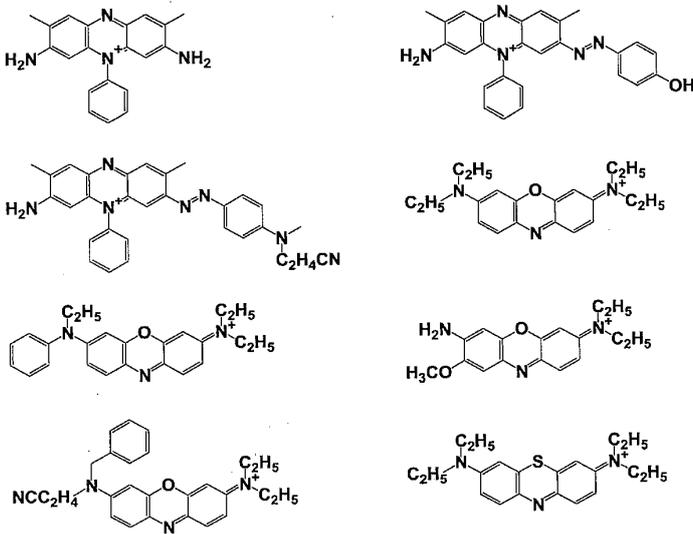
[0148] R^{107} 및 R^{113} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고;

[0149] R^{112} 는 $-NR^{119}R^{120}$ (R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄), 수산기, 니트로기 또는 시아노기를 나타내고;

[0150] Q는 산소 원자 또는 황 원자를 나타냄]

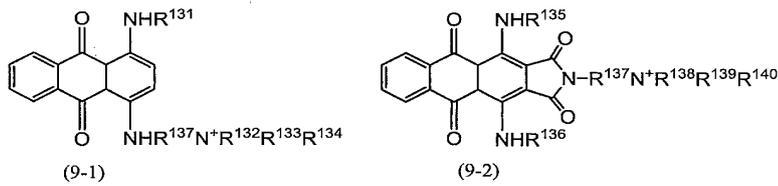
[0151] 상기 알킬기의 치환기로는, 할로젠 원자, 수산기, 시아노기 등을 들 수 있다.

[0152] 상기 화학식 (8-1) 내지 (8-3)으로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0153]

[0154] 상기 안트라퀴논계 발색단으로는, 하기 화학식 (9-1) 또는 (9-2)로 나타내는 것이 바람직하다.



[0155]

[0156] [화학식 (9-1) 및 (9-2)에서,

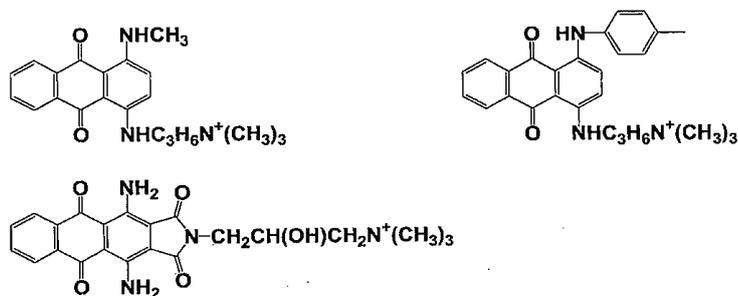
[0157] R^{131} , R^{135} 및 R^{136} 은 서로 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 페닐기를 나타내고;

[0158] R^{132} , R^{133} , R^{134} , R^{138} , R^{139} 및 R^{140} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고;

[0159] R^{137} 은 메틸렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알칸디일기를 나타냄]

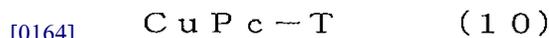
[0160] 상기 알킬기 또는 페닐기의 치환기로는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 시아노기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄소수 2 내지 20의 알칸디일기의 치환기로는, 수산기, 시아노기 또는 니트로기 등을 들 수 있다.

[0161] 상기 화학식 (9-1) 또는 (9-2)로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0162]

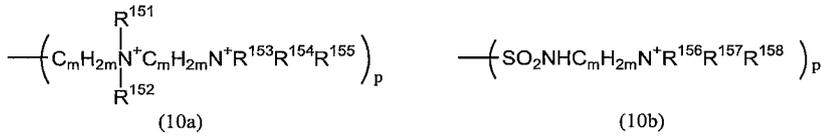
[0163] 상기 프탈로시아닌계 발색단으로는, 하기 화학식 (10)으로 나타내는 것이 바람직하다.



[0165] [화학식 (10)에서,

[0166] CuPc은 구리 프탈로시아닌 잔기를 나타내고;

[0167] T는 하기 화학식 (10a) 또는 (10b)로 나타내는 기를 나타냄]



[0168] [화학식 (10a) 및 (10b)에서,

[0170] R¹⁵¹, R¹⁵², R¹⁵³, R¹⁵⁴, R¹⁵⁵, R¹⁵⁶, R¹⁵⁷ 및 R¹⁵⁸은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고;

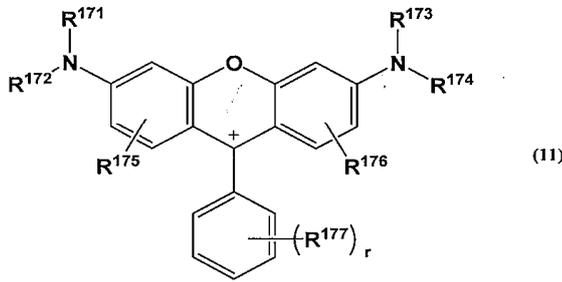
[0171] p는 서로 독립적으로 2 내지 8의 정수를 나타내고;

[0172] m은 상기와 동의임]

[0173] 상기 화학식 (10)으로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0174] 크산텐계 발색단으로는, 하기 화학식 (11)로 나타내는 것이 바람직하다.



[0176] [화학식 (11)에서,

[0178] R¹⁷¹, R¹⁷², R¹⁷³ 및 R¹⁷⁴은 서로 독립적으로 수소 원자, -R¹⁷⁸ 또는 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소기(단, 상기 방향족 탄화수소기에 포함되는 수소 원자는, 할로젠 원자, -R¹⁷⁸, -OH, -OR¹⁷⁸, -SO₃H, -SO₃M, -CO₂H, -CO₂R¹⁷⁸, -SO₃R¹⁷⁸, -SO₂NHR¹⁷⁹ 또는 -SO₂NR¹⁷⁹R¹⁸⁰으로 치환될 수도 있음)를 나타내고;

[0179] R¹⁷⁵ 및 R¹⁷⁶은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고;

[0180] R¹⁷⁷은 -SO₃H, -SO₃M, -CO₂H, -CO₂R¹⁷⁸, -SO₃R¹⁷⁸, -SO₂NHR¹⁷⁹ 또는 -SO₂NR¹⁷⁹R¹⁸⁰을 나타내고;

[0181] r은 0 내지 5의 정수를 나타내고, r이 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R¹⁷⁷은 동일하거나 상이해도 되고;

[0182] R¹⁷⁸은 탄소수 1 내지 10의 포화 탄화수소기(단, 상기 포화 탄화수소기에 포함되는 수소 원자는 할로젠 원자로 치환될 수도 있고, 포화 탄화수소기에 포함되는 메틸렌기는 산소 원자, 카르보닐기 또는 -NR¹⁷⁸-로 치환될 수도 있음)를 나타내고;

[0183] R¹⁷⁹ 및 R¹⁸⁰은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 쇠상의 알킬기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기 또는 -Z를 나타내거나, 또는 R¹⁷⁹ 및 R¹⁸⁰이 서로 결합해서 형성되는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환의 복소환기를 나타내되, 단 상기 알킬기 및 시클로알킬기에 포함되는 수소 원자는 수산기, 할로젠 원자, -Z, -CH=CH₂ 또는

-CH=CHR¹⁷⁸로 치환될 수도 있고, 상기 알킬기 및 시클로알킬기에 포함되는 메틸렌기는 산소 원자, 카르보닐기 또는 -NR¹⁷⁸-로 치환될 수도 있고, 상기 복소환기에 포함되는 수소 원자는 -R¹⁷⁸, -OH 또는 -Z로 치환될 수도 있고;

[0184] M은 나트륨 원자 또는 칼륨 원자를 나타내고;

[0185] Z는 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 내지 10의 방향족 복소환기를 나타내되, 단 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기에 포함되는 수소 원자는 -OH, R¹⁷⁸, -OR¹⁷⁸, -NO₂, -CH=CH₂, -CH=CHR¹⁷⁸ 또는 할로젠 원자로 치환될 수도 있음]

