



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월11일  
(11) 등록번호 10-1072425  
(24) 등록일자 2011년10월05일

(51) Int. Cl.  
G02B 5/20 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2004-0044347  
(22) 출원일자 2004년06월16일  
심사청구일자 2009년06월10일  
(65) 공개번호 10-2004-0111011  
(43) 공개일자 2004년12월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2003-00176274 2003년06월20일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP09022653 A  
JP10300923 A  
KR1020040031227 A  
JP2003131379 A

(73) 특허권자  
토요잉크SC홀딩스주식회사  
일본국 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고  
(72) 발명자  
사사키히로시  
일본국 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도  
요 잉크 세이조 가부시끼가이샤내  
야마다가즈노리  
일본국 도쿄도 주오쿠 교바시 2쵸메 3반 13고 도  
요 잉크 세이조 가부시끼가이샤내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
정삼영

전체 청구항 수 : 총 7 항

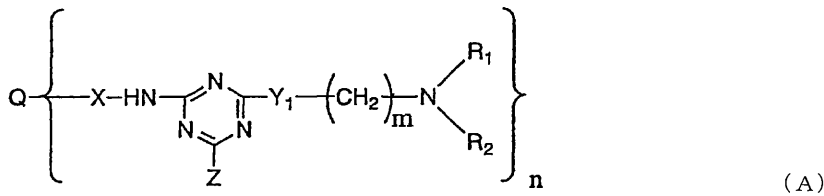
심사관 : 송병준

(54) 감광성 흑색 조성물, 그것을 사용한 블랙 매트릭스 기판 및 칼라 필터

(57) 요약

비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙, 트리아진 고리를 포함하는 염기성 치환기를 갖는 상기 일반식 (A)로 표시되는 색소 유도체, 및 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 흑색 조성물, 이 감광성 흑색 조성물로 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 블랙 매트릭스 기판, 및 이 블랙 매트릭스 기판상에 흑색 이외의 적어도 2색의 필터 세그먼트가 형성되어 있는 칼라 필터.

일반식 (A):



(식중, Q는 유기 색소 잔기)

(72) 발명자

**미나토고이치**

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판  
인사츠 가부시키키가이샤내

**이토이다케시**

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판  
인사츠 가부시키키가이샤내

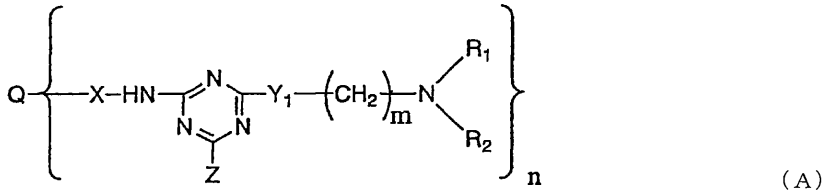
**다니미즈히로**

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판  
인사츠 가부시키키가이샤내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 비표면적이 50~200 m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙,
- (b) 일반식(A):



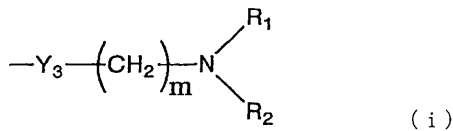
(여기에서, Q는, 유기 색소 잔기를 나타내고,

X는, 직접 결합, -CONH-Y<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>-을 나타내고,

Y<sub>2</sub>는, 치환기를 가져도 좋은 알킬렌기 또는 아릴기를 나타내고,

Y<sub>1</sub>은, -NH- 또는 -O-를 나타내고,

Z는, 수산기, 알콕시기, 또는 하기 일반식 (i):



로 표시되는 치환기를 나타내고, 단, n이 1인 경우에는 -NH-X-Q이어도 좋고,

Y<sub>3</sub>은, -NH- 또는 -O-를 나타내고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는, 각각 독립으로, 치환 또는 무치환의 알킬기를 나타내고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는, 서로 결합하여, 적어도 질소 원자를 포함하는 헤테로 고리를 형성해도 좋고,

m은 1에서 6까지의 정수를 나타내고,

n은 1에서 4까지의 정수를 표시한다.)

로 표시되는 색소 유도체, 및

- (c) 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 흑색 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 카본 블랙의 프탈산 디부틸의 흡수량이, 100g 당 120cc 이하인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 카본 블랙의 평균 1차 입자 직경이, 20~50nm인 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 카본 블랙이, 조성물의 전 고형분 중량을 기준으로 하여 20~70 중량%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 감광성 흑색 조성물.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 기재된 감광성 흑색 조성물로 형성되어 있는 블랙 매트릭스를 구비하는 블랙 매트릭스 기판.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서, 블랙 매트릭스의 건조 막 두께 1 $\mu$ m당의 광학 농도가 3.0 이상인 것을 특징으로 하는 블랙 매트릭스 기판.

**청구항 9**

제 7 항에 기재된 블랙 매트릭스 기판상에, 흑색 이외의 적어도 2색의 필터 세그먼트가 형성되어 있는 칼라 필터.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

