(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03G 5/07 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년01월22일
(11) 등록번호 10-0671393
(24) 등록일자 2007년01월12일

(21) 출원번호 10-2000-0024542
(22) 출원일자 2000년05월09일
심사청구일자 2005년03월09일

(65) 공개번호 10-2000-0077187
(43) 공개일자 2000년12월26일

(30) 우선권주장 99-129241 1999년05월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오

(72) 발명자 아베,시게루
일본도꾜도쥬오꾸쓰끼지2쪼메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내

미야지,마사아끼
일본도꾜도쥬오꾸쓰끼지2쪼메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내

고야마,다까요시
일본도꾜도쥬오꾸쓰끼지2쪼메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내

와따나베,쯔요시
일본도꾜도쥬오꾸쓰끼지2쪼메11방24고제이에스알가부시끼가이샤내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사관 : 서상용

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 칼라 필터용 감방사선성 조성물

(57) 요약

본 발명은, (A) 착색제, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체 및 (D) 광중합 개시제의 각 성분을 함유하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물로서, (A) 성분이 녹색 유기 안료를 포함하고, (A) 성분의 테트라클로로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물 및 테트라클로로프탈이미드의 양을 분석하였을 때, 이들의 합계가 500 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물은 특히 칼라 촬상관 소자에 바람직하게 사용될 뿐만 아니라 칼라 액정 표시 장치, 칼라 센서 등에도 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(A) 착색제, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체 및 (D) 광중합 개시제의 각 성분을 함유하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물로서, (A) 성분이 녹색 유기 안료를 포함하고, (A) 성분의 테트라클로로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물 및 테트라클로로프탈이미드의 양을 분석하였을 때, 상기 테트라클로로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물 및 테트라클로로프탈이미드의 양의 합계가 500 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, (A) 성분 중의 녹색 유기 안료가 피그먼트 그린 7을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, (A) 착색제 중의 녹색 유기 안료가 (가) 재결정법, (나) 재침전법, (다) 용매 세정법, (라) 승화법 및 (마) 진공 가열법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 정제 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, (B) 알칼리 가용성 수지가

메타크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체,

메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체,

메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체,

메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체,

메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체,

메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체,

메타크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/스티렌/벤질메타크릴레이트/ N-페닐말레이미드 공중합체,

메타크릴산/M-5300/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/글리세롤모노메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, (D) 광중합 개시제가

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2' -비이미다졸,

2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-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,

2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸,

2,2'-비스(2,4,6-트리브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, (D) 광중합 개시제가 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 티아졸계 경화 촉진제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 칼라 촬상관 소자, 칼라 액정 표시 장치 등에 사용되는 칼라 필터의 제조에 사용되는 칼라 필터용 감방사선성 조성물에 관한 것이다.

칼라 촬상관 소자, 칼라 액정 표시 장치 등에 사용되는 칼라 필터는 감광성 수지의 도막에 포토마스크를 통해 방사선을 조사(이하, 「노광」이라고 한다.)하여 노광부를 경화시키고, 그 후 현상 처리로 도막의 미노광부를 제거하여 화소 패턴을 형성한 후, 염색하는 방법(염색법) 또는 감광성 수지에 착색제를 분산 또는 용해시킨 조성물을 사용하여 상기와 같이 도막 형성, 노광 및 현상 처리를 행하는 광석판술 등의 방법에 의해 제조되고 있으며, 이러한 칼라 필터의 착색제로는 적, 녹 및 청의 3원색 이외에, 특히 칼라 촬상관의 경우, 시안, 마젠타 및 황색의 보색의 조합도 사용되고 있다.

또한, 칼라 액정 표시 장치에는, 일반적으로 액정을 구동시키기 위하여 산화인듐 또는 산화주석 등으로 이루어지는 투명 전극이 칼라 필터상에, 예를 들면 증착 또는 스퍼터링에 의해 형성되고, 다시 그 위에 액정을 일정 방향으로 배향시키기 위한 배향막이 형성되어 있어, 고성능의 투명 전극 및 배향막을 얻기 위해서는 이러한 형성시에 일반적으로 200 ℃ 이상, 바람직하게는 250 ℃ 이상의 고온이 필요해진다.

그리고, 상기 방법에 의해 제조된 칼라 필터 중 염료를 사용한 칼라 필터는 방사선에 대한 투명성은 높지만 내열성이 불충분하기 때문에 투명 전극 및 배향막의 형성을 200 ℃ 미만의 온도에서 행해야 하기 때문에, 투명 전극 및 배향막의 성능을 충분히 확보할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 염료를 사용한 칼라 필터는 내광성도 떨어져 옥외에서의 사용에는 적합하지 않다는 결점이 있었다. 그래서 최근에는 내열성 또는 내광성 등의 관점에서 착색제로서는 염료 대신 안료, 특히 유기 안료를 사용하게 되었다.

그러나, 칼라 필터에 사용되는 유기 안료 등의 착색제에는 대부분의 경우 여러 가지 불순물이 혼재하고 있어, 화소 어레이에 포함되는 착색제 중의 불순물이 점차로 액정 중에 용출하거나 흘러나오게 되어 그 액정이 오염되기 때문에, 액정 표시

소자로서의 기능, 특히 표시 성능이 눌어붙음 현상 등에 의해 점차 손상되어 신뢰성의 면에서 문제가 되었다. 더구나, 이러한 불순물의 종류와 그의 영향에 대해서는 충분히 해명되어 있지 않으며, 칼라 필터에 높은 신뢰성을 확보하기 위한 평가 기준도 명확하지 않았다.

또한, 최근 칼라 촬상관 소자, 칼라 액정 표시 장치 등의 고품질화 및 용도의 확대를 반영하여, 칼라 필터에 사용되는 감방사선성 조성물에서는 현상성, 기판과의 밀착성, 패턴 형상, 성막 후의 기계적 강도 등의 특성도 중요해지고 있는데, 이러한 특성도 착색제 중의 불순물에 의해 영향을 받는 경우가 많은 것이 실상이다.

따라서, 칼라 필터에 사용되는 감방사선성 조성물에 대하여 착색제 중에 포함되는 불순물의 영향, 특히 눌어붙음 현상 등에 의한 표시 불량을 회피할 수 있으며, 기판과의 밀착성, 패턴 형상, 성막 후의 기계적 강도 등도 우수한 칼라 필터용 감방사선성 조성물의 개발이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이상과 같은 사정에 비추어 이루어진 것으로, 그 과제는 현상시의 화소 패턴에 누락 또는 박리가 발생하지 않으며, 표시 패널로 만들었을 때에 눌어붙음 현상 등의 표시 불량이 발생하지 않고, 또한 막형성 후의 기계적 강도가 우수하며, 화소 기판과의 밀착성, 패턴 형상도 양호한 칼라 필터용 감방사선성 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은,

(A) 착색제, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체 및 (D) 광중합 개시제의 각 성분을 함유하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물로서, (A) 성분이 녹색 유기 안료를 포함하고, (A) 성분의 테트라클로로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물 및 테트라클로로프탈이미드의 양을 분석하였을 때, 이들의 합계가 500 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물로 이루어진다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

(A) 착색제

본 발명의 착색제는 녹색 유기 안료를 포함하며, 착색제의 테트라클로로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물 및 테트라클로로프탈이미드(이하, 이들을 모두 「테트라클로로프탈산계 불순물」이라 한다.)의 양을 분석하였을 때, 이들의 합계가 500 ppm 이하인 것을 특징으로 한다. 이하, 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계가 500 ppm 이하인 녹색 유기 안료를 「녹색 유기 안료(a)」라 한다.