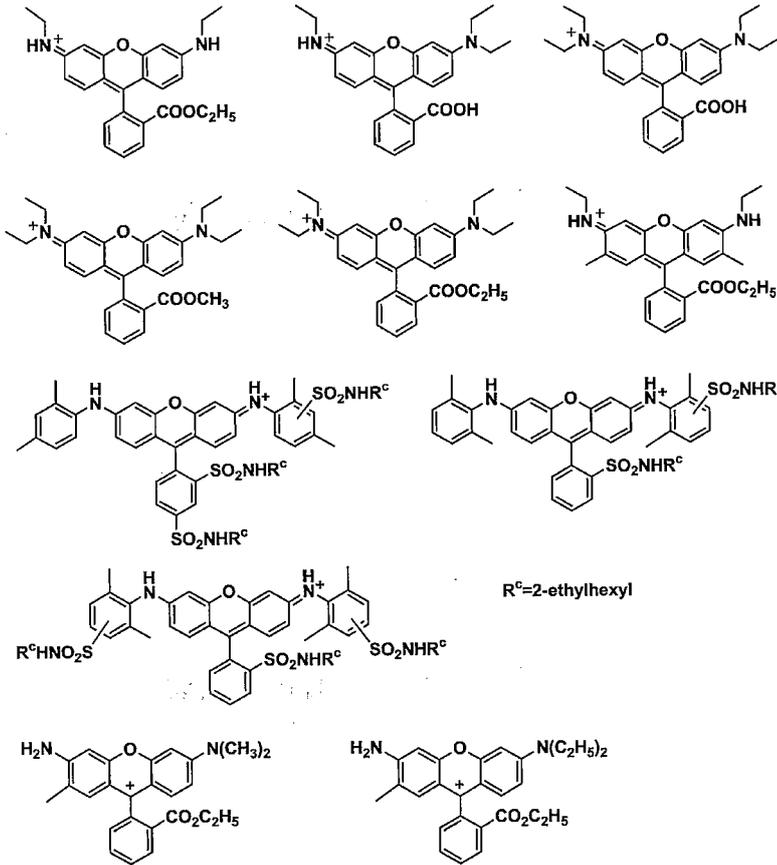
[0186] R¹⁷⁸에서의 포화 탄화수소기는 탄소수가 1 내지 10이면, 직쇄상, 분지쇄상 및 환상 중 어느 것이어도 되고, 가교 구조를 갖고 있어도 된다. 구체적으로는, 상기 화학식 (2)에서의 R⁴와 마찬가지로의 알킬기 외에, 노닐기, 데카닐기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 트리시클로데카닐기를 들 수 있다. 포화 탄화수소기에 포함되는 메틸렌기가 산소 원자로 치환된 기로서, 예를 들어 메톡시프로필기, 에톡시프로필기, 2-에틸헥실옥시프로필기, 메톡시헥실기 등을 들 수 있다.

[0187] R¹⁷⁹ 및 R¹⁸⁰이 서로 결합해서 형성되는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환의 복소환기로는, 피롤, 피리딘, 인돌, 이소인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 카르바졸, 페난트리딘, 아크리딘, 푸란, 피란, 이소벤조푸란, 이소크로멘, 크산텐, 티오펜, 티안트렌, 페녹사티인, 페노티아진 등을 들 수 있다. 상기 복소환기에서의 치환기로는, 예를 들어 할로기, 수산기, 알콕시기, 아미노기, 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, Z에서의 탄소수 5 내지 10의 방향족 복소환기로는 푸릴기, 티에닐기, 피리딜기, 피롤릴기, 옥사졸릴기, 이소옥사졸기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리미딜기 등을 들 수 있다.

[0188] R¹⁷¹, R¹⁷², R¹⁷³, R¹⁷⁴ 및 Z에서의 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0189] R¹⁷¹, R¹⁷², R¹⁷³, R¹⁷⁴ 및 R¹⁷⁷에서의 -SO₂R¹⁷⁸으로는, 메탄술폰닐기, 에탄술폰닐기, 헥산술폰닐기, 데칸술폰닐기 등을 들 수 있다. 또한, -CO₂R¹⁷⁸로는, 메틸옥시카르보닐기, 에틸옥시카르보닐기, 프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, 부틸옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 메톡시프로필옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 또한, -SO₂NHR¹⁷⁹, -SO₂NR¹⁷⁹R¹⁸⁰에서의 R¹⁷⁹, R¹⁸⁰으로는, 탄소수 6 내지 8의 분지쇄상의 알킬기, 탄소수 5 내지 7의 지환식 탄화수소기, 알릴기, 탄소수 8 내지 10의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 8의 수산기 함유 알킬기, 탄소수 2 내지 8의 알콕시기 함유 알킬기, 아릴기가 바람직하다.

[0190] 상기 화학식 (11)로 나타내는 양이온의 대표예로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0191]

[0192] 기타 양이온성 발색단으로는, 예를 들어 하기 화학식으로 나타내는 양이온을 들 수 있다.



[0193]

[0194] 본 착색제는 공지의 방법에 의해 제조하는 것이 가능한데, 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-206415호 공보의 실시예와 마찬가지로의 방법에 의해 제조할 수 있다. 일본 특허 공개 제2003-206415호 공보의 실시예와 같이 염 교환 반응에 의해 본 착색제를 제조하는 경우, 상기 화학식 (1a-1)로 나타내는 음이온의 염이 필요해지는데, 상기 염으로는, 시판품을 사용해도 되고, 공지의 방법, 예를 들어 일본 특허 공개 제2011-133844호 공보의 실시예 1에 기재된 방법을 참고로 해서 합성한 것을 사용해도 된다. 이와 같이 하여 얻어진 본 착색제는 시클로헥사논 등의 케톤을 비롯한 다양한 유기 용매에 가용이며, 우수한 내열성을 갖는다.

[0195] 본 착색제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0196] 본 착색제는, 예를 들어 X^+ 가 트리아릴메탄계 발색단일 경우, 유기 용매에 용해시키면 청색 내지 적색을 띠므로, 상기 착색제를 단독으로, 또는 다른 착색제와 적절하게 혼합해서 사용함으로써, 예를 들어 청색 화소, 적색 화소, 흑색의 착색층을 형성하기 위한 착색 조성물에 적용할 수 있다.

[0197] 본 발명의 착색 조성물은, 착색제로서, 본 착색제와 함께, 추가로 다른 착색제를 함유할 수 있다. 다른 착색제로는 특별히 한정되는 것이 아니고, 용도에 따라서 색채나 재질을 적절하게 선택할 수 있다.

[0198] 다른 착색제로는, 본 착색제 이외의 안료, 본 착색제 이외의 염료 및 천연 색소 중 어느 것이든 사용할 수 있는데, 휘도 및 색순도가 높은 화소를 얻는다는 의미에서는, 유기 안료, 유기 염료가 바람직하다.

[0199] 유기 안료로는, 예를 들어 컬러 인덱스(C.I.; The Society of Dyers and Colourists사 발행)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물, 즉 하기와 같은 컬러 인덱스(C.I.)명이 붙여져 있는 것을 들 수 있다.

[0200] C.I. 피그먼트 옐로우 12, C.I. 피그먼트 옐로우 13, C.I. 피그먼트 옐로우 14, C.I. 피그먼트 옐로우 17,

C.I. 피그먼트 옐로우 20, C.I. 피그먼트 옐로우 24, C.I. 피그먼트 옐로우 31, C.I. 피그먼트 옐로우 55, C.I. 피그먼트 옐로우 61, C.I. 피그먼트 옐로우 61:1, C.I. 피그먼트 옐로우 62, C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 93, C.I. 피그먼트 옐로우 100, C.I. 피그먼트 옐로우 104, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 110, C.I. 피그먼트 옐로우 133, C.I. 피그먼트 옐로우 138, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 150, C.I. 피그먼트 옐로우 153, C.I. 피그먼트 옐로우 154, C.I. 피그먼트 옐로우 155, C.I. 피그먼트 옐로우 166, C.I. 피그먼트 옐로우 168, C.I. 피그먼트 옐로우 169, C.I. 피그먼트 옐로우 180, C.I. 피그먼트 옐로우 183, C.I. 피그먼트 옐로우 191, C.I. 피그먼트 옐로우 191:1, C.I. 피그먼트 옐로우 206, C.I. 피그먼트 옐로우 209, C.I. 피그먼트 옐로우 209:1, C.I. 피그먼트 옐로우 211, C.I. 피그먼트 옐로우 212;

[0201] C.I. 피그먼트 오렌지 5, C.I. 피그먼트 오렌지 13, C.I. 피그먼트 오렌지 14, C.I. 피그먼트 오렌지 24, C.I. 피그먼트 오렌지 34, C.I. 피그먼트 오렌지 36, C.I. 피그먼트 오렌지 38, C.I. 피그먼트 오렌지 40, C.I. 피그먼트 오렌지 43, C.I. 피그먼트 오렌지 46, C.I. 피그먼트 오렌지 49, C.I. 피그먼트 오렌지 61, C.I. 피그먼트 오렌지 64, C.I. 피그먼트 오렌지 68, C.I. 피그먼트 오렌지 70, C.I. 피그먼트 오렌지 71, C.I. 피그먼트 오렌지 72, C.I. 피그먼트 오렌지 73, C.I. 피그먼트 오렌지 74;