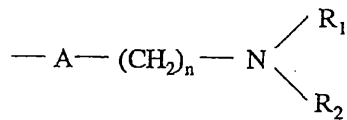
**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0001] 본 발명은, 액정의 표시장치 또는 고체 촬상 소자 등과 조합시켜 사용되는 칼라 필터의 블랙 매트릭스의 제조에 사용되는 감광성 흑색 조성물, 그것을 사용한 블랙 매트릭스 기판 및 칼라 필터에 관한 것이다.
- [0002] 칼라 필터의 적색, 녹색, 청색의 필터 세그먼트 사이의 간극 부분에는, 콘트라스트 향상을 목적으로 하여, 차광성을 갖는 블랙 매트릭스라 불리는 격자상의 흑색 패턴을 형성하는 것이 일반적이다.
- [0003] 종래, 블랙 매트릭스는, 크롬, 니켈 등의 금속의 박막으로 형성되어 있는데, 표시 품위 및 비용의 점에서, 흑색 착색제(카본 블랙 등의 흑색 안료 또는 여러 종류의 안료를 혼합하여 흑색으로 한 착색제)를 분산시킨 감광성 흑색 조성물을 사용하여 블랙 매트릭스를 형성하려고 하는 시도가 이루어지고 있다. 감광성 흑색 조성물을 사용하여 형성되는 블랙 매트릭스는, 표면의 빛 반사율이 낮고, 제조 공정의 단축화가 가능하고, 대형의 칼라 필터의 생산이 가능한 것으로, 크롬 등의 금속재료를 사용하여 형성되는 블랙 매트릭스 보다 우수한 점이 많다.
- [0004] 그러나, 감광성 흑색 조성물을 사용하여 포토리소그래피법으로 블랙 매트릭스를 형성하고자 할 경우, 고 차광성을 얻기 위해 다량의 카본 블랙 등의 흑색 착색제를 조성물중에 배합할 필요가 있는데, 흑색 착색제의 함유량이 높아지는 만큼, 흑색 착색제를 균일하게 분산시키는 것이 곤란하게 되고, 감광성 흑색 조성물의 시간 경과에 따른 점도 증가라고 하는 분산 안정성의 저하가 생기는 문제가 있었다. 또, 차광성이 높아짐에 따라 감도가 현저하게 저하되고, 활성 에너지선의 조사를 행해도 경화 도막을 얻기가 어렵고, 충분히 경화한 도막을 얻기 위해서는, 보다 많은 노광량이 필요하게 되어, 생산성의 저하나 블랙 매트릭스 형상의 열화를 초래한다고 하는 문제가 있었다.
- [0005] 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 블랙 매트릭스를 포함하는 칼라 필터 형성용 조성물에, 하기 일반식(B)로 표시되는 색소 유도체를 배합하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특개평 3-153780호 공보 참조.).

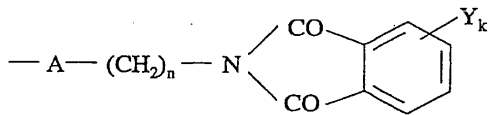
[0006] 일반식(B):



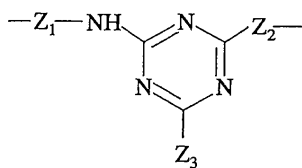
[0007]  
 [0008] 여기에서, Q는, 유기 색소 잔기를 나타내고,  
 [0009] X<sub>1</sub>은, 수소 원자, 카르복실기 또는 술폰산기를 나타내고,  
 [0010] X<sub>2</sub>는, 식



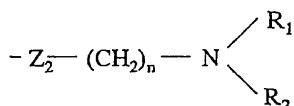
[0011]  
 [0012] 또는



[0013] 으로 표시되는 치환기를 나타내고,  
 [0014] i 및 j는, 각각 독립으로, 1~4의 정수를 나타내고,  
 [0015] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는, 각각 독립으로, 수소 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 아릴기 또는 복소환 잔기를 나타내고,  
 [0016] Y는 수소 원자, 할로젠 원자, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> 또는 -SO<sub>3</sub>H를 나타내고,  
 [0017] k는 1~4의 정수를 나타내고,  
 [0018] n은 1~4의 정수를 나타내고,  
 [0019] A는, 일반식:

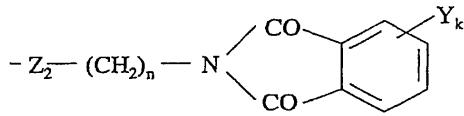


[0021] 로 표시되는 2개의 결합기를 나타내고,  
 [0022] Z<sub>1</sub>은, 직접 결합, -CONH-R<sub>3</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-R<sub>3</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub> NHC(=O)CH<sub>3</sub>-R<sub>3</sub>-를 나타내고,  
 [0023] Z<sub>2</sub>는 -NH- 또는 -O-를 나타내고,  
 [0024] Z<sub>3</sub>은 수산기, 알콕시기, 또는 하기 일반식:



[0025]  
 [0026] - 5 -

[0027] 또는



[0028]  
 [0029] 로 표시되는 치환기를 나타내고, 단, i가 1인 경우, Z<sub>3</sub>은, -NH-Z<sub>1</sub>-Q 이라도 좋다.

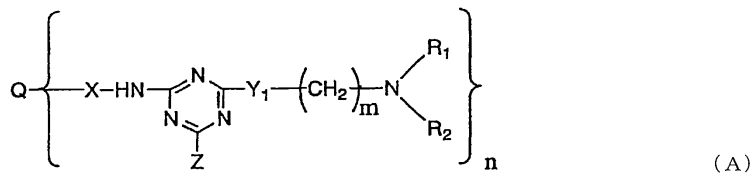
[0030] 일반식(B)로 표시되는 색소 유도체를 포함하는 감광성 흑색 조성물은, 내열성, 내약품성 등에 있어서 우수한 특성을 나타내지만, 분산 안정성, 감도, 블랙 매트릭스 형상, 기관에 대한 밀착성, 차광성에 대해서는 요구 성능을 충족시키는 것이 불가능하였다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0031] 그래서, 본 발명은, 내열성, 내약품성 등에 있어서 우수한 특성을 나타내고, 또한 분산 안정성, 감도, 블랙 매트릭스 형상, 기관에 대한 밀착성, 차광성에도 우수한 감광성 흑색 조성물, 그것을 사용한 블랙 매트릭스 기관 및 칼라 필터의 제공을 목적으로 한다.

[0032] 본 발명의 제 1의 측면에 의하면, 비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙, 하기 일반식(A)로 표시되는 색소 유도체, 및 에틸렌성 불포화 화합물을 함유하는 감광성 흑색 조성물이 제공된다.

[0033] 일반식(A):



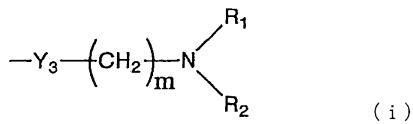
[0034]  
 [0035] 여기에서, Q는, 유기 색소 잔기를 나타내고,

[0036] X는, 직접 결합, -CONH-Y<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>- 를 나타내고,

[0037] Y<sub>2</sub>는, 치환기를 가져도 좋은 알킬렌기 또는 아릴기를 나타내고,

[0038] Y<sub>1</sub>은, -NH- 또는 -O- 을 나타내고,

[0039] Z는, 수산기, 알콕시기, 또는 일반식 (i):



[0040]  
 [0041] 로 표시되는 치환기를 나타내고, 단, n이 1인 경우에는 Z는, -NH-X-Q 이라도 좋고,

[0042] Y<sub>3</sub>은 -NH- 또는 -O- 를 나타내고,

[0043] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는, 각각 독립으로, 치환 또는 무치환의 알킬기를 나타내고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는, 서로 결합하여, 적어도 질소 원자를 포함하는 헤테로 고리를 형성해도 좋고,

[0044] m은 1에서 6까지의 정수를 나타내고,

[0045] n은 1에서 4까지의 정수를 나타낸다.