본 발명자들은 착색제가 녹색 유기 안료를 포함하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물에 대하여 특히 액정 표시 소자의 표시 성능에 중점을 두고 예의 검토한 결과, 녹색 유기 안료 중에 포함되는 테트라클로로프탈산계 불순물이 표시 성능에 큰 영향을 미쳐 착색제 중의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 어느 일정 수준을 초과하면 표시 패널로 만들었을 때의 눌어붙음 등의 표시 불량이 현저해진다는 것을 발견하였다.

즉, 본 발명의 착색제는 그의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm 이하이어야 하며, 바람직하게는 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 특히 바람직하게는 200 ppm 이하, 그 중 150 ppm 이하가 바람직하다.

이 경우, 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm을 초과하면, 표시 패널로 만들었을 때에 눌어붙음 현상 등의 표시 불량이 발생한다.

녹색 유기 안료(a)로서 사용되는 안료 성분으로서는, 예를 들면 칼라 인덱스(C.I.: The Society of Dyers and Colourists 사 발행)에서의 칼라 인덱스(C.I.) 번호로, C.I.피그먼트 그린 7, C.I.피그먼트 그린 36 등을 들 수가 있다.

본 발명에서는, 녹색 유기 안료를 포함하는 착색제에 대하여 미리 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량을 분석하여 그 값이 500 ppm 이하가 되도록 상기 녹색 유기 안료를 선택하여 사용한다. 이 경우의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량 분석은 녹색 유기 안료에 대해 행하여 그의 분석값을 녹색 유기 안료를 포함하는 착색제에서의 값으로 환산하거나, 녹

색 유기 안료를 포함하는 착색제에 대하여 행하여도 좋다. 그리고, 착색제에서의 그의 합계량이 500 ppm을 초과할 때에는 해당하는 녹색 유기 안료(이하,「조녹색 유기 안료」라 한다.)에 대하여, 예를 들면 후술하는 방법으로 정제 처리를 행한 후, 다시 그 합계량을 분석 내지 환산하여, 그 값이 500 ppm 이하가 되는 착색제만이 사용된다.

착색제에서의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량은 조녹색 유기 안료에 대하여 적절한 정제 방법을 선택하여 정제 방법을 반복하거나 2 이상의 정제 방법을 적절히 조합함으로써, 검출 한계 이하로 하는 것도 가능하다.

이하, 조녹색 유기 안료를 정제하여 착색제에서의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm 이하가 되는 녹색 유기 안료(a)를 얻는 방법에 대하여 상세히 설명한다. 또한, 이러한 정제 방법은 목적하는 바에 따라 그 합계량이 500 ppm 이하인 녹색 유기 안료(a)에 대해서도 적용할 수가 있다.

(가) 재결정법

재결정법은 안료 성분을 용해할 수 있고, 안료 성분과 반응하지 않는 적당한 용매를 선택하여 이 용매 중에 조녹색 유기 안료를 가온하에 용해시킨 포화 용액을 냉각시키고, 안료 성분을 재결정시켜 정제하는 방법이다.

이 재결정법에 사용되는 용매는 안료 성분의 종류에 따라 다르지만, 예를 들면 C.I. 피그먼트 그린 7 또는 C.I. 피그먼트 그린 36과 같은 동프탈로시아닌계 그린 안료의 경우에는, 진한 황산, 클로로술폰산 등이 바람직하다. 이 경우, 용매의 사용량은 안료 성분을 완전히 용해하기 위하여, 조녹색 유기 안료의 통상 5배 중량부 이상, 바람직하게는 10배 중량부 이상으로 하는 것이 바람직하다.

또한, 조녹색 유기 안료의 용해 온도는 너무 높으면 안료 성분이 분해될 우려가 있고, 한편 너무 낮으면 냉각 전후의 용해도의 차이가 작아져 녹색 유기 안료(a)의 수율이 나빠지기 때문에, 통상 30 내지 500 ℃, 바람직하게는 50 내지 250 ℃의 범위가 바람직하다. 조녹색 유기 안료의 용해 시간은 너무 짧으면 얻어지는 안료의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm 이하가 되지 않을 우려가 있고, 한편 너무 길면 안료 성분이 분해될 우려가 있어, 바람직하게는 5초 내지 5 시간, 더욱 바람직하게는 30초 내지 2 시간이다.

이러한 처리 조건에서 조녹색 유기 안료를 재결정시킨 후 여과함으로써, 소정의 녹색 유기 안료(a)를 얻을 수가 있다.

(나) 재침전법

재침전법은 안료 성분을 용해할 수 있고, 안료 성분과 반응하지 않는 적당한 용매를 선택하여 조녹색 유기 안료를 용해하고, 이 용액에 빈용매를 첨가하거나 이 용액을 빈용매 중에 적가하여 안료 성분을 석출시켜 정제하는 방법이다.

이 재침전법에 사용되는 용매는 안료 성분의 종류에 따라 다른데, 예를 들면 C.I. 피그먼트 그린 7 또는 C.I. 피그먼트 그린 36과 같은 동프탈로시아닌계 그린 안료의 경우에는 진한 황산, 클로로술폰산 등이 바람직하다. 이 경우, 용매의 사용량은 안료 성분을 완전히 용해하기 위하여 통상 5배 중량부 이상, 바람직하게는 10배 중량부 이상으로 하는 것이 바람직하다.

또한, 조녹색 유기 안료의 용해 온도는 너무 높으면 안료 성분이 분해될 우려가 있고, 한편 너무 낮으면 용해도가 작아져 녹색 유기 안료(a)의 수율이 나빠지기 때문에, 통상 상온 내지 500 ℃, 바람직하게는 상온 내지 250 ℃의 범위가 바람직하다. 조녹색 유기 안료의 용해 시간은 너무 짧으면 얻어지는 안료 중의 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm 이하가 되지 않을 우려가 있고, 한편 너무 길면 안료 성분이 분해될 우려가 있어, 바람직하게는 5초 내지 5 시간, 더욱 바람직하게는 30초 내지 2 시간이 바람직하다.

또한, 상기 빈용매로서는, 순수, 메탄올, 에탄올, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 등이 바람직하다. 빈용매로서 순수 또는 수용액을 사용하는 경우는 발열량이 크기 때문에, 그 사용량은 조녹색 유기 안료의 통상 10배 중량부 이상, 바람직하게는 15배 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 20배 중량부 이상이다.

이와 같이 하고, 빈용매를 사용하여 조녹색 유기 안료 용액으로부터 안료 성분을 석출시킨 후 여과하여 건조함으로써, 소정의 녹색 유기 안료(a)를 얻을 수가 있다.

(다) 용매 세정법

용매 세정법은 조녹색 유기 안료를 분산시킬 수 있고, 안료 성분과 반응하지 않으며, 적당한 휘발성을 갖는 적당한 용매를 선택하여 조녹색 유기 안료를 세정하여 정제하는 방법이다. 이 용매 세정법에 사용되는 용매는 세정 중에 충분한 양의 안료 성분을 잔존시킬 수만 있으면, 안료 성분이 어느 정도 용해되는 것이어도 좋다.

용매 세정법에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 순수, 유기 용매, 산성 수용액, 알칼리성 수용액 등을 들 수 있다.

상기 유기 용매로서는, 예를 들면

에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류;

에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;

디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르류;

프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류;

디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 폴리프로필렌글리콜모노알킬에테르류;

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;

디에틸에테르, 에틸-i-프로필에테르, 디-i-프로필에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 기타 에테르류;

아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 디아세톤알코올 등의 케톤류;

2-히드록시프로피온산 메틸, 2-히드록시프로피온산 에틸 등의 젖산 알킬에스테르류;

2-히드록시--메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸, 디메틸카르보네이트 등의 기타 에스테르류;

N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류,

메탄올, 에탄올, i-프로판올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류;

디메틸술폭시드, 아세토니트릴, 피리딘 등의 기타 고극성 용매;

n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;

톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;

염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 헥사클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류 등을 들 수가 있다.