[0202] C.I. 피그먼트 레드 1, C.I. 피그먼트 레드 2, C.I. 피그먼트 레드 5, C.I. 피그먼트 레드 17, C.I. 피그먼트 레드 31, C.I. 피그먼트 레드 32, C.I. 피그먼트 레드 41, C.I. 피그먼트 레드 48:1, C.I. 피그먼트 레드 48:2, C.I. 피그먼트 레드 48:3, C.I. 피그먼트 레드 48:4, C.I. 피그먼트 레드 48:5, C.I. 피그먼트 레드 49, C.I. 피그먼트 레드 49:1, C.I. 피그먼트 레드 49:2, C.I. 피그먼트 레드 49:3, C.I. 피그먼트 레드 52:1, C.I. 피그먼트 레드 52:2, C.I. 피그먼트 레드 53:1, C.I. 피그먼트 레드 54, C.I. 피그먼트 레드 57:1, C.I. 피그먼트 레드 58, C.I. 피그먼트 레드 58:1, C.I. 피그먼트 레드 58:2, C.I. 피그먼트 레드 58:3, C.I. 피그먼트 레드 58:4, C.I. 피그먼트 레드 60:1, C.I. 피그먼트 레드 63, C.I. 피그먼트 레드 63:1, C.I. 피그먼트 레드 63:2, C.I. 피그먼트 레드 63:3, C.I. 피그먼트 레드 64:1, C.I. 피그먼트 레드 68, C.I. 피그먼트 레드 81, C.I. 피그먼트 레드 81:1, C.I. 피그먼트 레드 122, C.I. 피그먼트 레드 123, C.I. 피그먼트 레드 144, C.I. 피그먼트 레드 149, C.I. 피그먼트 레드 166, C.I. 피그먼트 레드 168, C.I. 피그먼트 레드 170, C.I. 피그먼트 레드 171, C.I. 피그먼트 레드 175, C.I. 피그먼트 레드 176, C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 178, C.I. 피그먼트 레드 179, C.I. 피그먼트 레드 180, C.I. 피그먼트 레드 185, C.I. 피그먼트 레드 187, C.I. 피그먼트 레드 200, C.I. 피그먼트 레드 202, C.I. 피그먼트 레드 206, C.I. 피그먼트 레드 207, C.I. 피그먼트 레드 209, C.I. 피그먼트 레드 214, C.I. 피그먼트 레드 220, C.I. 피그먼트 레드 221, C.I. 피그먼트 레드 224, C.I. 피그먼트 레드 237, C.I. 피그먼트 레드 239, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 243, C.I. 피그먼트 레드 247, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 레드 255, C.I. 피그먼트 레드 262, C.I. 피그먼트 레드 264, C.I. 피그먼트 레드 272;

[0203] C.I. 피그먼트 바이올렛 1, C.I. 피그먼트 바이올렛 2, C.I. 피그먼트 바이올렛 3, C.I. 피그먼트 바이올렛 3:1, C.I. 피그먼트 바이올렛 3:3, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, C.I. 피그먼트 바이올렛 27, C.I. 피그먼트 바이올렛 29, C.I. 피그먼트 바이올렛 32, C.I. 피그먼트 바이올렛 36, C.I. 피그먼트 바이올렛 38, C.I. 피그먼트 바이올렛 39; C.I. 피그먼트 블루 1, C.I. 피그먼트 블루 2, C.I. 피그먼트 블루 3, C.I. 피그먼트 블루 9, C.I. 피그먼트 블루 10, C.I. 피그먼트 블루 14, C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4, C.I. 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 17:1, C.I. 피그먼트 블루 24, C.I. 피그먼트 블루 24:1, C.I. 피그먼트 블루 56, C.I. 피그먼트 블루 60, C.I. 피그먼트 블루 61, C.I. 피그먼트 블루 62, C.I. 피그먼트 블루 80; C.I. 피그먼트 그린 1, C.I. 피그먼트 그린 4, C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 그린 58; C.I. 피그먼트 브라운 23, C.I. 피그먼트 브라운 25; C.I. 피그먼트 블랙 1, C.I. 피그먼트 블랙 7.

[0204] 본 발명에서, 다른 착색제로서 안료를 사용할 경우, 안료를, 재결정법, 재침전법, 용제 세정법, 승화법, 진공 가열법 또는 이들의 조합에 의해 정제해서 사용할 수도 있다. 또한 안료는, 필요에 따라, 그의 입자 표면을 수지로 개질해서 사용해도 된다. 안료의 입자 표면을 개질하는 수지로는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2001-108817호 공보에 기재된 비히클 수지, 또는 시판의 각종 안료 분산용의 수지를 들 수 있다. 카본 블랙 표면의 수지 피복 방법으로는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)9-71733호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-95625호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-124969호 공보 등에 기재된 방법을 채용할 수 있다. 또한, 유기 안료는 소위 솔트 밀링 (salt milling)에 의해 1차 입자를 미세화시켜 사용하는 것이 바람직하다. 솔트 밀링의 방법으로는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)08-179111호 공보에 개시되어 있는 방법을 채용할 수 있다.

- [0205] 본 발명에서, 다른 착색제로서 안료를 사용할 경우, 공지의 분산제 및 분산 조제를 더 함유시킬 수도 있다. 공지의 분산제로는, 예를 들어 우레탄계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬에테르계 분산제, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르계 분산제, 폴리에틸렌글리콜디에스테르계 분산제, 소르비탄 지방산 에스테르계 분산제, 폴리에스테르계 분산제, 아크릴계 분산제 등을, 분산 조제로는 안료 유도체 등을 들 수 있다.
- [0206] 이와 같은 분산제는 상업적으로 입수할 수 있으며, 예를 들어 아크릴계 분산제로서, Disperbyk-2000, Disperbyk-2001, BYK-LPN6919, BYK-LPN21116, BYK-LPN21324(이상, 빅케미(BYK)사제) 등을, 우레탄계 분산제로서, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-165, Disperbyk-167, Disperbyk-170, Disperbyk-182(이상, 빅케미(BYK)사제), 솔스퍼스 76500(루브리졸(주)사제) 등을, 폴리에틸렌이민계 분산제로서, 솔스퍼스 24000(루브리졸(주)사제) 등을, 폴리에스테르계 분산제로서, 아지스퍼 PB821, 아지스퍼 PB822, 아지스퍼 PB880, 아지스퍼 PB881(이상, 아지노모토 파인 테크노 가부시키가이샤제) 등을 각각 들 수 있다.
- [0207] 또한, 상기 안료 유도체로는, 구체적으로 구리 프탈로시아닌, 디케토피롤로피롤, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체 등을 들 수 있다.
- [0208] 또한, 상기 염료로는, 각종 유용성 염료, 직접 염료, 산성 염료, 금속 착체 염료 등의 중에서 적절하게 선택할 수 있고, 예를 들어 하기와 같은 컬러 인덱스(C.I.)명이 붙여져 있는 것을 들 수 있다.
- [0209] C.I. 솔벤트 옐로우 4, C.I. 솔벤트 옐로우 14, C.I. 솔벤트 옐로우 15, C.I. 솔벤트 옐로우 24, C.I. 솔벤트 옐로우 82, C.I. 솔벤트 옐로우 88, C.I. 솔벤트 옐로우 94, C.I. 솔벤트 옐로우 98, C.I. 솔벤트 옐로우 162, C.I. 솔벤트 옐로우 179;
- [0210] C.I. 솔벤트 레드 45, C.I. 솔벤트 레드 49;
- [0211] C.I. 솔벤트 오렌지 2, C.I. 솔벤트 오렌지 7, C.I. 솔벤트 오렌지 11, C.I. 솔벤트 오렌지 15, C.I. 솔벤트 오렌지 26, C.I. 솔벤트 오렌지 56;
- [0212] C.I. 솔벤트 블루 35, C.I. 솔벤트 블루 37, C.I. 솔벤트 블루 59, C.I. 솔벤트 블루 67;
- [0213] C.I. 애시드 옐로우 17, C.I. 애시드 옐로우 29, C.I. 애시드 옐로우 40, C.I. 애시드 옐로우 76;
- [0214] C.I. 애시드 레드 91, C.I. 애시드 레드 92, C.I. 애시드 레드 97, C.I. 애시드 레드 114, C.I. 애시드 레드 138, C.I. 애시드 레드 151;
- [0215] C.I. 애시드 오렌지 51, C.I. 애시드 오렌지 63; C.I. 애시드 블루 80, C.I. 애시드 블루 83, C.I. 애시드 블루 90;
- [0216] C.I. 애시드 그린 9, C.I. 애시드 그린 16, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 애시드 그린 27.
- [0217] 본 발명에서 다른 착색제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0218] 본 발명에서는, X^+ 가 메틴계 발색단일 경우, 본 착색제와 녹색의 다른 착색제를 병용해서 녹색 화소 형성용의 착색 조성물로 하거나, 본 착색제와 적색의 다른 착색제를 병용해서 적색 화소 형성용의 착색 조성물로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 다른 착색제로서의 녹색의 착색제로는, 녹색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 그린 58로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 특히 C.I. 피그먼트 그린 58이 바람직하다. 또한, 다른 착색제로서의 적색의 착색제로는, 적색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 레드 264로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0219] 또한, X^+ 가 아조계 발색단, 퀴논이민계 발색단일 경우, 본 착색제와 청색의 다른 착색제 또는 보라색의 다른 착색제를 병용해서 청색 화소 형성용의 착색 조성물로 하거나, 본 착색제와 적색의 다른 착색제를 병용해서 적색 화소 형성용의 착색 조성물로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 다른 착색제로서의 청색의 착색제로는, 청색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 블루 15:6이 바람직하다. 또한, 다른 착색제로서의 보라색의 착색제로는, 보라색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23이 바람직하다.
- [0220] 또한, X^+ 가 디아릴메탄계 발색단일 경우, 본 착색제와 녹색의 다른 착색제를 병용해서 녹색 화소 형성용의 착색 조성물로 하거나, 본 착색제와 적색의 다른 착색제를 병용해서 적색 화소 형성용의 착색 조성물로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 다른 착색제로서의 녹색의 착색제로는, 녹색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 그

린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 그린 58로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 특히 C.I. 피그먼트 그린 58이 바람직하다. 다른 착색제로서의 적색의 착색제로는, 적색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 레드 264로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