[0046] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 있어서, 카본 블랙의 프탈산 디부틸의 흡수량은 120cc/100g 이하인 것이 바람직하고, 카본 블랙의 평균 1차 입자 직경은 20~50nm인 것이 바람직하다.

[0047] 또, 본 발명의 제 2의 측면에 의하면, 본 발명의 감광성 흑색 조성물로 형성된 블랙 매트릭스를 구비하는 블랙 매트릭스 기판이 제공된다. 이 블랙 매트릭스의 건조 막 두께 1 $\mu$ m당의 광학 농도는 3.0 이상인 것이 바람직하다.

[0048] 또한, 본 발명의 제 3의 측면에 의하면, 본 발명의 블랙 매트릭스 기판상에, 흑색 이외의 적어도 2색의 필터 세그먼트가 형성되어 있는 칼라 필터가 제공된다.

**발명의 구성 및 작용**

[0049] 먼저, 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 대하여 설명한다.

[0050] 본 발명의 감광성 흑색 조성물은, 비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙, 상기 일반식 (A)로 표시되는 색소 유도체, 및 에틸렌성 불포화 화합물을 함유한다.

[0051] 본 발명의 감광성 흑색 조성물에 함유되는 카본 블랙은, 차광성을 갖는 흑색 안료이고, 시판의 카본 블랙로서는, 예를 들면, 미쓰비시 가가쿠(주)제 #260, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #45L, #47, #50, #52, MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA100S, MA230, DEGUSSA사제 Printex L, Printex P, Printex 30, Printex 35, Printex 40, Printex 45, Printex 55, Printex 60, Printex 300, Printex 350, Special Black 4, Special Black 350, Special Black 550 등을 들 수 있다. 카본 블랙은, 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0052] 카본 블랙로서는, 비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 것을 사용한다. 비표면적이 50m<sup>2</sup>/g 미만인 카본 블랙을 사용하는 경우에는, 블랙 매트릭스 형상의 열화를 일으키고, 200m<sup>2</sup>/g 보다 큰 카본 블랙을 사용하는 경우에는, 카본 블랙에 일반식(A)로 표시되는 색소 유도체가 과도하게 흡착해 버려, 여러가지 물성을 발현시키기 위해서는 다량의 일반식(A)로 표시되는 색소 유도체를 배합할 필요가 생기기 때문이다.

[0053] 또, 카본 블랙로서는, 감도의 점에서, 프탈산 디부틸(이하, 「DBP」라고 한다)의 흡수량이 120cc/100g 이하인 것이 바람직하고, 이 DBP 흡수량은 적으면 적을수록 보다 바람직하다. DBP 흡수량은, 흡수계를 사용함으로써 측정할 수 있다(일본 공업 규격 JIS K6217-4참조).

[0054] 더욱이, 카본 블랙의 평균 1차 입자 직경은, 20~50nm인 것이 바람직하다. 평균 1차 입자 직경이 20nm 미만인 카본 블랙은, 고농도로 분산시키는 것이 곤란하고, 시간 경과에 따른 안정성이 양호한 감광성 흑색 조성물을 얻기 어렵고, 50nm 보다 큰 카본 블랙을 사용하면, 블랙 매트릭스 형상의 열화를 초래하기 때문이다.

[0055] 감광성 흑색 조성물중의 카본 블랙의 함유량은, 조성물의 고형분을 기준으로 하여 20~70중량%인 것이 바람직하고, 30~60중량%인 것이 보다 바람직하다. 카본 블랙의 함유량이 20중량% 미만인 경우는 충분한 차광성을 얻을 수 없고, 70중량%보다 많은 경우는 분산 안정성을 얻기 어렵고, 감도의 저하를 초래하여, 블랙 매트릭스의 형성이 곤란해질 가능성이 있다.

[0056] 감광성 흑색 조성물에 함유되는 색소 유도체는, 상기 일반식(A)로 표시되는 것으로, 카본 블랙을 에틸렌성 불포화 화합물중에 분산시키는 작용을 한다.

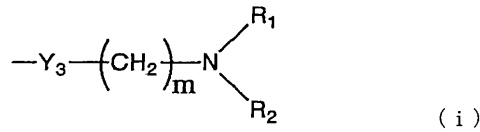
[0057] 일반식(A)에 있어서, Q는, 유기 색소 잔기를 나타낸다. 유기 색소 잔기 Q를 제공하는 유기 색소로서는, 예를 들면, 프탈로시아닌 골격을 갖는 프탈로시아닌계 색소, 퀴나크리돈 골격을 갖는 퀴나크리돈계 색소, 퀴나크리돈 퀴논 골격을 갖는 퀴나크리돈 퀴논계 색소, 이소인돌리논 골격을 갖는 이소인돌리논계 색소, 퀴노프탈론 골격을 갖는 퀴노프탈론계 색소, 디케토피롤로피롤 골격을 갖는 디케토피롤로피롤계 색소, 페릴렌 골격을 갖는 페릴렌계 색소, 페리논 골격을 갖는 페리논계, 인디고 골격을 갖는 인디고계 색소, 티오인디고 골격을 갖는 티오인디고 색소, 디옥사진 골격을 갖는 디옥사진계 색소, 안트라퀴논 골격을 갖는 안트라퀴논계 색소, 피란트론 골격을 갖는 피란트론계 색소, 안트라트론 골격을 갖는 안스안스론계 색소, 플라빈트론 골격을 갖는 플라빈트론계 색소, 인단트론 골격을 갖는 인단트론계 색소, 금속 착체계 등의 축합 다환계 유기 안료, 벤즈이미다졸론 골격을 갖는 벤즈이미다졸론계 색소, 불용성 아조계 색소, 축합 아조 색소계, 용성 아조계 색소 등을 들 수 있다. 이들 색소중, 프탈로시아닌계 색소, 안트라퀴논계 색소, 벤즈이미다졸론계 색소가 바람직하다.