이러한 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

또한, 상기 유기 용매와 함께, 예를 들면 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노나놀, 벤질알코올, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트 등의 고비점 용매를 병용할 수도 있다.

이러한 고비점 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

또한, 상기 산성 수용액에 사용되는 산은, 유기산 또는 무기산일 수 있다.

상기 유기산으로서는, 예를 들면 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프론산, 디에틸아세트산, 에난트산, 카프릴산 등의 지방족 모노카르복실산류;

옥살산, 말론산, 숙신산, 글루탈산, 아디프산, 피메르산, 스베르산, 아젤라인산, 세바크산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 1,4-시클로헥산시카르복실산, 이타콘산, 시트라콘산, 말레인 산, 푸말산, 메사콘산 등의 지방족 디카르복실산류;

트리카르바릴산, 아코니트산, 캄포론산 등의 지방족 트리카르복실산류;

벤조산, 톨루일산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족 모노카르복실산류;

프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산류;

트리멜리트산, 트리메신산, 멜로판산, 피로멜리트산 등의 3가 이상의 방향족폴리카르복실산류;

글리콜산, 젖산, α-옥시부티르산, 글리세린산, 타르트론산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 살리틸산, p-옥시벤조산, 갈산, 만델산, 트로프산, 쿠말산, 움벨산 등의 옥시카르복실산류 외에,

페닐아세트산, 히드로아트로프산, 히드로신남산, 페닐숙신산, 아트로프산, 신남산, 신나밀리덴산 등을 들 수가 있다.

상기 무기산으로서는, 예를 들면 황산, 질산, 탄산, 염소산, 과염소산 등을 들 수가 있다. 이 경우, 황산의 수용액은 진한 황산, 열농황산, 희황산 등으로서 사용할 수가 있다.

이러한 산은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

또한, 상기 알칼리성 수용액에 사용되는 알칼리는 무기 알칼리 또는 유기 알칼리일 수 있다.

상기 무기 알칼리로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 수소나트륨, 탄산 수소칼륨, 수산화칼슘, 수산화바륨 등을 들 수가 있다.

상기 유기 알칼리로서는, 예를 들면 에탄올아민, 2-디메틸아미노에탄올, 2-디에틸아미노에탄올, 2-(디-n-프로필아미노)에탄올, 2-(디-i-프로필아미노)에탄올, 2-(디-n-부틸아미노)에탄올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 3-디에틸아미노-1-프로판올, 2-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노-1-프로판올, 4-디메틸아미노-2-부탄올, 4-디에틸아미노-2-부탄올, 3-디메틸아미노-2-부탄올, 3-디에틸아미노-2-부탄올, 5-디메틸아미노-2-펜탄올, 5-디에틸아미노-2-펜탄올, 4-디메틸아미노-2-펜탄올, 4-디에틸아미노-2-펜탄올 등의 알칸올아민류;

모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 테트라에틸암모늄히드록시드, 모노-n-프로필아민, 디-n-프로필아민, 모노-i-프로필아민, 디-i-프로필아민, 모노-n-부틸아민, 디-n-부틸아민 등의 알킬아민류 등을 들 수가 있다.

이들 알칼리는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

이들 용매 중, 세정력, 안료 성분과의 친화성 등의 관점에서, 순수 이외에 유기 용매로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라히드로푸란, 아세톤, 시클로헥사논, 디아세톤알코올, 디메틸카르보네이트, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 메탄올, 에탄올, i-프로판올, n-헥산, 톨루엔, 크실렌, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등이 바람직하고, 고비점 용제로서는 γ-부티로락톤 등이 바람직하다.

또한, 산성 수용액으로서는 옥살산의 1 중량% 수용액, 프탈산의 1 중량% 수용액, 시트르산의 1 중량% 수용액, 농황산, 열농황산, 희황산 등이 바람직하다.

또한, 알칼리성 수용액으로서는 수산화나트륨, 수산화리튬 등의 무기 알칼리 수용액; 에탄올아민, 2-디메틸아미노에탄올, 트리메틸아민, 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 유기 알칼리의 수용액이 바람직하다.

상기 용매를 사용하는 세정 조작으로서는, 예를 들면

(다-1) 조녹색 유기 안료와 용매의 혼합물을 디졸버, 호모믹서, 호모디나이저, 페인트 쉐이커, 3축 롤, 2축 롤, 비드 밀 등의 혼합 장치를 이용하여, 통상 1 분 내지 70 시간, 바람직하게는 5 분 내지 24 시간, 더욱 바람직하게는 10 분 내지 6 시간 혼합하여 여과, 데칸테이션 등으로 용매를 분리한 후, 건조하는 분산 세정 조작;

(다-2) 조녹색 유기 안료와 용매의 혼합물에 초음파 분산 호모디나이저, 초음파 세정기 등의 초음파 혼합 장치내에서, 통상 1 내지 300 KHz, 바람직하게는 2 내지 100 KHz 주파수의 초음파를 통상 30초 내지 10 시간, 바람직하게는 1 분 내지 5 시간 조사하여 여과, 데칸테이션 등으로 용매를 분리한 후, 건조하는 초음파 세정 조작;

(다-3) 조녹색 유기 안료와 용매의 혼합물을 날개가 부착된 교반기를 이용하여, 통상 50 내지 15000 rpm, 바람직하게는 100 내지 2000 rpm의 회전수로 통상 5 분 내지 10 시간, 바람직하게는 10 분 내지 5 시간 교반하여 여과, 데칸테이션 등으로 용매를 분리한 후, 건조하는 교반 세정 조작 등을 들 수 있다.

또한, 상기 (다-1) 내지 (다-3)의 조작은 개별적으로 실시하거나, 2 가지 이상을 조합하여 실시할 수도 있다.

상기 (다-1) 내지 (다-3)의 조작을 행할 때의 조녹색 유기 안료의 농도는 통상 0.1 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%이다.

이러한 용매 세정법에 의해, 소정의 녹색 유기 안료(a)를 얻을 수가 있다.

(라) 승화법

승화법은, 조녹색 유기 안료를 상압하 또는 감소하에 가열하여 안료 성분을 승화시켜 정제하는 방법이다.

안료 성분을 승화시킬 때의 가열 온도는 안료 성분의 종류 또는 압력에 따라 다르나, 예를 들면 C.I. 피그먼트 그린 7 또는 C.I. 피그먼트 그린 36과 같은 동프탈로시아닌계 그린 안료를 정제하는 경우는 상압하에 통상 300 내지 800 ℃, 바람직하게는 400 내지 600 ℃가 바람직하다.

이러한 승화법에 의해, 소정의 녹색 유기 안료(a)를 얻을 수 있다.

(마) 진공 가열법

진공 가열법은 조녹색 유기 안료를 내압 용기에 넣고, 진공하에 가열, 불순물을 증발 제거하여 정제하는 방법이다.

진공 가열법에서의 가열 온도는, 안료 성분의 종류에 따라 다르나, 너무 높으면 안료 성분이 승화되어 버릴 우려가 있으며, 한편 너무 낮으면 불순물 제거가 곤란해지는 경향이 있으므로, 통상 50 내지 300 ℃, 바람직하게는 100 내지 200 ℃로 하는 것이 바람직하다. 또한, 진공도는 너무 낮으면 불순물의 제거가 곤란해지는 경향이 있으므로, 통상 20 torr 이하, 바람직하게는 10 torr 이하로 하는 것이 바람직하다.

이러한 진공 가열법에 의해, 소정의 녹색 유기 안료(a)를 얻을 수가 있다.