- [0221] 또한, X^+ 가 안트라퀴논계 발색단, 크산텐계 발색단일 경우, 본 착색제와 청색의 다른 착색제 또는 보라색의 다른 착색제를 병용해서 청색 화소 형성용의 착색 조성물로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 다른 착색제로서의 청색의 착색제로는, 청색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 블루 15:6이 바람직하다. 또한, 다른 착색제로서의 보라색의 착색제로는, 보라색의 유기 안료가 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23이 바람직하다.
- [0222] 본 단락에서의 본 착색제의 함유 비율은, 요구되는 색도 특성에 따라 다르지만, 통상, 전체 착색제 중 10 내지 99질량%이며, 보다 바람직하게는 30 내지 95질량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 90질량%이다.
- [0223] (A) 착색제의 함유 비율은, 휘도가 높고 색순도가 우수한 화소, 또는 차광성이 우수한 블랙 매트릭스를 형성하는 점에서, 통상 착색 조성물의 고형분 중에 5 내지 70질량%, 바람직하게는 5 내지 60질량%이다. 여기에서 말하는 고형분이란, 후술하는 용매 이외의 성분이다.
- [0224] - (B) 결합제 수지 -
- [0225] 본 발명에서의 (B) 결합제 수지로는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 카르복실기, 페놀성 수산기 등의 산성 관능기를 갖는 수지인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 카르복실기를 갖는 중합체(이하, "카르복실기 함유 중합체"라고도 함)가 바람직하고, 예를 들어 1개 이상의 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체(이하, "불포화 단량체 (b1)"이라고도 함)와 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체(이하, "불포화 단량체 (b2)"라고도 함)의 공중합체를 들 수 있다.
- [0226] 상기 불포화 단량체 (b1)로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 말레산, 무수말레산, 숙신산 모노 [2-(메트)아크릴로일옥시에틸], ω -카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트, p-비닐벤조산 등을 들 수 있다.
- [0227] 이들 불포화 단량체 (b1)은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0228] 또한, 상기 불포화 단량체 (b2)로는, 예를 들어
- [0229] N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드와 같은 N-위치 치환 말레이미드; 스티렌, α -메틸스티렌, p-히드록시스티렌, p-히드록시- α -메틸스티렌, p-비닐벤질글리시딜에테르, 아세나프틸렌과 같은 방향족 비닐 화합물;
- [0230] 메틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글루콜(중합도 2 내지 10)메틸에테르(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글루콜(중합도 2 내지 10)메틸에테르(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(중합도 2 내지 10)모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(중합도 2 내지 10)모노(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 4-히드록시페닐(메트)아크릴레이트, 파라퀴놀페놀의 에틸렌옥사이드 변성 (메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 3- [(메트)아크릴로일옥시메틸] 옥세탄, 3- [(메트)아크릴로일옥시메틸] -3-에틸 옥세탄과 같은 (메트)아크릴산에스테르;
- [0231] 시클로헥실비닐에테르, 이소보르닐비닐에테르, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일비닐에테르, 펜타시클로펜타데카닐비닐에테르, 3-(비닐옥시메틸)-3-에틸옥세탄과 같은 비닐에테르;
- [0232] 폴리스티렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메트)아크릴레이트, 폴리실록산과 같은 중합체 분자쇄의 말단에 모노(메트)아크릴로일기를 갖는 매크로 모노머 등을 들 수 있다.
- [0233] 이들 불포화 단량체 (b2)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0234] 불포화 단량체 (b1)과 불포화 단량체 (b2)의 공중합체에서, 상기 공중합체 중의 불포화 단량체 (b1)의 공중합 비율은, 바람직하게는 5 내지 50질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40질량%이다. 이러한 범위로 불포화 단량체 (b1)을 공중합시킴으로써, 알칼리 현상성 및 보존 안정성이 우수한 착색 조성물을 얻을 수 있다.
- [0235] 불포화 단량체 (b1)과 불포화 단량체 (b2)의 공중합체의 구체예로는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)7-140654호

공보, 일본 특허 공개 (평)8-259876호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-31308호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-300922호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-174224호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-258415호 공보, 일본 특허 공개 제2000-56118호 공보, 일본 특허 공개 제2004-101728 공보 등에 개시되어 있는 공중합체를 들 수 있다.

[0236] 또한, 본 발명에서는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)5-19467호 공보, 일본 특허 공개 (평)6-230212호 공보, 일본 특허 공개 (평)7-207211호 공보, 일본 특허 공개 (평)09-325494호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-140144호 공보, 일본 특허 공개 제2008-181095호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 측쇄에 (메트)아크릴로일기 등의 중합성 불포화 결합을 갖는 카르복실기 함유 중합체를, 결합제 수지로서 사용할 수도 있다.

[0237] 본 발명에서의 결합제 수지는, 겔 투과 크로마토그래피(이하, GPC로 약칭함)(용출 용매: 테트라히드로푸란)로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이, 통상 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 50,000 이다. Mw가 지나치게 작으면, 얻어지는 피막의 잔막을 등이 저하되거나, 패턴 형상, 내열성 등이 손상되거나, 또한 전기 특성이 악화할 우려가 있고, 한편 지나치게 크면, 해상도가 저하되거나, 패턴 형상이 손상되거나, 또한 슬릿 노즐 방식에 의한 도포시에 건조 이물질이 발생하기 쉬워질 우려가 있다.

[0238] 또한, 본 발명에서의 결합제 수지의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는, 바람직하게는 1.0 내지 5.0, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.0이다. 또한, 여기에서 말하는 Mn은 GPC (용출 용매: 테트라히드로푸란)로 측정된 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량을 말한다.

[0239] 본 발명에서의 결합제 수지는, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있는데, 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-222717호 공보, 일본 특허 공개 제2006-259680호 공보, 국제 공개 제07/029871호 공보 등에 개시되어 있는 방법에 의해, 그 구조나 Mw, Mw/Mn를 제어할 수도 있다.

[0240] 본 발명에서 결합제 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0241] 본 발명에서, 결합제 수지의 함유량은 (A) 착색제 100질량부에 대하여 통상 10 내지 1,000질량부, 바람직하게는 20 내지 500질량부다. 결합제 수지의 함유량이 지나치게 적으면, 예를 들어 알칼리 현상성이 저하되거나, 얻어지는 착색 조성물의 보존 안정성이 저하될 우려가 있고, 한편 지나치게 많으면, 상대적으로 착색제 농도가 저하되기 때문에, 박막으로서 목적하는 색 농도를 달성하는 것이 곤란해질 우려가 있다.

[0242] - (C) 가교제 -

[0243] 본 발명에서 (C) 가교제란, 2개 이상의 중합 가능한 기를 갖는 화합물을 말한다. 중합 가능한 기로는, 예를 들어 에틸렌성 불포화기, 옥시라닐기, 옥세타닐기, N-알콕시메틸아미노기 등을 들 수 있다. 본 발명에서, (C) 가교제로는, 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물, 또는 2개 이상의 N-알콕시메틸아미노기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0244] 상기 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물의 구체예로는, 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 알킬렌옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 다관능 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어지는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 산무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0245] 여기서, 상기 지방족 폴리히드록시 화합물로는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜과 같은 2가의 지방족 폴리히드록시 화합물; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물을 들 수 있다. 상기 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 다관능 이소시아네이트로는, 예를 들어 톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등을 들 수 있다. 산무수물로는, 예를 들어 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 글루타르산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산과 같은 2염기산의 무수물, 무수 피로멜리트산, 비페닐테트라카르복실산 2무수물, 벤조페논테트라카르복실산 2무수물과 같은 4염기산 2무수물을 들 수 있다.

[0246] 또한, 상기 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)11-44955호 공보의 단락 [0015] 내지 [0018] 에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다. 상기 알킬렌옥사이드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트로는, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물 및 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택

되는 적어도 1종에 의해 변성된 디(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산의 에틸렌옥사이드 부가물 및 이소시아누르산의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 에틸렌옥사이드 부가물 및 트리메틸올프로판의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 에틸렌옥사이드 부가물 및 펜타에리트리톨의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 에틸렌옥사이드 부가물 및 펜타에리트리톨의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨의 에틸렌옥사이드 부가물 및 디펜타에리트리톨의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨의 에틸렌옥사이드 부가물 및 디펜타에리트리톨의 프로필렌옥사이드 부가물에서 선택되는 적어도 1종에 의해 변성된 헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0247] 또한, 상기 2개 이상의 N-알콕시메틸아미노기를 갖는 화합물로는, 예를 들어 멜라민 구조, 벤조구아나민 구조, 우레아 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 멜라민 구조, 벤조구아나민 구조란, 1 이상의 트리아진환 또는 페닐 치환 트리아진환을 기본 골격으로서 갖는 화학 구조를 말하며, 멜라민, 벤조구아나민 또는 그들의 축합물도 포함하는 개념이다. 2개 이상의 N-알콕시메틸아미노기를 갖는 화합물의 구체예로는, N,N,N',N',N",N"-헥사(알콕시메틸)멜라민, N,N,N',N'-테트라(알콕시메틸)벤조구아나민, N,N,N',N'-테트라(알콕시메틸)글리콜우릴 등을 들 수 있다.