[0058] 일반식 (A)에 있어서, X는, 직접 결합, -CONH-Y<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>NHCOCH<sub>2</sub>NH-Y<sub>2</sub>-를 나타내고, 여기에서, Y<sub>2</sub>는, 치환기를 가져도 좋은 알킬렌기 또는 아릴기를 나타낸다. Y<sub>2</sub>의 바람직한 예를 들면, 탄소수 1~6의 알킬기,

페닐기 등이다.

[0059] 일반식 (A)에 있어서, Y<sub>1</sub>은, -NH- 또는 -O-를 나타낸다.

[0060] 일반식 (A)에 있어서, Z는, 수산기, 알콕시기, 또는 일반식 (i):



[0061]

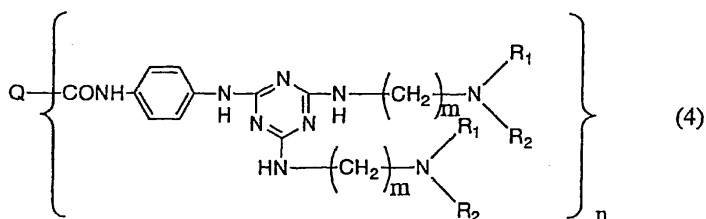
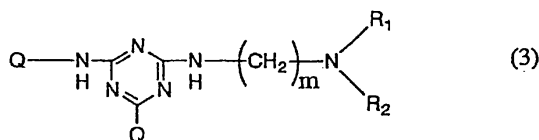
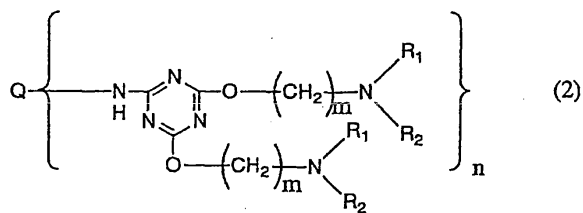
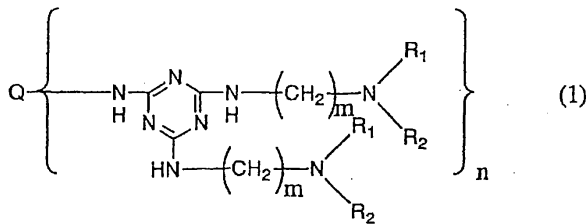
[0062] 로 표시되는 치환기를 나타낸다. 단, n이 1인 경우에는 Z는, -NH-X-Q이어도 좋다. 여기에서, Y<sub>3</sub>은, -NH- 또는 -O-를 나타낸다. Z에 의해 나타내는 알콕시기로서는, 탄소수 1~6의 알콕시기가 바람직하다.

[0063] 일반식 (A)에 있어서(일반식(i)에 있어서도 같다), R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는, 각각 독립으로, 치환 또는 무치환의 알킬기를 나타내고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는, 서로 결합하여, 적어도 질소 원자를 포함하는 헤테로 고리를 형성해도 좋다. R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub>에 의하여 표시되는 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 또 알킬기의 치환기로서는, 히드록실기, 탄소수 1~6의 알콕시기가 바람직하다. R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 결합하여 형성하는 헤테로 고리로서는, 이미다졸릴기, 이미드기, 피페리딘기, 피롤리디닐기가 바람직하다.

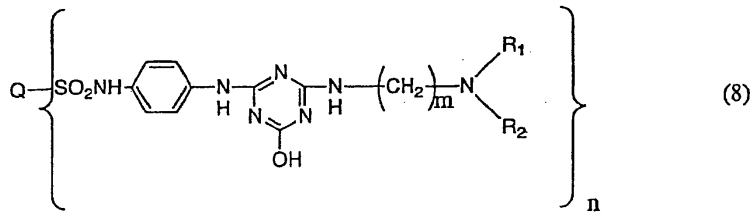
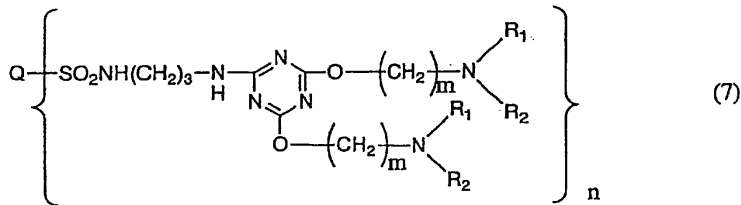
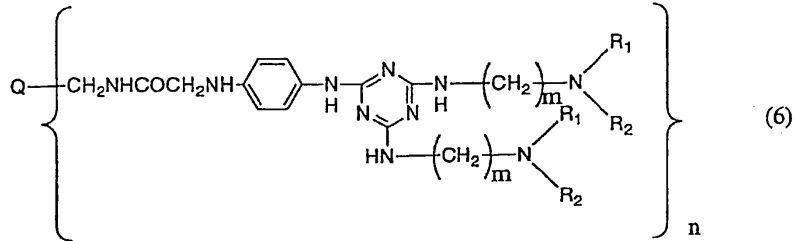
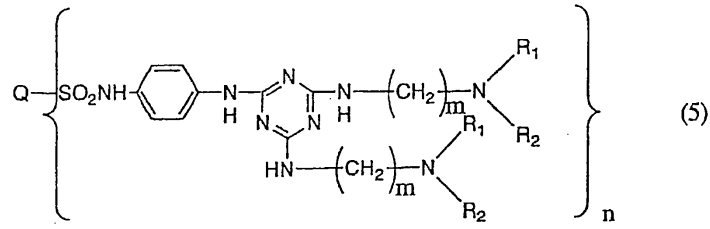
[0064] 일반식(A)에 있어서(일반식(i)에 있어서도 같다), m은 1에서 6까지의 정수를 나타낸다.

[0065] 일반식(A)에 있어서(일반식(i)에 있어서도 같다), n은 1에서 4까지의 정수를 나타낸다.