본 발명에 있어서, 상기 (가) 내지 (마)의 각 정제 방법은 1회 또는 2회 이상을 반복하여도 좋으며, 또한 개별적으로 실시하거나 어느 2가지 이상의 방법을 조합하여 실시하여도 좋다.

상기 (가) 내지 (마)의 정제 방법의 바람직한 조합의 예로서는, (가) 재결정법과 (다) 용매 세정법의 조합(재결정·용매 세정법), (나) 재침전법과 (다) 용매 세정법의 조합(재침전·용매 세정법), (다) 용매 세정법과 (마) 진공 가열법의 조합(용매 세정·진공 가열법) 또는 (다) 용매 세정법에서는 용매를 바꿔 2회 이상 세정하는 조합(복수 용매 세정법) 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 녹색 유기 안료(a)는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에서는 착색제에서의 테레프탈산계 불순물의 합계량이 500 ppm 이하만 되면 조녹색 유기 안료를 녹색 유기 안료(a)와 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 착색제는 녹색 유기 안료(a)를 포함하는 것이나, 착색제 전체로서의 색조는 특히 한정되지 않으며, 녹색 유기 안료(a) 이외의 착색제(이하, 「기타 착색제」라 한다.)는 칼라 필터의 용도에 따라 적절하게 선정되며, 안료, 염료 또는 천연 색소 중 어느 것이어도 좋다.

칼라 필터에는 고정밀한 발색과 내열성이 요구되므로, 본 발명에 있어서의 기타 착색제로서는 발색성이 높으며, 내열성이 높은 착색제, 특히 내열 분해성이 높은 착색제가 바람직하여 통상, 안료가 사용되며, 특히 바람직하게는 유기 안료(이하, 「기타 유기 안료」라고 한다.)가 사용된다.

기타 유기 안료로서는, 예를 들면 하기와 같은 칼라 인덱스(C.I.) 번호가 부여된 것을 들 수 있다.

C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 120, C.I. 피그먼트 옐로우 126, C.I. 피그먼트 옐로우 127, C.I. 피그먼트 옐로우 128, C.I. 피그먼트 옐로우 129, C.I. 피그먼트 옐로우 138, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 150, C.I. 피그먼트 옐로우 151, C.I. 피그먼트 옐로우 152, C.I. 피그먼트 옐로우 153, C.I. 피그먼트 옐로우 154, C.I. 피그먼트 옐로우 155, C.I. 피그먼트 옐로우 156, C.I. 피그먼트 옐로우 166, C.I. 피그먼트 옐로우 168, C.I. 피그먼트 옐로우 175;

C.I. 피그먼트 오렌지 71, C.I. 피그먼트 오렌지 73;

C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 202, C.I. 피그먼트 레드 206, C.I. 피그먼트 레드 207, C.I. 피그먼트 레드 208, C.I. 피그먼트 레드 209, C.I. 피그먼트 레드 215, C.I. 피그먼트 레드 216, C.I. 피그먼트 레드 220, C.I. 피그먼트 레드 224, C.I. 피그먼트 레드 226, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 243, C.I. 피그먼트 레드 245, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 레드 255, C.I. 피그먼트 레드 264, C.I. 피그먼트 레드 265;

C.I. 피그먼트 바이올렛 1, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, C.I. 피그먼트 바이올렛 29, C.I. 피그먼트 바이올렛 32, C.I. 피그먼트 바이올렛 36, C.I. 피그먼트 바이올렛 38;

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 60;

C.I. 피그먼트 브라운 23, C.I. 피그먼트 브라운 25;

C.I. 피그먼트 블랙 1, C.I. 피그먼트 블랙 7.

이들 기타 유기 안료는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

또한, 무기 안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 아연화, 황산납, 황색납, 아연황, 철단(적색 산화철(III)), 카드뮴적, 군청, 감청, 산화크롬녹, 코발트녹, 앰버, 티탄 블랙, 합성 철흑, 카본 블랙 등을 들 수 있다.

이들 무기 안료는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 각 안료는, 경우에 따라 안료 입자의 표면을 중합체로 개질하여 사용할 수 있다.

본 발명의 착색제로서는, 녹색 유기 안료(a)를 포함하는 녹색 유기 안료만을, 또는 녹색 유기 안료(a)를 포함하는 녹색 유기 안료와 기타 착색제와의 혼합물로서 사용할 수가 있다.

본 발명의 착색제 중의 녹색 유기 안료(a)를 포함하는 녹색 유기 안료의 함유율은 착색제의 색조, 얻어지는 칼라 필터의 용도 등에 따라 디르지만, 통상 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 20 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 100중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 100 중량%이다.

본 발명의 착색제는 목적하는 바에 따라 분산제와 함께 사용할 수 있다.

상기 분산제로서는, 예를 들면 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성, 실리콘계, 불소계 등의 계면 활성제를 들 수 있다.

이러한 계면 활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌n-노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류; 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디에스테르류; 소르비탄 지방산 에스테르류, 지방산 변성 폴리에스테르류; 3급 아민 변성 폴리우레탄류; 폴리에틸렌이민류 등을 들 수 있으며, 상품명으로서는, 예를 들면 KP(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제품), 폴리플로우(교에이샤 가가꾸(주) 제품), 에프톱(토켐프로덕츠사 제품), 메가펙(다이닛본잉크 가가꾸 고교(주) 제품), 플로라드(스미토모스리엠(주) 제품), 아사히가드, 서프론(이상, 아사히 가라스(주) 제품), EFKA(에프카 케미칼즈 비피(EFKA)사 제품), 디스파론(구스모또 가세이(주) 제품), D디스퍼빅(isperbyk; 빅케미사 제품), 솔스퍼스(Solsperse; 제네카(ZENEKA)사 제품) 등을 들 수가 있다.

이들 계면 활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

계면 활성제의 사용량은 착색제 100 중량부에 대하여, 통상 50 중량부 이하, 바람직하게는 0 내지 30중량부이다.

(B) 알칼리 가용성 수지

본 발명의 알칼리 가용성 수지로서는, (A) 착색제에 대하여 결합제로서 작용하며, 칼라 필터 제조시의 현상 처리 공정에서 사용되는 알칼리 현상액에 가용성이기만 하면 적절한 중합체를 사용할 수 있다.

이러한 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 카르복실기, 페놀성 수산기 등의 산성 관능기를 함유하는 중합체를 들 수 있다.

알칼리 가용성 수지 중 카르복실기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 1개 이상의 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체(이하, 간단히「카르복실기 함유 불포화 단량체」라고 한다.)의 (공)중합체를 들 수가 있으며,

상기 카르복실기 함유 불포화 단량체의 (공)중합체로서는, 특히 카르복실기 함유 불포화 단량체와 기타 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체(이하, 간단히「기타 불포화 단량체」라고 한다.)로 이루어지는 단량체 혼합물의 공중합체(이하,「카르복실기 함유 공중합체(b) 」라고 한다.)가 바람직하다.

상기 카르복실기 함유 불포화 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α-클로로아크릴산, 신남산 등의 불포화 모노카르복실산류, 말레인 산, 무수 말레인산, 푸말산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 메사콘산 등의 불포화 디카르복실산(무수물)류; 3가 이상의 불포화 다가 카르복실산(무수물)류, 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등의 비중합성 디카르복실산의 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸)에스테르류 또는 ω-카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, ω-카르복시폴리카프로락톤모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

이들 카르복실기 함유 불포화 단량체 중, 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸) 및 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)은 각각 M-5300 및 M-5400의 상품명(도아 고세이(주) 제품)으로 시판되고 있다.