[0248] 이들 가교제 중, 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트, 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트, N,N,N',N',N",N"-헥사(알콕시메틸)멜라민, N,N,N',N'-테트라(알콕시메틸)벤조구아나민이 바람직하다. 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 중에서는, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트가, 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 중에서는, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트와 무수 숙신산을 반응시켜서 얻어지는 화합물, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 무수 숙신산을 반응시켜서 얻어지는 화합물이, 착색층의 강도가 높고, 착색층의 표면 평활성이 우수하며, 미노광부의 기관상 및 차광층 상에 바탕 오염, 막 잔류 등을 발생시키기 어려운 점에서 특히 바람직하다.

[0249] 본 발명에서, (C) 가교제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0250] 본 발명에서의 (C) 가교제의 함유량은 (A) 착색제 100질량부에 대하여 10 내지 1,000질량부가 바람직하고, 특히 20 내지 500질량부가 바람직하다. 이 경우, 가교제의 함유량이 지나치게 적으면, 충분한 경화성을 얻지 못할 우려가 있다. 한편, 가교제의 함유량이 지나치게 많으면, 본 발명의 착색 조성물에 알칼리 현상성을 부여했을 경우에, 알칼리 현상성이 저하되고, 미노광부의 기관상 또는 차광층 상에 바탕 오염, 막 잔류 등이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0251] - 광중합 개시제 -

[0252] 본 발명의 착색 조성물에는 광중합 개시제를 함유시킬 수 있다. 이에 의해, 착색 조성물에 감방사선성을 부여할 수 있다. 본 발명에 사용하는 광중합 개시제는 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등의 방사선의 노광에 의해, (C) 가교제의 중합을 개시할 수 있는 활성 종을 발생하는 화합물이다.

[0253] 이와 같은 광중합 개시제로는, 예를 들어 티오크산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 0-아실옥심계 화합물, 오늄염계 화합물, 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, α-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 디아조계 화합물, 이미드술포네이트계 화합물, 오늄염계 화합물 등을 들 수 있다.

[0254] 본 발명에서, 광중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 광중합 개시제로는, 티오크산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 0-아실옥심계 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0255] 본 발명에서의 바람직한 광중합 개시제 중, 티오크산톤계 화합물의 구체예로는, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0256] 또한, 상기 아세토페논계 화합물의 구체예로는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-(4-메틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)부

탄-1-온 등을 들 수 있다.

[0257] 또한, 상기 비이미다졸계 화합물의 구체예로는, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다.

[0258] 또한, 광중합 개시제로서 비이미다졸계 화합물을 사용할 경우, 수소 공여체를 병용하는 것이 감도를 개량할 수 있는 점에서 바람직하다. 여기에서 말하는 "수소 공여체"란, 노광에 의해 비이미다졸계 화합물로부터 발생한다 라디칼에 대하여, 수소 원자를 공여할 수 있는 화합물을 의미한다. 수소 공여체로는, 예를 들어 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸 등의 메르캅탄계 수소 공여체; 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 아민계 수소 공여체를 들 수 있다. 본 발명에서, 수소 공여체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있는데, 1종 이상의 메르캅탄계 수소 공여체와 1종 이상의 아민계 수소 공여체를 조합해서 사용하는 것이, 감도를 더 개량할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0259] 또한, 상기 트리아진계 화합물의 구체예로는, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(푸란-2-일)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-n-부톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로메틸기를 갖는 트리아진계 화합물을 들 수 있다.

[0260] 또한, 0-아실옥심계 화합물의 구체예로는, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라히드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다. 0-아실옥심계 화합물의 시판품으로는, NCI-831, NCI-930(이상, 가부시키가이샤 아데카(ADEKA)사제) 등을 사용할 수도 있다.

[0261] 본 발명에서, 아세토페논계 화합물 등의 비이미다졸계 화합물 이외의 광중합 개시제를 사용할 경우에는, 증감제를 병용할 수도 있다. 이러한 증감제로는, 예를 들어 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일)쿠마린, 4-(디에틸아미노)칼콘 등을 들 수 있다.

[0262] 본 발명에서, 광중합 개시제의 함유량은, (C) 가교제 100질량부에 대하여 0.01 내지 120질량부가 바람직하고, 특히 1 내지 100질량부가 바람직하다. 이 경우, 광중합 개시제의 함유량이 지나치게 적으면, 노광에 의한 경화가 불충분해질 우려가 있고, 한편 지나치게 많으면, 형성된 착색층이 현상시에 기관으로부터 탈락하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0263] - 용매 -

[0264] 본 발명의 착색 조성물은 상기 (A) 내지 (C) 성분, 및 임의적으로 가해지는 다른 성분을 함유하는 것인데, 통상 용매를 배합해서 액상 조성물로서 제조된다. 상기 용매로는, 착색 조성물을 구성하는 (A) 내지 (C) 성분이나 다른 성분을 분산 또는 용해시키고, 또한 이들의 성분과 반응하지 않고, 적당한 휘발성을 갖는 것인 한, 적절하게 선택해서 사용할 수 있다.

[0265] 이와 같은 용매로는, 예를 들어

[0266] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류;

[0267] 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산 알킬에스테르류;

- [0268] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올, t-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 시클로헥산올 등의 (시클로)알킬 알코올류;
- [0269] 디아세톤 알코올 등의 케토알코올류;
- [0270] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0271] 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 다른 에테르류;
- [0272] 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류;
- [0273] 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트 등의 디아세테이트류;
- [0274] 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트 등의 알콕시카르복실산에스테르류;
- [0275] 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부탄산에틸 등의 다른 에스테르류;
- [0276] 툴루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;
- [0277] N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 또는 락탐류 등을 들 수 있다.
- [0278] 이들 용매 중, 용해성, 안료 분산성, 도포성 등의 관점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 락트산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산에틸 등이 바람직하다.
- [0279] 본 발명에서, 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0280] 용매의 함유량은 특별히 한정되는 것이 아니지만, 착색 조성물의 용매를 제외한 각 성분의 합계 농도가, 5 내지 50질량%가 되는 양이 바람직하고, 10 내지 40질량%가 되는 양이 보다 바람직하다. 이러한 형태로 함으로써, 분산성, 안정성이 양호한 착색제 분산액, 및 도포성이 양호한 착색 조성물을 얻을 수 있다.
- [0281] - 첨가제 -
- [0282] 본 발명의 착색 조성물은, 필요에 따라서 다양한 첨가제를 함유할 수도 있다.
- [0283] 첨가제로는, 예를 들어 유리, 알루미늄 등의 충전제; 폴리비닐알코올, 폴리(플루오로알킬아크릴레이트)류 등의 고분자 화합물; 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 등의 계면 활성제; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-글리시디프로필트리메톡시실란, 3-글리시디프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 밀착 촉진제; 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸페놀 등의 산화 방지제; 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논류 등의 자외선 흡수제; 폴리아크릴산나트륨 등의 응집 방지제; 말론산, 아디프산, 이타콘산, 시트라콘산, 푸마르산, 메사콘산, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 5-아미노-1-헵탄올, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 4-아미노-1,2-부탄디올 등의 잔사 개선제; 숙신산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등의 현상성 개선제; 일본 특허 공개

제2008-242078호 공보 등에 개시되어 있는 반응성 관능기를 갖는 실록산 올리고머 등을 들 수 있다.

[0284] 본 발명의 착색 조성물은 적당한 방법에 의해 제조할 수 있고, 본 착색제가 염료인 경우에는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2008-58642호 공보, 일본 특허 공개 제2010-132874호 공보 등에 개시되어 있는 방법에 의해 제조할 수 있다. 착색제로서 염료인 본 착색제와 안료 모두를 사용할 경우, 일본 특허 공개 제2010-132874호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 본 착색제 등을 포함하는 염료 용액을 제1 필터에 통과시킨 후, 제1 필터를 통과한 염료 용액을 별도 제조한 안료 분산액 등과 혼합하고, 얻어진 착색 조성물을 제2 필터에 통과시킴으로써 제조하는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 본 착색제 등을 포함하는 염료와, 상기 (B) 내지 (C) 성분, 및 필요에 따라서 사용하는 다른 성분을 용매에 용해시키고, 얻어진 용액을 제1 필터에 통과시킨 후, 제1 필터를 통과한 용액을 별도 제조한 안료 분산액과 혼합하고, 얻어진 착색 조성물을 제2 필터에 통과시킴으로써 제조하는 방법을 채용해도 된다. 또한, 본 착색제 등을 포함하는 염료 용액을 제1 필터에 통과시킨 후, 제1 필터를 통과한 염료 용액과, 상기 (B) 내지 (C) 성분, 및 필요에 따라서 사용하는 다른 성분을 혼합·용해시켜, 얻어진 용액을 제2 필터에 통과시키고, 또한 제2 필터를 통과한 용액을 별도 제조한 안료 분산액과 혼합하여, 얻어진 착색 조성물을 제3 필터에 통과시킴으로써 제조하는 방법도 채용할 수 있다.

[0285] 컬러 필터 및 그의 제조 방법

[0286] 본 발명의 컬러 필터는 본 착색제를 함유하는 착색층을 구비하는 것이다.

[0287] 컬러 필터를 제조하는 방법으로는, 첫째로 다음의 방법을 들 수 있다. 우선, 기관의 표면 위에, 필요에 따라서 화소를 형성하는 부분을 구획하도록 차광층(블랙 매트릭스)을 형성한다. 계속해서, 이 기관 위에, 예를 들어 본 착색제를 함유하는 청색의 본 발명의 감방사선성 조성물의 액상 조성물을 도포한 뒤, 프리 베이킹을 행해서 용매를 증발시키고 도막을 형성한다. 계속해서, 이 도막에 포토마스크를 통해 노광한 뒤, 알칼리 현상액을 사용해서 현상하고, 도막의 미노광부를 용해 제거한다. 그 후, 포스트 베이킹함으로써, 청색의 화소 패턴이 소정의 배열로 배치된 화소 어레이를 형성한다.