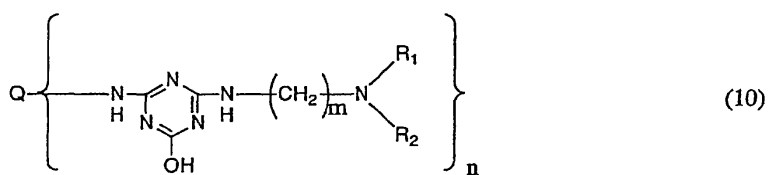
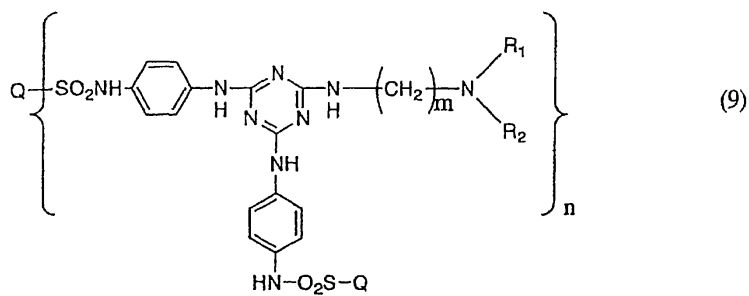
[0066] 일반식(A)로 표시되는 색소 유도체로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (1)~(10)로 표시되는 색소 유도체를 들 수 있다.



[0067]



[0068]



[0069]

[0070]

[0071]

일반식 (A)로 표시되는 색소 유도체는, 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

일반식(A)로 표시되는 색소 유도체의 함유량은, 카본 블랙 100중량부에 대하여 0.1~30중량부인 것이 바람직하고, 0.5~20중량부인 것이 보다 바람직하다. 색소 유도체의 함유량이 0.1중량부보다 적은 경우는, 카본

블랙을 분산하는 효과가 충분히 발휘되지 않고, 30중량부보다 많은 경우는, 카본 블랙의 분산이 불안정하게 되기 때문에 바람직하지 않다.

[0072] 감광성 흑색 조성물에 함유되는 에틸렌성 불포화 화합물은, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물로, 모노머, 올리고머, 감광성 수지를 사용할 수 있다. 모노머로서는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또, 올리고머로서는, 에폭시(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트, 에스테르(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 감광성 수지로서는, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 아크릴 수지 등에 공지의 방법으로 에틸렌성 불포화 이중 결합을 도입한 것을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이들 에틸렌성 불포화 화합물로서는, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 에틸렌성 불포화 화합물은, 조성물의 고형분의 중량의 5%~30%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0073] 감광성 흑색 조성물에는, 그 조성물을 자외선 조사에 의해 경화하여 블랙 매트릭스를 형성하는 경우에는, 광중합 개시제를 함유시킨다. 광중합 개시제로서는, 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-t-부틸-디클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1온, 1-히드록시 시클로헥실페닐케톤, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 등의 아세토페논계 광중합 개시제, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤질디메틸케탈 등의 벤조인계 광중합 개시제, 벤조페논, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산 메틸, 4-페닐 벤조페논, 히드록시 벤조페논, 아크릴화 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐설파이드 등의 벤조페논계 광중합 개시제, 티옥산톤, 2-클로르티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤계 광중합 개시제, 2,4,6-트리클로로-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-피페로닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-스티릴 s-트리아진, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(피페로닐)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진 등의 트리아진계 광중합 개시제, 카르바졸계 광중합 개시제, 이미다졸계 광중합 개시제 등을 들 수 있다. 상기 광중합 개시제는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다. 광중합 개시제는, 조성물의 고형분의 중량의 5%~25%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0074] 또, 감광성 흑색 조성물에는, 증감제를 함유시켜도 좋다. 증감제로서는, 예를 들면, α-아실옥시 에스테르, 아실 포스핀 옥시드, 메틸페닐글리옥실레이트, 벤질, 9,10-페난트렌퀴논, 캄파퀴논, 에틸안트라퀴논, 4,4'-디에틸 이소프탈로페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸 퍼옥시 카르보닐)벤조페논, 4,4'-디에틸 아미노 벤조페논 등을 들 수 있다. 상기 증감제는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다. 증감제는, 광중합 개시제의 중량의 3%~60%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 또한, 감광성 흑색 조성물에는, 그 조성물을 알칼리 현상형으로 하기 위해, 알칼리 가용성 수지를 함유시킬 수 있다. 또, 감광성 흑색 조성물에는, 내열성이나 밀착성의 부여 등의 목적에 따라서, 알칼리 가용성 수지와 함께, 알칼리 가용성을 갖지 않는 수지를 함유시키는 것도 가능하다.

[0076] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 공중합체나 스티렌-무수 말레산 공중합체, 카르복실기를 갖는 폴리에스테르 수지 등을 들 수 있다.

[0077] 알칼리 가용성 수지는, 도막의 내열성이나 내용제성, 내약품성의 부여 등 여러 가지 목적에 따라서 2종 이상의 수지를 조합시켜 사용하는 것도 가능하다.

[0078] 알칼리 가용성 수지의 함유량은, 감광성 흑색 조성물의 고형분을 기준으로 하여 3~70중량%인 것이 바람직하고, 5~60중량%인 것이 보다 바람직하다. 알칼리 가용성 수지의 함유량이 3중량% 미만에서는 알칼리 현상성이 낮아지고, 70 중량%를 넘으면 감광성 흑색 조성물의 경화성이나, 블랙 매트릭스의 형성에 사용하는 경우에는 차광성이 낮아진다.