상기 카르복실기 함유 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 기타 불포화 단량체로서는, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, o-비닐톨루엔, m-비닐톨루엔, p-비닐톨루엔, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, o-비닐벤질메틸에테르, m-비닐벤질메틸에테르, p-비닐벤질메틸에테르, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등의 방향족 비닐 화합물; 인덴, 1-메틸인덴 등의 인덴류; 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, i-프로필메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, i-부틸메타크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타크릴레이트, 3-히드록시부틸아크릴레이트, 3-히드록시부틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 2-메톡디에틸아크릴레이트, 2-메톡디에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 2-페녹시에틸메타크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜아크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 디시클로펜타디에닐아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐메타크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산에스테르류, 2-아미노에틸아크릴레이트, 2-아미노에틸메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 2-아미노프로필아크릴레이트, 2-아미노프로필메타크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 2-디메틸아미노프로필메타크릴레이트, 3-아미노프로필아크릴레이트, 3-아미노프로필메타크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필아크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산 아미노알킬에스테르류; 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산글리시딜에스테르류; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 부티르산 비닐, 벤조산 비닐 등의 카르복실산 비닐에스테르류; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 알릴글리시딜에테르, 메타크릴글리시딜에테르 등의 불포화 에테르류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴 등의 시안화 비닐 화합물, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, α-클로로아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드 등의 불포화 아미드류; 말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐말레이미드 등의 불포화 이미드류, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 지방족 공액 디엔류; 폴리스티렌, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리-n-부틸아크릴레이트, 폴리-n-부틸메타크릴레이트, 폴리실록산 등의 중합체 분자쇄 말단에 모노아크릴로일기 또는 모노메타크릴로일기를 갖는 매크로단량체류 등을 들 수 있다.

이들 기타 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

카르복실기 함유 공중합체(b)로서는, ① 아크릴산 및(또는) 메타크릴산을 필수로 하며, 경우에 따라 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), ω-카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트 및 ω-카르복시폴리카프로락톤모노메타크릴레이트의 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 추가로 함유하는 카르복실기 함유 불포화 단량체와, ② 스티렌, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트, N-페닐말레이미드, 폴리스티렌 매크로 단량체 및 폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체의 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기타 불포화 단량체의 공중합체(이하, 「카르복실기 함유 공중합체(I) 」라고 한다.)가 바람직하다.

카르복실기 함유 공중합체(1)의 구체예로서는,

(메트)아크릴산/벤질(메트)아크릴레이트 공중합체,

(메트)아크릴산/스티렌/벤질(메트)아크릴레이트 공중합체,

(메트)아크릴산/2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트/벤질(메트)아크릴레이트 공중합체,

(메트)아크릴산/벤질(메트)아크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체,

(메트)아크릴산/벤질(메트)아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체,

(메트)아크릴산/2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트/벤질(메트)아크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체,

(메트)아크릴산/2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트/벤질(메트)아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체,

(메트)아크릴산/스티렌/벤질(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

(메트)아크릴산/숙신산 모노[2-(메트)아크릴일옥시에틸]/스티렌/벤질(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,
(메트)아크릴산/숙신산 모노[2-(메트)아크릴로일옥디에틸]/스티렌/알릴(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

(메트)아크릴산/ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질(메트)아크릴레이트/글리세롤모노(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

(메트)아크릴산/숙신산 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸]/ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트/스티렌/벤질(메트)아크릴레이트/글리세롤모노(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체,

(메트)아크릴산/숙신산 모노[2-(메트)아크릴로일옥디에틸]/ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트/스티렌/알릴(메트)아크릴레이트/글리세롤모노(메트)아크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체 등을 들 수 있다.

이들 카르복실기 함유 공중합체(I) 중, 특히 메타크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/숙신산모노(2-아크릴로일옥시에틸)/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체, 메타크릴산/M-5300/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/글리세롤모노메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체 등이 바람직하다.

카르복실기 함유 공중합체(b)에서의 카르복실기 함유 불포화 단량체의 공중합 비율은 통상 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 이 경우, 카르복실기 함유 불포화 단량체의 공중합 비율이 5 중량% 미만이면 얻어지는 감방사선성 조성물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하하는 경향이 있고, 한편 50 중량%을 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상시에, 형성된 화소의 기판으로부터의 탈락이나 화소 표면의 막 거칠음을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.

특히 카르복실기 함유 불포화 단량체를 상기 특정한 공중합 비율로 함유하는 카르복실기 함유 공중합체(b)는 알칼리 현상액에 대하여 우수한 용해성을 가지는 것으로, 이 공중합체를 결합제로서 이용한 감방사선성 조성물은 알칼리 현상액에 의한 현상 후에 미용해물이 잔존하는 일이 매우 적어 기판상의 화소를 형성하는 부분 이외 영역에서의 바탕 오염, 막 잔류 등이 발생하기 어려우며, 그 조성물로부터 얻어지는 화소는 알칼리 현상액에 과잉으로 용해되지 않아 기판에 대하여 우수한 밀착성을 가지며, 기판으로부터 탈락될 우려가 없다.

카르복실기 함유 공중합체(b)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC; 용출 용매 테트라히드로푸란)로 측정한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고 한다.)는 바람직하게는 3,000 내지 300,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다.

또한, 알칼리 가용성의 폴리에스테르 수지를 알칼리 가용성 수지로서 사용할 수도 있다.

이러한 폴리에스테르 수지로서는, 특히 비교적 저분자량의 폴리 젖산이 바람직하다.

상기 폴리 젖산의 Mw는 통상 3,000 내지 300,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다.

또한, 페놀성 수산기 함유 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 페놀성 수산기 함유 비닐 방향족 화합물의 (공)중합체, 페놀노볼락 수지 등을 들 수 있다.

상기 페놀성 수산기 함유 비닐 방향족 화합물로서는, 예를 들면 o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌, o-히드록시-α-메틸스티렌, m-히드록시-α-메틸스티렌, p-히드록시-α-메틸스티렌 등을 들 수 있다.

이들 페놀성 수산기 함유 비닐 방향족 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

상기 페놀성 수산기 함유 비닐 방향족 화합물은 경우에 따라 1종 이상의 기타 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들면 상기 기타 불포화 단량체와 공중합시킬 수가 있다.

또한, 상기 페놀노볼락 수지에 사용되는 페놀류로서는, 예를 들면 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-크실렌올, 2,4-크실렌올, 2,5-크실렌올, 3,4-크실렌올, 3,5-크실렌올, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀 등을 들 수 있으며, 알데히드류로서는, 예를 들면 포름알데히드, 트리옥산, 파라포름알데히드, 벤즈알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐아세트알데히드, 글리옥살, 글루탈알데히드, 테레프탈알데히드, 이소프탈알데히드 등을 들 수 있다.

이들 페놀류 및 알데히드류는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

페놀성 수산기 함유 비닐 방향족 화합물의 (공)중합체의 Mw는 바람직하게는 1,000 내지 150,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다.

또한, 페놀 노볼락 수지의 Mw는 바람직하게는 1,000 내지 150,000, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 80,000이다.

본 발명에 있어서, 알칼리 가용성 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서의 알칼리 가용성 수지의 사용량은 (A) 착색제 100 중량부에 대하여 통상 10 내지 1,000 중량부, 바람직하게는 20 내지 500 중량부이다. 이 경우, 알칼리 가용성 수지의 사용량이 10 중량부 미만이면, 예를 들면 알칼리 현상성이 저하하거나, 화소가 형성되는 부분 이외 영역에서의 바탕 오염 또는 막 잔류가 발생할 우려가 있고, 한편 1,000 중량부를 초과하면 상대적으로 착색제 농도가 저하되기 때문에, 박막으로서 목적으로 하는 색조 농도를 달성하기가 곤란해지는 경우가 있다.

(C) 다관능성 단량체

본 발명에 있어서의 다관능성 단량체는 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 단량체로 이루어진다.