[0288] 계속해서, 녹색 또는 적색의 각 감방사선성 착색 조성물을 사용하여, 상기와 마찬가지로 해서, 각 감방사선성 착색 조성물의 도포, 프리 베이킹, 노광, 현상 및 포스트 베이킹을 행하여, 녹색의 화소 어레이 및 적색의 화소 어레이를 동일 기관 위에 순차 형성한다. 이에 의해, 적색, 녹색 및 청색의 삼원색의 화소 어레이가 기관 위에 배치된 컬러 필터가 얻어진다. 단, 본 발명에서는, 각 색의 화소를 형성하는 순서는 상기의 것에 한정되지 않는다. 또한, 컬러 필터를 제조하는 제1 방법에서는, 상기 청색, 녹색, 적색의 화소 어레이 중 어느 하나 이상이 본 발명의 착색 조성물을 사용해서 형성된 착색층이면 된다.

[0289] 또한, 블랙 매트릭스는 스퍼터나 증착에 의해 성막한 크롬 등의 금속 박막을, 포토리소그래피법을 이용해서 원하는 패턴으로 함으로써 형성할 수 있는데, 흑색의 착색제가 분산된 감방사선성 착색 조성물을 사용하여, 상기 화소 형성의 경우와 마찬가지로 해서 형성할 수도 있다. 본 발명의 착색 조성물은 이러한 블랙 매트릭스의 형성에도 적절하게 사용할 수 있다.

[0290] 컬러 필터를 형성할 때 사용되는 기관으로는, 예를 들어 유리, 실리콘, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등을 들 수 있다.

[0291] 또한, 이들 기관에는, 필요에 따라 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적절한 전 처리를 실시해 둘 수도 있다.

[0292] 감방사선성 착색 조성물을 기관에 도포할 때에는, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법), 슬릿 다이 도포법, 바 도포법 등의 적당한 도포법을 채용할 수 있는데, 특히 스핀 코팅법, 슬릿 다이 도포법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0293] 프리 베이킹은 통상 감압 건조와 가열 건조를 조합해서 행해진다. 감압 건조는 통상 50 내지 200Pa에 도달할 때까지 행한다. 또한, 가열 건조의 조건은 통상 70 내지 110℃에서 1 내지 10분 정도다.

[0294] 도포 두께는, 건조 후의 막 두께로서 통상 0.6 내지 8 μ m, 바람직하게는 1.2 내지 5 μ m이다.

[0295] 화소 및/또는 블랙 매트릭스를 형성할 때 사용되는 방사선의 광원으로는, 예를 들어 크세논 램프, 할로겐 램프, 텅스텐 램프, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 중압 수은등, 저압 수은등 등의 램프 광원이나 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, XeCl 엑시머 레이저, 질소 레이저 등의 레이저 광원 등을 들 수 있다. 노광 광원으로서 자외선 LED를 사용할 수도 있다. 파장은, 190 내지 450nm의 범위에 있는 방사선이

바람직하다.

- [0296] 방사선의 노광량은 일반적으로는 10 내지 10,000J/m²가 바람직하다.
- [0297] 또한, 상기 알칼리 현상액으로는, 예를 들어 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 수용액이 바람직하다.
- [0298] 상기 알칼리 현상액에는, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면 활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 알칼리 현상 후에는 통상 수세한다.
- [0299] 현상 처리법으로는, 샤워 현상법, 스프레이 현상법, 딥(침지) 현상법, 퍼들(액고임) 현상법 등을 적용할 수 있다. 현상 조건은 상온에서 5 내지 300초가 바람직하다.
- [0300] 포스트 베이킹의 조건은 통상 120 내지 280℃에서 10 내지 60분 정도인데, 본 착색제의 내열성의 점에서, 포스트 베이킹의 온도는, 바람직하게는 240℃ 이하, 특히 바람직하게는 230℃ 이하이다.
- [0301] 이와 같이 하여 형성된 화소의 막 두께는 통상 0.5 내지 5 μ m, 바람직하게는 1 내지 3 μ m이다.
- [0302] 또한, 컬러 필터를 제조하는 제2 방법으로서, 일본 특허 공개 (평)7-318723호 공보, 일본 특허 공개 제2000-310706호 공보 등에 개시되어 있는, 잉크젯 방식에 의해 각 색의 화소를 얻는 방법을 채용할 수 있다. 이 방법에서는, 우선 기관의 표면 위에 차광 기능도 겸한 격벽을 형성한다. 계속해서, 형성된 격벽 내에, 예를 들어 본 착색제를 함유하는 청색의 본 발명의 열경화성 착색 조성물의 액상 조성물을 잉크젯 장치에 의해 토출시킨 뒤, 프리 베이킹을 행해서 용매를 증발시킨다. 계속해서, 이 도막을 필요에 따라서 노광한 뒤, 포스트 베이킹함으로써 경화시켜, 청색의 화소 패턴을 형성한다.
- [0303] 계속해서, 녹색 또는 적색의 각 열경화성 착색 조성물을 사용하여, 상기와 마찬가지로 해서, 녹색의 화소 패턴 및 적색의 화소 패턴을 동일 기관 위에 순차 형성한다. 이에 의해, 적색, 녹색 및 청색의 삼원색의 화소 패턴이 기관 위에 배치된 컬러 필터가 얻어진다. 단, 본 발명에서는, 각 색의 화소를 형성하는 순서는 상기의 것에 한정되지 않는다. 또한, 컬러 필터를 제조하는 제2 방법에서도, 상기 청색, 녹색, 적색의 화소 어레이 중 어느 하나 이상이 본 발명의 착색 조성물을 사용해서 형성된 착색층이면 된다.
- [0304] 또한, 상기 격벽은 차광 기능뿐만 아니라, 구획 내에 토출된 각 색의 착색 조성물이 혼색되지 않기 위한 기능도 하고 있기 때문에, 상기한 제1 방법에서 사용되는 블랙 매트릭스에 비해 막 두께가 두껍다. 따라서, 격벽은 통상 흑색 감방사선성 조성물을 사용해서 형성된다.
- [0305] 컬러 필터를 형성할 때에 사용되는 기관이나 방사선의 광원, 또한 프리 베이킹나 포스트 베이킹의 방법이나 조건은 상기한 제1 방법과 마찬가지로 한다. 이와 같이 하여 잉크젯 방식에 의해 형성된 화소의 막 두께는, 격벽의 높이와 동일한 정도다.
- [0306] 이와 같이 하여 얻어진 화소 패턴 위에, 필요에 따라서 보호막을 형성한 후, 투명 도전막을 스퍼터링에 의해 형성한다. 투명 도전막을 형성한 후, 스페이서를 더 형성해서 컬러 필터로 할 수도 있다. 스페이서는 통상 감방사선성 조성물을 사용해서 형성되지만, 차광성을 갖는 스페이서(블랙 스페이서)로 할 수도 있다. 이 경우, 흑색의 착색제가 분산된 감방사선성 착색 조성물이 사용되는데, 본 발명의 착색 조성물은, 이러한 블랙 스페이서의 형성에도 적절하게 사용할 수 있다.
- [0307] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 컬러 필터는 휘도 및 색순도가 매우 높기 때문에, 컬러 액정 표시 소자, 컬러 촬상관 소자, 컬러 센서, 유기 EL 표시 소자, 전자 페이퍼 등에 매우 유용하다.
- [0308] 표시 소자
- [0309] 본 발명의 표시 소자는 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 것이다. 표시 소자로는, 컬러 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자, 전자 페이퍼 등을 들 수 있다.
- [0310] 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자는 투과형이나 반사형이어도 되고, 적절한 구조를 취할 수 있다. 예를 들어, 컬러 필터를 박막 트랜지스터(TFT)가 배치된 구동용 기관과는 다른 기관 위에 형성하여, 구동용 기관과 컬러 필터를 형성한 기관이 액정층을 통해 대향한 구조를 취할 수 있고, 박막 트랜지스터(TFT)가 배치된 구동용 기관의 표면 위에 컬러 필터를 형성한 기관과, ITO(주석을 도핑한 산화인듐) 전극을 형성한 기관이, 액정층을 통해 대향한 구조를 취할 수도 있다. 후자의 구조는 개구율을 각별히 향상시킬 수 있어, 밝고 고

정세의 액정 표시 소자를 얻을 수 있다는 이점을 갖는다.

[0311] 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자는, 냉음극 형광관(CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp) 외에, 백색 LED를 광원으로 하는 백라이트 유닛을 구비할 수 있다. 백색 LED로는, 예를 들어 적색 LED와 녹색 LED와 청색 LED를 조합해서 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 적색 LED와 녹색 형광체를 조합해서 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 적색 발광 형광체와 녹색 발광 형광체를 조합해서 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 YAG계 형광체의 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 오렌지색 발광 형광체와 녹색 발광 형광체를 조합해서 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 자외선 LED와 적색 발광 형광체와 녹색 발광 형광체와 청색 발광 형광체를 조합해서 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED 등을 들 수 있다.