[0079] 감광성 흑색 조성물에는, 카본 블랙을 충분히 분산시켜, 원하는 막 두께의 블랙 매트릭스를 형성하기 위해 용제를 함유시킬 수 있다. 용제로서는, 예를 들면 시클로헥사논, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 1-메톡시 2-프로필아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸벤젠, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 크실렌, 에

틸셀로솔브, 메틸-n 아밀케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, 이소부틸케톤, 석유계 용제 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용한다. 용제는, 감광성 흑색 조성물 전량의 60%~95%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

- [0080] 감광성 흑색 조성물에는, 도공성 향상, 감도의 향상, 밀착성의 향상 등을 목적으로 하여, 연쇄 이동제, 계면활성제, 실란 커플링제, 다른 첨가제 등을 첨가해도 좋다.
- [0081] 감광성 흑색 조성물은, 카본 블랙, 일반식 (A)으로 표시되는 색소 유도체, 에틸렌성 불포화 화합물, 및 필요에 따라서 광중합 개시제, 알칼리 가용성 수지, 용제, 그 밖의 첨가제를 혼합하고, 3 롤 밀, 2 롤 밀, 샌드 밀, 니더, 아트라이트 등의 각종 분산 장치를 사용하여 분산함으로써 제조할 수 있다.
- [0082] 감광성 흑색 조성물은, 원심 분리, 소결 필터, 멤브레인 필터 등의 수단으로, 5 $\mu$ m이상의 조대 입자, 바람직하게는 1 $\mu$ m이상의 조대 입자, 더욱 바람직하게는 0.5 $\mu$ m 이상의 조대 입자 및 혼입된 먼지의 제거를 행하는 것이 바람직하다.
- [0083] 다음으로, 블랙 매트릭스 기판에 대하여 설명한다.
- [0084] 블랙 매트릭스 기판은, 유리판 등의 투명 기판상에, 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅 등의 도포 방법에 의해 감광성 흑색 조성물을 도포한 후, 포토 마스크를 통해 조성물 도포면측에서 활성 에너지선을 조사하고, 용제 또는 알칼리 현상액에 담그거나 스프레이 등에 의해 현상액을 분무하여 미조사부, 즉 미경화부를 제거하고 현상을 행하여, 원하는 형상의 블랙 매트릭스를 형성함으로써 작성된다.
- [0085] 감광성 흑색 조성물의 막 두께는, 0.2~5 $\mu$ m(건조시)의 범위인 것이 바람직하고, 도공성과 차광성의 균형 잡기가 용이한 0.5~2 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 또, 블랙 매트릭스의 건조 막 두께 1 $\mu$ m당의 광학 농도는, 고 차광성의 관점에서, 3.0 이상인 것이 바람직하다. 광학 농도는, 높을수록 바람직하지만, 활성 에너지선이 자외선, 가시광인 경우에 경화 도막을 얻기 어렵게 되기 때문에, 대략 4.5 이하가 바람직하다.
- [0087] 알칼리 현상액으로서, 탄산나트륨, 수산화나트륨 등의 수용액이 사용되고, 디메틸 벤질아민, 트리에탄올아민 등의 유기 알칼리를 사용하는 것도 가능하다. 또, 현상액에는, 소포제나 계면활성제를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0088] 또한, 활성 에너지선에 의한 노광 감도를 높이기 위해, 감광성 흑색 조성물을 도포 건조 후, 수용성 또는 알칼리 가용성 수지, 예를 들면 폴리비닐 알코올이나 수용성 아크릴 수지 등을 도포 건조하여 산소에 의한 중합 저해를 방지하는 막을 형성한 후, 조성물 도포면측에서 활성 에너지선을 조사하는 것도 가능하다.
- [0089] 활성 에너지선으로서, 전자선, 자외선, 400~500nm의 가시광을 사용할 수 있다. 조성물 도포면측에서 조사하는 전자선의 선원에는, 열전자 방사 총, 전기장 방사 총 등을 사용할 수 있다. 또, 자외선 및 400~500nm의 가시광의 선원(광원)에는, 예를 들면, 고압수은 등, 초고압수은 등, 메탈할라이드 등, 갈륨 등, 크세논 등, 카본아크 등 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 점광원인 것, 휘도가 안정한 것으로, 초고압수은 램프, 크세논 수은 램프가 사용되는 경우가 많다. 조성물 도포면측에서 조사하는 활성 에너지선 양은, 5~1000mJ의 범위에서 적시 설정할 수 있지만, 공정상 관리하기 쉬운 20~300mJ의 범위인 것이 바람직하다.
- [0090] 마지막으로, 칼라 필터에 대하여 설명한다.
- [0091] 칼라 필터는, 상기 블랙 매트릭스 기판상에, 흑색 이외의 적어도 2 색의 필터 세그먼트가 형성되어 있는 것이다. 필터 세그먼트의 색은, 청색, 녹색, 적색, 시안, 옐로, 마젠타, 오렌지색, 자주색 등으로부터 2~6색 정도 선택된다. 같은 색계의 색으로, 농도가 다른 필터 세그먼트가 형성되어 있어도 좋다.
- [0092] 블랙 매트릭스 기판상의 필터 세그먼트의 형성법으로서, 그라비아 오프셋 인쇄법, 무수 오프셋 인쇄법, 실 크스크린 인쇄법, 용제 현상형 또는 알칼리 현상형 착색 레지스트를 사용하는 포토리소그래피법, 콜로이드 입자의 전기 영동에 의해 착색재를 투명 도전막의 상에 전착 형성하는 전착법, 전사 베이스 시트의 표면에 미리 형성한 필터 세그먼트 층을 블랙 매트릭스 기판상에 전사시키는 전사법 등을 들 수 있다.
- [0093] 인쇄법은, 인쇄와 건조를 반복하는 것만으로 패턴화할 수 있기 때문에, 칼라-필터의 제조법으로서, 저비용이고 양산성이 우수하다. 또한, 인쇄 기술의 발전에 의해 높은 치수 정밀도 및 평활도를 갖는 미세 패턴의 인쇄를 할 수가 있다. 인쇄법에 의해 칼라-필터를 제조하는 경우에는, 인쇄기상에서의 잉크의 유동성의 제어가 중요하고, 분산제나 체질 안료에 의한 잉크 점도의 조정을 행하는 것도 가능하다.