이러한 다관능성 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트류; 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트류; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 3가 이상의 다가 알코올의 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트류 또는 그러한 디카르복실산 변성물, 폴리에스테르, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 스피란 수지 등의 올리고아크릴레이트 또는 올리고메타크릴레이트류; 양 말단 히드록시폴리-1,3-부타디엔, 양 말단 히드록시폴리이소프렌, 양 말단 히드록시폴리카프로락톤 등의 양 말단 히드록실화 중합체의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트류 외에, 트리스아크릴로일옥시에틸포스페이트, 트리스메타크릴로일옥시에틸포스페이트 등을 들 수 있다.

이들 다관능성 단량체 중 3가 이상의 다가 알코올의 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트류 또는 그러한 디카르복실산 변성물이 바람직하며, 구체적으로는 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 시펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트 등이 바람직하고, 특히, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트가 화소 강도가 높고, 화소 표면의 평활성이 우수하며, 화소가 형성되는 부분 이외 영역에서의 바탕 오염, 막 잔류 등을 발생시키기 어렵다는 관점에서 바람직하다.

본 발명에 있어서, 다관능성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서의 다관능성 단량체의 사용량은 (B) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 통상 5 내지 500 중량부, 바람직하게는 20 내지 300 중량부이다. 이 경우, 다관능성 단량체의 사용량이 5 중량부 미만이면 화소 강도 또는 화소 표면의 평활성이 불충분해지는 경향이 있고, 한편 500 중량부를 초과하면, 예를 들면 알칼리 현상성이 저하되거나, 화소가 형성되는 부분 이외 영역에서의 바탕 오염 또는 막 잔류가 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.

또한, 본 발명에서는 다관능성 단량체의 일부를 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 1개 갖는 단관능성 단량체로 치환할 수도 있다.

상기 단관능성 단량체로서는, 예를 들면 상기 카르복실기 함유 공중합체(b) 에 관하여 예시한 카르복실기 함유 불포화 단량체 또는 기타 불포화 단량체 등을 들 수 있다.

이들 단관능성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수가 있다.

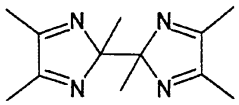
단관능성 단량체의 사용 비율은 다관능성 단량체와 단관능성 단량체와의 합계에 대하여 통상 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량%이다.

(D) 광중합 개시제

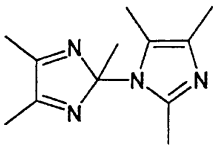
본 발명에서의 광중합 개시제는 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X 선 등의 방사선의 조사에 의해, 상기 (C) 다관능성 단량체 및 경우에 따라 사용되는 단관능성 단량체의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생할 수 있는 화합물로 이루어진다.

이러한 광중합 개시제로서는, 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 주요 골격을 1종 이상 갖는 비이미다졸계 화합물 외에, 벤조인계 화합물, 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, α-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 크산톤계 화합물, 디아조계 화합물, 트리아진계 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중 비이미다졸계 화합물이 바람직하다.

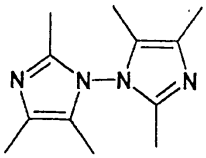
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기 비이미다졸계 화합물의 구체예로서는,

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-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, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리플로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다.

상기 비이미다졸계 화합물은 용제에 대한 용해성이 우수하여 미용해물, 석출물 등의 이물질을 발생시키지 않으며, 더구나 감도가 높아 적은 에너지량의 노광에 의해 경화 반응을 충분히 진행시킴과 동시에, 콘트라스트가 높아 미노광부에서 경화 반응이 발생되지 않기 때문에, 노광 후의 도막은 현상액에 대하여 불용성인 경화 부분과, 현상액에 대하여 높은 용해성을 갖는 미경화 부분으로 명확히 구분되어 패턴의 누락, 결손 또는 언더컷트가 없는 우수한 칼라 필터를 형성할 수가 있다.

또한, 상기 벤조인계 화합물로서는, 예를 들면 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 메틸-2-벤조일벤조에이트 등을 들 수 있다.

상기 아세토페논계 화합물로서는, 예를 들면 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤, 2,2-디메톡시아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 4-아지드아세토페논, 4-아지드벤잘아세토페논 등을 들 수 있다.

상기 벤조페논계 화합물로서는, 예를 들면 벤조페논, 4,4'-비스(메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.

상기 α-디케톤계 화합물로서는, 예를 들면 디아세틸, 디벤조일, 메틸벤조일포르메이트 등을 들 수 있다.

상기 다핵 퀴논계 화합물로서는, 예를 들면 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논 등을 들 수가 있다.

상기 크산톤계 화합물로서는, 예를 들면 크산톤, 티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 들 수가 있다.

상기 디아조계 화합물로서는, 예를 들면 4-디아조디페닐아민, 4-디아조-4' -메톡시디페닐아민, 4-디아조-3-메톡시디페닐아민 등을 들 수 있다.

상기 트리아진계 화합물로서는, 예를 들면 2-(2'-푸릴에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-브로모-4'-메틸페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-티오페닐에틸리덴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

또한, 상기 이외의 광중합 개시제로서, 4-아지드벤즈알데히드, 아지드피렌, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥시드, N-페닐티오아크리돈, 트리페닐피릴륨퍼클로레이트 등을 사용할 수도 있다.

본 발명에 있어서, 광중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

본 발명에서의 광중합 개시제의 사용량은 (C) 다관능성 단량체 및 경우에 따라 사용되는 단관능성 단량체와의 합계 100 중량부에 대하여, 통상 0.01 내지 200 중량부, 바람직하게는 1 내지 120 중량부, 특히 바람직하게는 1 내지 50 중량부이다. 이 경우, 광중합 개시제의 사용량이 0.01 중량부 미만이면 방사선 조사에 의한 경화가 불충분해져 패턴에 누락, 결손 또는 언더커트를 발생시킬 우려가 있으며, 한편, 200 중량부를 초과하면 형성된 패턴이 현상시에 기판으로부터 탈락하기 쉬우며, 패턴이 형성되는 부분 이외의 영역에서 바탕 오염, 막 잔류 등을 발생시키기 쉬워진다.

또한, 본 발명에서는, 상기 광중합 개시제와 함께 증감제, 경화 촉진제, 고분자 광가교·증감제 등을 1종 이상 병용할 수도 있다.

상기 증감제로서는, 예를 들면 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 4-디메틸아미노벤조산 에틸, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일) 쿠말린, 4-(디에틸아미노)칼콘 등을 들 수가 있다.

이들 증감제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 경화 촉진제로서는, 예를 들면 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤솔티아졸, 2-머캅토벤솔옥사졸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-머캅토-4,6-디메틸아미노피리딘 등의 연쇄 이동제를 들 수 있다.

이러한 경화 촉진제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 고분자 광가교·증감제는 방사선의 조사에 의해 가교제 및(또는) 증감제로서 작용할 수 있는 1종 이상의 관능기를 주쇄 및(또는) 측쇄 중에 갖는 고분자 화합물이며, 그 예로서는 4-아지드벤즈알데히드와 폴리비닐알코올의 축합물, 4-아지드벤즈알데히드와 페놀노볼락 수지의 축합물, 신남산 4-아크릴로일페닐의 (공)중합체, 1,4-폴리부타디엔, 1,2-폴리부타디엔 등을 들 수 있다.

이러한 고분자 광가교·증감제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

본 발명에서의 증감제, 경화 촉진제 및 고분자 광가교·증감제의 합계 사용량은 광중합 개시제 100 중량부에 대하여 통상 300 중량부 이하, 바람직하게는 5 내지 200 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 100 중량부이다.