[0312] 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 컬러 액정 표시 소자에는, TN(Twisted Nematic)형, STN(Super Twisted Nematic)형, IPS(In-Planes Switching)형, VA(Vertical Alignment)형, OCB(Optically Compensated Birefringence)형 등의 적당한 액정 모드를 적용할 수 있다.

[0313] 또한, 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 유기 EL 표시 소자는 적당한 구조를 채용하는 것이 가능하며, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)11-307242호 공보에 개시되어 있는 구조를 들 수 있다.

[0314] 또한, 본 발명의 컬러 필터를 구비하는 전자 페이퍼는 적당한 구조를 채용하는 것이 가능하며, 예를 들어 일본 특허 공개 제2007-41169호 공보에 개시되어 있는 구조를 들 수 있다.

[0315] [실시예]

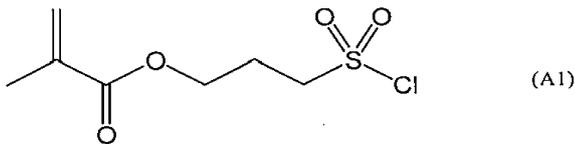
[0316] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0317] <본 착색제의 합성 및 평가>

[0318] 1. 본 착색제의 합성

[0319] 합성예 1

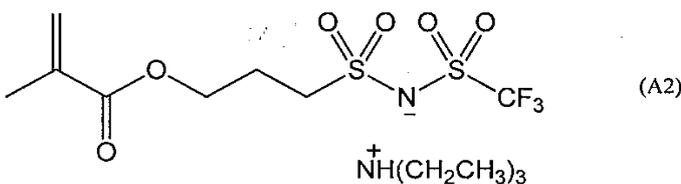
[0320] 염화티오닐(12mmol)을 DMF 10mL에 용해시키고, 0℃에서 냉각한 후, 메타크릴산 3-술포프로필칼륨(10mmol)을 분할 첨가했다. 5시간 반응 후, 반응액을 농축하고, 이것에 아세톤을 가해서 생성한 염을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 농축해서 하기 화학식 (A1)로 나타내는 화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 중간체 1이라고 한다.



[0321]

[0322] 합성예 2

[0323] 도료가세이고교(주)제 트리플루오로메탄술포나미드(20.1mmol)를 염화메틸렌 30mL 중에 용해시키고, 내부 온도를 5℃ 이하로 냉각했다. 내부 온도가 10℃를 넘지 않도록 와코순야쿠고교(주)제 트리에틸아민(50.4mmol)을 적하하고, 적하 종료 후 10℃ 이하에서 중간체 1(20.1mmol)을 첨가했다. 5℃ 이하에서 1시간 교반한 후, 실온하에서 5시간 더 교반하고, 상기 반응액에 물 100mL를 가해 추출했다. 분액한 유기층을 수세하고, 황산마그네슘으로 탈수하고, 유기층을 증발기로 감압 농축해서, 하기 화학식 (A2)로 나타내는 화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 중간체 2라고 한다.

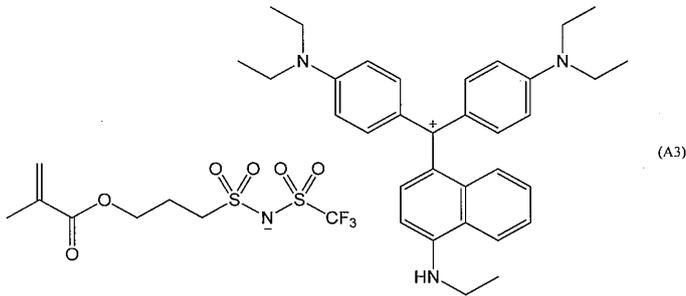


[0324]

[0325] 합성예 3

[0326] 3구 플라스크에 C.I. 베이직 블루 7(2.70mmol), 물 300mL를 투입하고, 교반하면서 80℃로 가열하고, 용해될 때까지 교반했다. 그 후, 중간체 2(5.40mmol)가 물 10mL에 용해된 용액을 가하고, 동일 온도에서 1시간 가열했다. 반응 용액을 실온까지 방냉한 후, -15℃에서 12시간 방치했다. 그 후, 실온까지 복귀시키고, 디캔테이션에 의해 상청액을 제거했다. 잔사에 얼음물 100mL를 부어 세정을 행했다. 동일 조작을 3회 반복했다. 얻어진 고체를 60℃에서 감압 건조하여, 검푸른 고체 450mg을 얻었다.

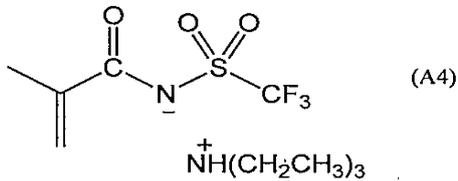
[0327] ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 얻어진 화합물이 하기 화학식 (A3)으로 나타내는 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-1)이라고 한다.



[0328]

[0329] 합성예 4

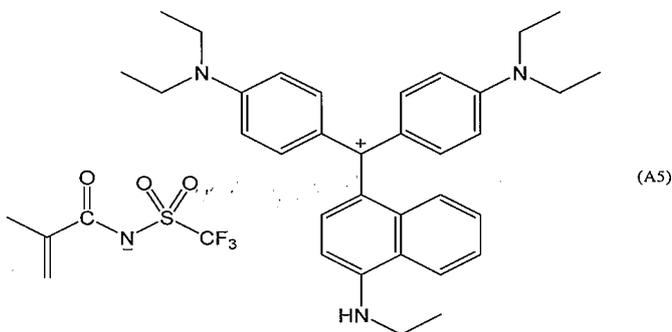
[0330] 합성예 2에서, 중간체 1 대신에 메타크릴산클로라이드를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서, 하기 화학식 (A4)로 나타내는 화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 중간체 3이라고 한다.



[0331]

[0332] 합성예 5

[0333] 합성예 3에서, 중간체 2 대신에 중간체 3을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 얻어진 화합물이 하기 화학식 (A5)로 나타내는 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-2)라고 한다.



[0334]

[0335] 합성예 6

[0336] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 메틴계 염기성 염료인 C.I. 베이직 바이올렛 16을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-3)이라고 한다.

[0337] 합성예 7

[0338] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 메틴계 염기성 염료인 C.I. 베이직 레드 13을 사용한 것 외에는 마찬

가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-4)라고 한다.

[0339] 합성예 8

[0340] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 메틴계 염기성 염료인 C.I. 베이직 옐로우 21을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-5)라고 한다.

[0341] 합성예 9

[0342] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 아조계 염기성 염료인 C.I. 베이직 블루 41을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-6)이라고 한다.

[0343] 합성예 10

[0344] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 아조계 염기성 염료인 C.I. 베이직 옐로우 25를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-7)이라고 한다.

[0345] 합성예 11

[0346] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 아조계 염기성 염료인 C.I. 베이직 오렌지 24를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-8)이라고 한다.

[0347] 합성예 12

[0348] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 디아릴메탄계 염기성 염료인 C.I. 베이직 옐로우 2를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-9)라고 한다.

[0349] 합성예 13

[0350] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 퀴논이민계 염기성 염료인 C.I. 베이직 블루 3을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-10)이라고 한다.

[0351] 합성예 14

[0352] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 퀴논이민계 염기성 염료인 C.I. 베이직 레드 2를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-11)이라고 한다.

[0353] 합성예 15

[0354] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 안트라퀴논계 염기성 염료인 C.I. 베이직 블루 22를 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-12)라고 한다.

[0355] 합성예 16

[0356] 합성예 3에서, C.I. 베이직 블루 7 대신에 크산텐계 염기성 염료인 C.I. 베이직 바이올렛 11:1을 사용한 것 외에는 마찬가지로 해서 착색제를 합성했다. ¹H-NMR 스펙트럼(용제: 중수소화 클로로포름) 측정에 의해, 목적 화합물인 것을 확인했다. 얻어진 화합물을 염료 (A-13)이라고 한다.