- [0094] 용제 현상형 또는 알칼리 현상형 착색 레지스트를 사용하는 포토리소그래피법은, 블랙 매트릭스 기판상에, 스펀 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅 등의 도포 방법에 의해 착색 레지스트를 도포하고, 뒤이어 포토 마스크를 통해 자외선 노광을 행하고, 미노광부를 용제 또는 알칼리 현상액으로 씻어내어 원하는 패턴을 형성한 후, 동일한 조작을 다른 색에 대해 반복하여 칼라-필터를 제조하는 방법이다. 이 제조법은, 상기 인쇄법보다 정밀도가 높은 칼라 필터를 제조할 수 있다.
- [0095] 착색 레지스트는, 본 발명에서의 감광성 흑색 조성물에 함유되는 카본 블랙 대용으로, 원하는 색의 착색제를 사용하여 조제할 수 있는 레지스트이지만, 일반식(A)로 표시되는 색소 유도체는 반드시 함유하지 않아도 좋다. 착색제로서는, 각종의 내성에 우수한 착색제가 사용되는데, 내광성, 내열성이나 내 용매성의 관점에서 안료를 사용하는 것이 바람직하고, 광 흡수능의 크기로부터 유기 안료를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 대표적인 안료의 구체적인 예를 칼라-인덱스(CI)넘버로 나타낸다.
- [0096] 옐로의 착색제로서는, 피그먼트 옐로 12, 13, 14, 20, 24, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 153, 154, 166, 173 등을 들 수 있다.
- [0097] 오렌지색의 착색제로서는, 피그먼트 오렌지 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65 등을 들 수 있다.
- [0098] 적색 및 마젠타의 착색제로서는, 피그먼트 레드 9, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 190, 192, 215, 216, 224, 254, 255 등을 들 수 있다.
- [0099] 자주색의 착색제로서는, 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 32, 33, 36, 37, 38 등을 들 수 있다.
- [0100] 청색 및 시안의 착색제로서는, 피그먼트 블루 15(15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 등), 21, 22, 60, 64 등을 들 수 있다.
- [0101] 녹색의 착색제로서는, 피그먼트 그린 7, 10, 36, 47 등을 들 수 있다.
- [0102] 이러한 착색제는, 원하는 색을 얻기 위해 2종 이상을 조합시켜 사용해도 좋다.
- [0103] 이하, 본 발명을 실시예에 근거하여 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예중, 「부」 및 「%」는, 「중량부」 및 「중량%」를 각각 나타낸다.
- [0104] <아크릴수지 용액의 조제>
- [0105] 반응 용기에 시클로헥사논 800부를 넣고, 용기에 질소 가스를 주입하면서 100℃로 가열하고, 동일 온도에서 메타크릴산 60.0부, 메타크릴산 부틸 65.0부, 메타크릴산메틸 65.0부, 스티렌 60.0부, 및 아조비스이소부티로니트릴 10.0부의 혼합물을 1시간 걸러서 적하하고, 100℃에서 3시간 더 반응시킨 후, 아조비스이소부티로니트릴 2.0부를 시클로헥사논 50부에 용해시킨 것을 첨가하고, 100℃에서 1시간 더 반응을 계속하여 수지 용액을 합성했다. 실온까지 냉각한 후, 수지 용액 약 2g를 샘플링하여 180℃에서 20분 가열 건조하여 불휘발분을 측정하고, 먼저 합성한 수지 용액에 불휘발분이 20%가 되도록 시클로헥사논을 첨가하여 아크릴 수지 용액을 조제했다. 또한, 아크릴 수지의 중량 평균분자량은 40000이었다.
- [0106] <카본 블랙 분산체의 조제>
- [0107] 하기의 실시예 및 비교예에 기재한 카본 블랙 및 색소 유도체를, 상기 아크릴 수지 용액 24부, 시클로헥사논 40부와 균일하게 혼합하고, 직경 1mm의 유리-비드를 사용하여 샌드 밀에서 5시간 분산함으로써 카본 블랙 분산체를 조제했다.
- [0108] 실시예 및 비교예에 사용한 카본 블랙의 물성 값을 표 1에 나타낸다.

표 1

카본 블랙	평균 1차 입자 직경	DBP 흡수량 (cc / 100g)	비표면적 (m <sup>2</sup> / g)
# 40	24 nm	110	115
# 260	40 nm	74	79
MA 77	23 nm	68	130
블랙 펄즈 800	17 nm	68	210
MONARCH 120	75 nm	71	25

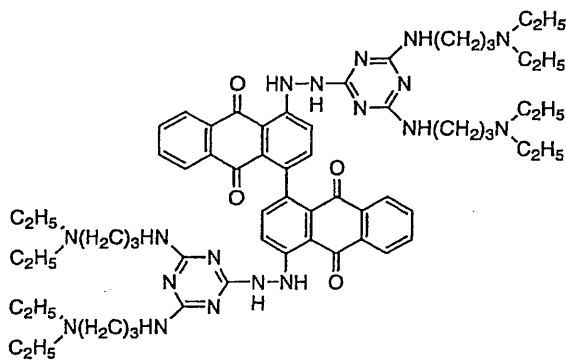
[0109]

[0110]

또, 하기 실시예 및 비교예에서 사용한 색소 유도체를 이하에 나타낸다.

[0111]

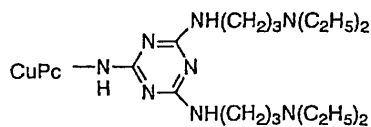
색소 유도체 ①



[0112]

[0113]

색소 유도체 ②



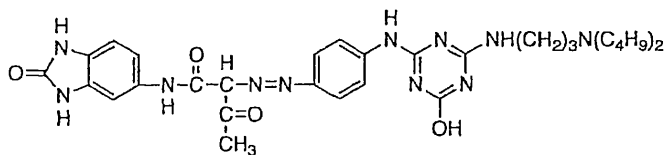
[0114]

[0115]

(CuPc: 구리 프탈로시아닌 잔기)

[0116]

색소 유도체 ③



[0117]

[0118]

실시예 1

[0119]

카본 블랙(미쓰비시 가가쿠사제 「#40」) 10.0부

[0120]

색소 유도체① 0.5부

[0121]

실시예 2

[0122]

카본 블랙(미쓰비시 가가쿠사제 「#260」) 8.0부

[0123]