본 발명에서는, 형성된 화소가 현상시에 기판에서 탈락되기 어렵고 화소 강도 및 감도도 높아진다는 관점에서 광중합 개시제로서 비이미다졸계 화합물과 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물 및 티아졸계 경화 촉진제의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 광중합 개시제로서 비이미다졸계 화합물과 기타 성분을 병용하는 경우, 기타 성분의 사용량은 광중합 개시제 전체의 80 중량% 이하인 것이 바람직하다.

본 발명에서의 특히 바람직한 광중합 개시제를 그의 구성 성분의 조합으로서 나타내면, 하기의 것을 들 수 있다. 즉,

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논,

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸-4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온,

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/1-히드록시시클로헥실페닐케톤,

2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/1-히드록시시클로헥실페닐케톤/2-머캅토벤조티아졸,

2, 2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸/4,4' -비스(디에틸아미노)벤조페논,

2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온,

2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논/1-히드록시시클로헥실페닐케톤,

2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸/4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논/1-히드록시시클로헥실페닐케톤/2-머캅토벤솔티아졸.

<용제>

또한, 본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물에는 용제를 배합할 수가 있다.

상기 용제로서는, 상기 (A), (B), (C) 및 (D) 성분 또는 목적하는 바에 따라 배합되는 기타 첨가제 성분을 분산 또는 용해하고, 또한 이러한 성분과 반응하지 않으며 적당한 휘발성을 갖는 것이면, 적절히 선택하여 사용할 수가 있다.

이러한 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 글리콜에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 기타 에테르류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류; 2-히드록시프로피온산 메틸, 2-히드록시프로피온산 에틸 등의 젖산 알킬에스테르류; 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸 등의 기타 에스테르류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다.

이러한 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있다.

또한, 상기 용제와 함께 벤질에틸에테르, 디-n-헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트 등의 고비점 용제를 병용할 수가 있다.

이러한 고비점 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 용제 중, 용해성, 안료 분산성, 도포성 등의 관점에서 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 i-프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 n-부틸, 피루브산 에틸 등이 바람직하며, 고비점 용제로서는γ-부티로락톤 등이 바람직하다.

용제의 사용량은 (B) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 통상 100 내지 10,000 중량부, 바람직하게는 500 내지 5,000 중량부이다.

<기타 첨가제>

또한, 본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물에는 필요에 따라 용제 이외의 각종 첨가제를 배합할 수가 있다.

상기 첨가제로서는, 예를 들면 동프탈로시아닌 유도체 등의 청색 안료 유도체 또는 황색 안료 유도체 등의 분산 조제; 유리, 알루미나 등의 충전제, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 폴리(플루오로알킬아크릴레이트)류 등의 고분자 화합물; 비이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제 등의 계면 활성제; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스 (2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 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, 알콕시벤조페논 등의 자외선 흡수제; 폴리아크릴산나트륨 등의 응집 방지제 등을 들 수 있다.

<칼라 필터의 형성 방법>

이어서, 본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물을 사용하여 칼라 필터를 형성하는 방법에 관해서 설명한다.

우선, 투명 기판의 표면상의 화소 패턴을 형성하는 부분을 구획하도록 차광층을 형성하고, 이 기판상에, 예를 들면 적색의 (A) 착색제가 분산된 감방사선성 조성물을 도포한 후, 프리베이킹을 행하여 용제를 증발시키고 도막을 형성한다. 계속해서, 이 도막에 포토마스크를 개재하여 노광한 후, 알칼리 현상액으로 현상 처리를 행하여 도막의 미노광부를 용해 제거하고, 그 후 포스트베이킹을 행함으로써, 적색으로 착색된 화소가 소정의 패턴으로 배치된 화소 어레이를 형성한다.

그 후 필요에 따라, 기타 색(예를 들면, 초록 또는 파랑)의 착색제가 분산된 각 조성물을 이용하고 상기와 동일하게 하여, 각 조성물의 도포, 프리베이킹, 노광, 현상 처리 및 포스트베이킹을 행하고 각 색의 화소 어레이를 동일 기판상에 차례로 형성함으로써, 칼라 필터를 얻는다.

칼라 필터를 형성할 때에 사용되는 투명 기판으로서는, 예를 들면 유리, 실리콘, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 노르보르넨계 개환 중합체 또는 그의 수소 첨가물을 들 수가 있다. 이러한 투명 기판에는, 목적하는 바에 따라 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적절한 전처리를 실시해 둘 수도 있다.

제1 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물을 투명 기판에 도포할 때는, 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포법을 채용할 수가 있다. 도포 두께는 건조 후의 막 두께로서 통상 0.1 내지 10 ㎛, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 ㎛ 이다.

칼라 필터를 형성할 때에 사용되는 방사선으로서는 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수가 있는데, 파장이 190 내지 450 nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하다. 방사선의 노광 에너지량은 바람직하게는 1 내지 1OOO mJ/cm^2이다.

또한, 상기 알칼리 현상액으로서는, 예를 들면 탄산 나트륨, 탄산 수소 나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸암모늄히드록시드, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨 등의 수용액이 바람직하다.

상기 알칼리 현상액에는, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매 또는 계면 활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다. 또한, 알칼리 현상 후에는 통상 수세한다.

알칼리 현상법으로서는 샤워 현상법, 스프레이 현상법, 딥(침지) 현상법, 패들링(액담굼) 현상법 등을 적용할 수가 있으며, 현상 조건은 상온에서 5 내지 300초가 바람직하다.

이와 같이 하여 형성된 제2 발명의 칼라 필터는 특히 칼라 촬상관 소자에 바람직하게 사용되는 것 외에 칼라 액정 표시 장치, 칼라 센서 등에도 유용하다.

본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물은 (A) 착색제, (B) 알칼리 가용성 수지, (C) 다관능성 단량체 및 (D) 광중합 개시제를 필수 성분으로서 함유하는 것이며, 특히 바람직한 조성물을 구체적으로 예시하면, 하기 (i) 내지 (vi)과 같다.

(i) (B) 성분이 카르복실기 함유 공중합체(I)로 이루어지고, (D) 성분이 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-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, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 및 2,2'-비스(2,4,6-트리플로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2-비이미다졸의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

(ii) (D) 성분이 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물 및 티아졸계 경화 촉진제의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 더 포함하는 상기 (i)의 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

(iii) 카르복실기 함유 공중합체(I)가 메타크릴산/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체, 메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트/벤질메타크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 단량체 공중합체, 메타

크릴산/숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸)/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체, 메타크릴산/M-5300/스티렌/벤질메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체 및 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트/글리세롤모노메타크릴레이트/N-페닐말레이미드 공중합체의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 공중합체인 상기 (i) 또는 (ii)의 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

(iv) (C) 성분이 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 군으로부터 선택되는 1종 이상인 상기 (i), (ii) 또는 (iii)의 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

(v) (A) 성분에서 테트라클로로프탈산계 불순물의 합계량이 400 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하, 특히 바람직하게는 200 ppm 이하, 가장 바람직하게는 150 ppm 이하인 상기 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

(vi) (A) 성분 중의 녹색 유기 안료(a)가 피그먼트 그린 7을 포함하는 상기 (i), (ii), (iii), (iv) 또는 (v)의 칼라 필터용 감방사선성 조성물.

이하, 실시예를 들어, 본 발명의 실시의 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 어떠한 제약도 받지 않는다.

<실시예 1>

녹색 유기 안료(a)로서 C.I. 피그먼트 그린 7(시판품)을 세정용 용매로 하고, 순수를 사용하여 상기 (다)의 방법에 의해 정제한 안료(이하, 「녹색 유기 안료(a1)」라고 한다.)를 사용하였다.