[0357] 2. 본 착색제의 평가

- [0358] 상기 각 합성예에서 얻어진 염료 (A-1) 내지 (A-13)은 모두 시클로헥사논에 10질량% 이상 용해시켰다.
- [0359] 또한, 염료 (A-1) 내지 (A-13)의, 열 중량-시차 열 동시 측정 분석에 기초하는 5% 질량 감소 온도는 모두 250℃ 이상이였다. 한편, C.I. 베이직 블루 7, C.I. 베이직 바이올렛 16, C.I. 베이직 레드 13, C.I. 베이직 옐로우 21, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 옐로우 25, C.I. 베이직 오렌지 24, C.I. 베이직 옐로우 2, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 레드 2, C.I. 베이직 블루 22 및 C.I. 베이직 바이올렛 11:1의, 열 중량-시차 열 동시 측정 분석에 기초하는 5% 질량 감소 온도는 모두 200℃ 미만이었다. 또한, 열 중량-시차 열 동시 측정 분석에 기초하는 5% 질량 감소 온도가 높을수록, 착색제의 내열성이 높다고 할 수 있다.
- [0360] <안료 분산액의 제조>
- [0361] 제조예 1
- [0362] 착색제로서 C.I. 피그먼트 바이올렛 23을 15질량부, 분산제로서 BYK-LPN21116(빅케미(BYK)사제) 12.5질량부(고형분 농도 40질량%), 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 72.5질량부를 사용하여, 비즈 밀에 의해 처리해서, 안료 분산액 (a-1)을 제조했다.
- [0363] <염료 용액의 제조>
- [0364] 제조예 2
- [0365] 염료 (A-1) 15중량부와 시클로헥사논 85중량부를 혼합하여, 염료 용액 (A-1)을 제조했다.
- [0366] 제조예 3
- [0367] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 염료 (A-2)를 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-2)를 제조했다.
- [0368] 제조예 4
- [0369] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 C.I. 베이직 블루 7을 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-3)을 제조했다.
- [0370] 제조예 5
- [0371] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 염료 (A-4)를 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-4)를 제조했다.
- [0372] 제조예 6
- [0373] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 염료 (A-6)을 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-5)를 제조했다.
- [0374] 제조예 7
- [0375] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 염료 (A-11)을 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-6)을 제조했다.
- [0376] 제조예 8
- [0377] 제조예 2에서, 염료 (A-1) 대신에 염료 (A-13)을 사용한 것 외에는, 제조예 2와 마찬가지로 하여 염료 용액 (A-7)을 제조했다.
- [0378] <결합제 수지의 합성>
- [0379] 냉각관과 교반기를 구비한 플라스크에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100질량부를 투입하고 질소 치환했다. 80℃로 가열하고, 동일 온도에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100질량부, 메타크릴산 20질량부, 스티렌 10질량부, 벤질메타크릴레이트 5질량부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 15질량부, 2-에틸헥실메타크릴레이트 23질량부, N-페닐말레이미드 12질량부, 숙신산모노(2-아크릴로일옥시에틸) 15질량부 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 6질량부의 혼합 용액을 1시간에 걸쳐서 적하하고, 이 온도를 유지해서 2시간 중합했다. 그 후, 반응 용액의 온도를 100℃로 승온시켜서 1시간 더 중합시킴으로써, 결합제 수지 용액(고형분 농도 33질량%)을 얻었다. 얻어진 결합제 수지는 Mw가 12,200, Mn이 6,500이었다. 이 결합제 수지를 "결합제 수지 (B1)"이라고 한다.

[0380] <전압 유지율의 평가>

[0381] 실시예 1

[0382] 염료 용액 (A-1) 7.2질량부, 결합제 수지로서 결합제 수지 (B1) 용액 9.9질량부, 가교제로서 도아고세이 가부시 키가이샤제 M-402(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물) 15.4질량부, 광중합 개시제로서 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온(치바·스페셜티·케미칼사제, 상품명 IRGACURE 369) 1.8질량부, NCI-930(아데카사제) 0.1중량부, 불소계 계면 활성제로서 메가페이스 F-554(DIC 가부시키가이샤제) 0.2질량부 및 용매로서 락트산에틸을 혼합하여, 고형분 농도 20질량%의 착색 조성물 (CR1)을 제조했다.

[0383] 표면에 나트륨 이온의 용출을 방지하는 SiO₂막이 형성되고, 또한 ITO(인듐-산화주석 합금) 전극을 소정 형상으로 증착한 soda 유리 기판 위에, 얻어진 착색 조성물 (CR1)을 스핀 코팅한 후, 100℃의 핫플레이트에서 1분간 프리 베이킹을 행하여, 막 두께 2.0μm의 피막을 형성했다. 계속해서, 포토마스크를 개재하지 않고, 피막에 700J/m²의 노광량으로 노광했다. 그 후, 이 기판을 23℃의 0.04질량%의 수산화칼륨 수용액을 포함하는 현상액에 1분간 침지하고, 현상한 후, 초순수로 세정해서 풍건하고, 또한 230℃에서 30분간 포스트 베이킹을 행하여 피막을 경화시켜, 영구 경화막을 형성했다. 계속해서, 이 화소를 형성한 기판과 ITO 전극을 소정 형상으로 증착한 한 기판을, 1.8mm의 유리 비드를 혼합한 시일제로 접합한 후, 머크제 액정(MLC6608)을 주입하여 액정 셀을 제작했다. 계속해서, 액정 셀을 60℃의 항온층에 넣어, 액정 셀의 전압 유지율을 액정 전압 유지율 측정 시스템(VHR-1A형, 도요 테크니카사제)에 의해 측정했다. 이때의 인가 전압은 5.5V의 방형파, 측정 주파수는 60Hz로 했다. 여기서 전압 유지율이란, (16.7밀리초 후의 액정 셀 전위차/0밀리초에서 인가한 전압)에 의해 구해지는 값이다. 액정 셀의 전압 유지율이 90% 이하이면, 액정 셀은 16.7밀리초의 시간, 인가 전압을 소정 수준으로 유지할 수 없어, 충분히 액정을 배향시킬 수 없음을 의미하며, 잔상 등의 "소부"를 일으킬 우려가 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0384] 실시예 2 내지 6 및 비교예 1

[0385] 실시예 1에서, 염료 용액의 종류를 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 착색 조성물 (CR2) 내지 (CR7)을 제조했다.

[0386] 계속해서, 실시예 1과 마찬가지로 해서 액정 셀을 제작하여, 전압 유지율을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	착색 조성물	염료 용액	전압 유지율 [%]
		종류	
실시예 1	CR1	A-1	92
실시예 2	CR2	A-2	93
실시예 3	CR3	A-4	94
실시예 4	CR4	A-5	93
실시예 5	CR5	A-6	95
실시예 6	CR6	A-7	92
비교예 1	CR7	A-3	58

[0387]

[0388] <색도 특성 및 콘트라스트의 평가>

[0389] 실시예 7

[0390] 안료 분산액 (a-1) 13.5질량부, 염료 용액 (A-1) 7.2질량부, 결합제 수지로서 결합제 수지 (B1) 용액 9.9질량부, 가교제로서 도아고세이 가부시키가이샤제 M-402(디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트와 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물) 15.4질량부, 광중합 개시제로서 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온(치바·스페셜티·케미칼사제, 상품명 IRGACURE 369) 1.8질량부, NCI-930(아데카사제) 0.1중량부, 불소계 계면 활성제로서 메가페이스 F-554(DIC 가부시키가이샤제) 0.2질량부 및 용매로서 락트산에틸을 혼합하여,

고형분 농도 20질량%의 착색 조성물 (CR8)을 제조했다.

[0391] 착색 조성물 (CR8)을, 유리 기관 위에 스핀 코터를 사용해서 도포한 후, 80℃의 핫플레이트에서 10분간 프리 베이킹을 행하여 도막을 형성했다. 스핀 코터의 회전수를 바꾸어서 마찬가지로의 조작에 의해, 막 두께가 상이한 3장의 도막을 형성했다.

[0392] 계속해서, 이들 기관을 실온으로 냉각한 뒤, 고압 수은 램프를 사용하여, 포토마스크를 개재하지 않고, 각 도막에 365nm, 405nm 및 436nm의 각 파장을 포함하는 방사선을 2,000J/m²의 노광량으로 노광했다. 그 후, 이들 기관에 대하여, 23℃의 0.04질량% 수산화칼륨 수용액을 포함하는 현상액을 현상압 1kgf/cm²(노즐 직경 1mm)로 토출시킴으로써, 90초간 샤워 현상을 행했다. 그 후, 이 기관을 초순수로 세정하고, 풍건한 후, 또한 230℃의 클린 오븐 내에서 30분간 포스트 베이킹을 행함으로써, 평가용 경화막을 형성했다.

[0393] 색도 특성의 평가

[0394] 얻어진 3장의 경화막에 대해서, 컬러 애널라이저(오즈카덴시(주)제 MCPD2000)를 사용하여, C 광원, 2도 시야로, CIE 표색계에서의 색도 좌표값(x,y) 및 자극값(Y)을 측정했다. 또한, 얻어진 경화막의 막 두께를, KLA-텐코르(Tencor)제 알파 스텝 IQ를 사용해서 측정했다. 측정 결과로부터, 색도 좌표값 y=0.080에서의 색도 좌표값 x, 자극값(Y) 및 막 두께를 구했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 자극값(Y)이 높을수록 휘도가 높고, 막 두께가 얇을수록 착색제의 착색력이 크다고 할 수 있다.

[0395] 콘트라스트의 평가

[0396] 경화막이 형성된 기관을 2장의 편향판 사이에 끼우고, 배면측에서 형광등(파장 범위 380 내지 780nm)으로 조사하면서 전면(前面)측의 편향판을 회전시켜, 휘도계 LS-100(미놀타(주)제)에 의해 투과되는 광 강도의 최대값과 최소값을 측정했다. 그리고, 각각의 경화막에 대해서, 최대값을 최소값으로 나눈 값을 콘트라스트비라고 했다. 측정 결과로부터, 색도 좌표값 y=0.080에서의 콘트라스트비를 구했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0397] 실시예 8, 비교예 2

[0398] 실시예 7에서, 안료 분산액 및 염료 용액의 종류 및 양을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경한 것 외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 착색 조성물 (CR9) 내지 (CR10)을 제조했다. 그리고, 얻어진 착색 조성물 (CR9) 내지 (CR10)에 대해서, 실시예 7과 마찬가지로 하여 평가를 행했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	착색 조성물	안료 분산액		염료 용액		x	y	Y	막두께 (μm)	콘트라스트
		종류	질량부	종류	질량부					
실시예 7	CR8	A-1	135	A-1	7.4	0.140	0.080	9.4	2.0	15000
실시예 8	CR9	A-1	135	A-2	7.3	0.140	0.080	9.4	2.0	14500
비교예 2	CR10	A-1	135	A-3	7.2	0.140	0.080	7.3	2.2	9500

[0399]