색소 유도체② 0.3부

- [0124] **실시예 3**
- [0125] 카본 블랙(미쓰비시 가가쿠사제 「MA 77」) 12.0부
- [0126] 색소 유도체③ 1.0부
- [0127] **비교예 1**
- [0128] 카본 블랙(CABOT사제 「블랙 펄즈 800」) 8.0부
- [0129] 색소 유도체① 0.2부
- [0130] **비교예 2**
- [0131] 카본 블랙(CABOT사제 「MONARCH 120」) 10.0부
- [0132] 색소 유도체② 0.8부
- [0133] <카본 블랙 분산체의 시간 경과에 따른 안정성 평가>
- [0134] 카본 블랙 분산체의 분산 직후의 점도와 40℃에서 7일간 보존 후의 점도를 비교하여, 시간경과에 따른 안정성을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0135] <감광성 흑색 조성물의 조제>
- [0136] 카본 블랙 분산체 60부, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(신나카무라 가가쿠사제 「NK에스테르ATMPT」) 4.3부, 광중합 개시제(찌바가이기사제 「일가큐어 907」) 1.4부, 증감제(호토가야 가가쿠사제 「EAB-F」) 0.2부, 및 시클로헥사논 21.6부의 혼합물을 균일하게 교반 혼합한 후, 1 $\mu$ l의 필터로 여과하여 감광성 흑색 조성물을 조제했다. 얻어진 감광성 흑색 조성물에 대하여, 감도, 블랙 매트릭스 형상, 유리 밀착성, 광학 농도를 하기의 방법으로 평가했다. 결과를 표 2에 병기한다.
- [0137] [감도]
- [0138] 감광성 흑색 조성물을 스핀 코팅에 의해 10cm×10cm의 유리 기판에 도공한 후, 70℃에서 15분의 건조에 의해 건조 막 두께 1 $\mu$ m의 도막을 작성했다. 그 후, 초고압수는 램프를 사용하고, 포토 마스크를 통해 자외선을 100mJ/cm<sup>2</sup> 노광했다. 뒤이어, 탄산나트륨 수용액을 사용하여 미노광부를 스프레이 현상한 후, 이온 교환수로 세척하여 미노광부를 제거하고, 노광 부분의 현상 후의 막 두께를 측정했다. 결과를 표 2에 병기한다.
- [0139] [블랙 매트릭스 형상]
- [0140] 블랙 매트릭스 기판을 상기 방법으로 작성했다. 노광 부분에 형성된 블랙 매트릭스 형상의 직선성의 좋고 나쁨을 광학 현미경에 의해 관찰하고 평가를 행했다. 결과를 표 2에 병기한다.
- [0141] [유리 밀착성]
- [0142] 감광성 흑색 조성물을 상기 방법에 의해 유리 기판에 도공하고, 초고압수는 램프를 사용하고, 포토 마스크를 통해 자외선을 300mJ/cm<sup>2</sup> 노광했다. 뒤이어, 탄산나트륨 수용액을 사용하여 미노광부를 스프레이-현상한 후, 이온 교환수로 세척하여 미노광부를 제거하고, 230℃에서 1시간 가열했다. 뒤이어 JIS K5400에 준한 바둑판 눈 부착성 시험 방법에 의해 도막의 유리 밀착성을 평가하고, 바둑판 눈 100개 중의 박리 개수를 세었다. 결과를 표 2에 병기한다.
- [0143] [광학 농도]
- [0144] 감광성 흑색 조성물을 상기 방법에 의해 유리 기판에 도공한 후, 230℃에서 1시간 가열했다. 이와 같이 하여 얻어진 감광성 흑색 조성물 도공 기판의 광학 농도(OD)를, 맥베스 농도계(GRETAG D200-II)에 의해 측정하고, 막 두께 1.0 $\mu$ m에서의 광학 농도(OD)를 구했다. 결과를 표 2에 병기한다.

표 2

카본 블랙 분산체	카본 블랙 분산체의 시간 경과에 따른 안정성	감도	블랙 매트릭스 형상	유리 밀착성	광학농도
실시에 1	○	△	○	○	3.6 / μm
실시에 2	○	○	△	○	3.6 / μm
실시에 3	○	○	○	○	3.8 / μm
비교예 1	×	×	×	×	2.9 / μm
비교예 2	△	×	×	×	3.5 / μm

[0145]

[0146]

표 2에 있어서,

[0147]

시간경과에 따른 안정성: ○; 40℃에서 7일간 보존 후의 점도/제작 직후의 점도<1.3

[0148]

△; 1.3≤40℃에서 7일간 보존 후의 점도/제작 직후의 점도<1.8

[0149]

×: 40℃에서 7일간 보존 후의 점도/제작 직후의 점도≥1.8

[0150]

감도: ○; 막 두께≥0.95μm

[0151]

△; 0.90μm≤막 두께<0.95μm

[0152]

×; 막 두께<0.90μm

[0153]

블랙 매트릭스 형상: ○; 직선성 양호

[0154]

△; 부분적으로 직선성 양호

[0155]

×; 직선성 불량

[0156]

유리 밀착성: ○; 바둑판 눈의 박리 개수<3개

[0157]

△; 3개≤바둑판 눈의 박리 개수<10개

[0158]

×; 바둑판 눈의 박리 개수≥10개

[0159]

표 2에 나타난 바와 같이, 비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙을 사용하지 않는 경우에는, 카본 블랙 분산체의 시간 경과에 따른 안정성, 감도를 얻을 수 없고, 블랙 매트릭스의 형상 불량을 초래하고, 유리 밀착성을 얻을 수 없었다. 이것에 대하여, 비표면적이 50~200m<sup>2</sup>/g인 카본 블랙을 사용한 경우에는, 카본 블랙 분산체의 시간 경과에 따른 안정성이 양호하고, 감도에 우수하고, 블랙 매트릭스 형상, 유리 밀착성이 양호하였다.

**발명의 효과**

[0160]

이상 서술한 바와 같이, 본 발명에 의해, 고농도로, 안정하게 카본 블랙을 분산시킬 수 있다. 또, 본 발명의 감광성 흑색 조성물은, 시간 경과에 따른 안정성이 우수하고, 고감도화가 달성되고 있고, 본 발명의 감광성 흑색 조성물을 사용함으로써, 블랙 매트릭스 형상, 유리 밀착성, 광학 농도 모두 양호하고, 블랙 매트릭스를 구성할 때에 요구되는 성능을 구비하고 있는 블랙 매트릭스 기판을 얻을 수 있다.