(A) 성분으로서 녹색 유기 안료(a1)와 C.I. 피그먼트 옐로우 83(시판품)의 83/17(중량비) 혼합물 80 중량부, (B) 성분으로서 메타크릴산/벤질메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 단량체 공중합체(공중합 중량비= 25/65/10, Mw=55,000) 50 중량부, (C) 성분으로서 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 40 중량부, (D) 성분으로서 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 10 중량부와 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 10 중량부, 및 용매로서 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 800 중량부를 혼합하여 감방사선성 조성물의 용액을 제조하였다.

이어서, 표면에 나트륨 이온의 용출을 방지하는 실리카(SiO_2) 막이 형성된 소다 유리제 투명 기판의 표면상에 화소 패턴을 형성하는 부분을 구획하도록 차광층을 설치한 후, 회전 도포법을 이용하여 상기 용액을 도포하고, 90 ℃에서 2분간 프리베이킹을 행하여 막 두께 2.0 ㎛의 도막을 형성하였다.

이어서, 기판을 냉각한 후, 고압 수은 램프를 사용하고 포토마스크를 개재하여 도막에 파장 365 nm, 405 nm 및 436 nm의 광을 포함하는 100 mJ/cm^2의 자외선을 노광하였다. 그 후, 기판을 25 ℃의 0.1 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 중에 1분간 침지하여 현상 처리를 행하고, 초순수로 세정하여 풍건한 후, 다시 180 ℃에서 30분간 포스트베이킹을 행하여 각변 20 ㎛×20 ㎛ 크기의 녹색 화소 패턴이 형성된 화소 어레이를 제작하였다.

<평가 결과>

여기에서 사용한 착색제에서의 테트라클로로프탈산계 불순물을 액체 크로마토그래피로 측정했더니, 테트라클로로프탈산과 테트라클로로프탈산 무수물의 합계가 56 ppm, 테트라클로로프탈이미드가 37 ppm이고, 이들의 합계가 93 ppm이었다.

얻어진 화소 어레이를 광학 현미경으로 관찰했더니, 화소 패턴에 누락 또는 박리가 발견되지 않으며, 성막 후의 기계적 강도가 우수하고, 또한 얻어진 화소의 기판과의 밀착성, 패턴 형상도 양호하였다.

또한, 얻어진 화소 어레이를 사용하여 표시 패널을 제작하고, 하기 순서로 눌어붙음 현상을 평가했더니, 눌어붙음 현상은 발생하지 않았다.

<눌어붙음 현상의 평가>

액정:

플루오로비페닐의 유도체로 이루어지는 네마틱형 액정(상품명 ZLI-5081, 메르크 재팬(주) 제품)을 사용하였다.

액정 표시 소자의 제작:

① 유리 기판의 한쪽 면에 패터닝된 1 ㎠의 ITO 막을 형성한 후, 그 ITO 막 위에 스피너를 이용하여 시판 중인 액티브 매트릭스용 액정 배향제를 도포한 후, 180 ℃에서 1시간 건조하여 막 두께 600 Å의 도막을 형성하였다.

② 각 실시예의 액상 조성물을 사용하여 형성한 칼라 필터상에 패터닝된 1 ㎠의 ITO 막을 형성한 후, 그 ITO 막 위에 ①과 동일하게 하여 액정 배향제의 도막을 형성하였다.

③ 각 비교예의 액상 조성물을 사용하여 형성한 칼라 필터상에 패터닝된 1 ㎠의 ITO 막을 형성한 후, 그 ITO 막 위에 ①과 동일하게 하여 액정 배향제의 도막을 형성하였다.

④ 유리 기판의 한 면에 ITO 막(연속막)을 형성한 후, 그 ITO 막 위에 ①과 동일하게 하여 액정 배향제의 도막을 형성하였다.

⑤ 이어서, ① 내지 ④에서 얻은 각 기판상의 도막의 표면에 레이온제의 천을 감은 롤을 구비한 러빙 머신을 이용, 러빙 처리를 행하여 액정 배향막을 형성하였다. 그 때의 러빙 조건은 롤 회전수 400 rpm, 스테이지의 이동 속도 3 cm/초, 털의 압입 길이 0.4 mm이었다.

⑥ 이와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판 중, ①, ② 또는 ③의 처리를 거친 각각의 기판을 ④의 처리를 거친 기판과 조합하여 2장 1세트로 하고, 각 세트별로 2장의 기판 외연부에 직경 5.5 ㎛의 실리카 겔 기둥상 스페이서를 함유하는 에폭시 수지계 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포한 후, 각 액정 배향막의 러빙 방향이 90도로 교차하도록 2장의 기판을 간극을 두고 대향 배치하고, 각 기판의 외연부끼리가 당접하도록 압착하여 접착제를 경화시켰다.

⑦ 이어서, 각 세트마다 2장의 기판의 내표면과 접착제의 경화층에 의해 구획된 셀 간격내에 네마틱형 액정 "ZLI-5081"을 주입 충전한 후, 주입 구멍을 밀봉하여 액정셀을 제작하였다. 그 후, 액정셀의 외표면에 편광판을 그 편광 방향이 각 기판상의 액정 배향막의 러빙 방향과 일치하도록 접합하여 액정 표시 소자를 제작하였다.

눌어붙음 현상의 평가 방법:

① 액정 표시 소자에 함수 발생기인인 웨이브 팩트리(WAVE FACTRY; NF 일렉트로닉 인스트루먼트(NF ELECTRONIC INSTRUMENT)사 제품)를 접속하여, AC 3V, DC 1V의 구형파 전압을 인가하고, 그 형태로 액정 표시 소자를 70 ℃에서 1 시간 가열하였다.

② 가열 후의 액정 표시 소자를 구형파 전압을 차단하고, 5분간 방냉한 후, 상기 함수 발생기에 의해 30 Hz, 중간조 전압의 구형파 전압을 인가하였다.

③ LCD EVALUATION SYSTEM(포탈(Photal)사 제품)을 사용하여 액정 표시 소자의 표시에 관한 주파수 출현 펄스의 데이터로부터 얻어지는 주파수 파형을, 오실로스코프 54600A OSCILLOSCOPE(휴렛 패커드(HEWLETT PACKARD)사 제품)에 도입하고, FFT 분석기 R9211C FFT SERVO ANALYZER(어드밴테스트(ADVANTEST)사 제품)에 의해, 주파수 강도를 측정하였다.

④ 상기 함수 발생기에 의해 오프셋 전압을 인가하고, 주파수 파형이 완전히 없어지는 점의 오프셋 전압을 측정하여 주파수 소거 전압(즉, 눌어붙음 현상 제거 전압)으로 한다. 눌어붙음 현상의 정도는 주파수 소거 전압이 클수록 현저해져, 주파수 소거 전압이 50 mV 미만이면 눌어붙음 현상이 발생하지 않지만, 50 mV 이상이면 눌어붙음 현상이 발생한다. 따라서, 주파수 소거 전압이 50 mV 미만인 경우를 눌어붙음 현상이 발생하지 않는 것으로 하고, 주파수 소거 전압이 50 mV 이상인 경우를 눌어붙음 현상이 발생하는 것으로 하였다.

발명의 효과

본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물은 현상시의 화소 패턴에 누락 또는 박리를 발생시키지 않으며, 표시 패널로 만들었을 때에 눌어붙음 현상 등의 표시 불량이 발생하는 것이 없고, 또한 막형성 후의 기계적 강도가 우수하며, 화소 기판과의 밀착성, 패턴 형상도 양호한 칼라 필터를 만들 수가 있다.

따라서, 본 발명의 칼라 필터용 감방사선성 조성물은 특히 칼라 촬상관 소자에 바람직하게 사용될 뿐만 아니라 칼라 액정 표시 장치, 칼라 센서 등에도 유용하다.