



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월25일
(11) 등록번호 10-2435805
(24) 등록일자 2022년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0178999
(22) 출원일자 2014년12월12일
심사청구일자 2019년11월14일
(65) 공개번호 10-2015-0070017
(43) 공개일자 2015년06월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-259318 2013년12월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011039316 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
핫토리, 세이타로
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
오모테, 마사토
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 17 항

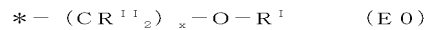
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 착색 조성물, 착색 경화막 및 표시 소자

(57) 요약

본 발명의 과제는 밀착성 및 내용제성의 양쪽이 우수한 착색 경화막, 상기 경화막을 부여하는 착색 조성물 및 상기 경화막을 구비하는 표시 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 해결수단은, (A) 착색제, (B) 결합제 수지, (C) 라디칼 중합성 화합물, (D) 광 라디칼 발생제, 및 (E) 하기 화학식 (E0)으로 표현되는 기가 방향환에 직결된 구조를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 착색 조성물이다.



(화학식 (E0) 중, R^I은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^{II}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, x는 1 또는 2이고, 「*」는 방향환에 직접 결합하는 결합손을 나타냄)

(72) 발명자

와다, 나츠코

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

마시마, 히로시

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

마츠모토, 류

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

이토, 아츠시

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

(56) 선행기술조사문헌

JP2011065170 A*

KR100933735 B1*

JP2007016214 A*

JP2013242348 A*

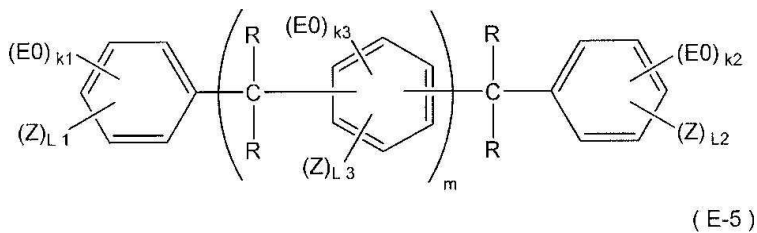
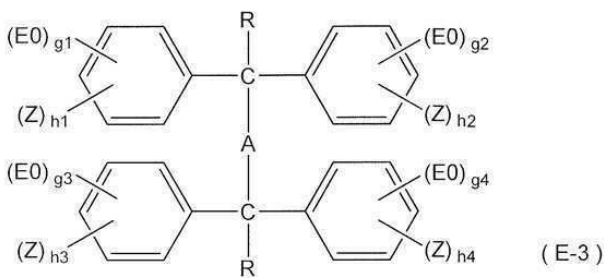
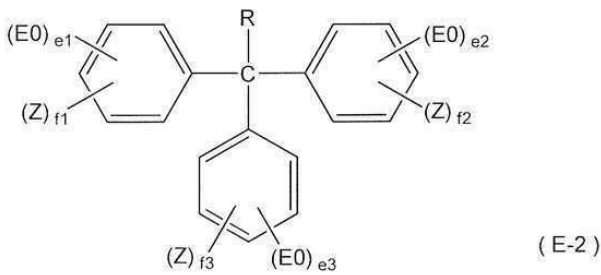
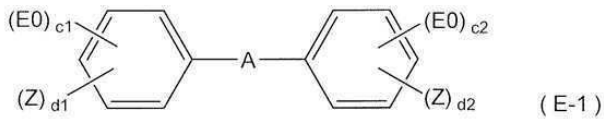
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

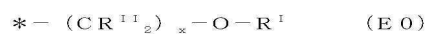
청구범위

청구항 1

- (A) 착색제,
- (B) 결합제 수지,
- (C) 라디칼 중합성 화합물,
- (D) 광 라디칼 발생제, 및
- (E) 하기 화학식 (E-1) 내지 (E-3) 및 (E-5)로 표현되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 네가티브형 착색 조성물.



[화학식 (E-1) 내지 (E-3) 및 (E-5) 중,
E0은 각각 독립적으로 하기 화학식 (E0)



[화학식 (E0) 중, R^I 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^{II} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, x는 1 또는 2이고, 「*」는 방향환에 직접 결합하는 결합손을 나타냄] 으로 표현되는 기이고,

Z는 각각 독립적으로 수산기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 8의 알콕시알콕시기, 또는 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기이며,

R은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

A는 각각 독립적으로 단결합 또는 $-CR_2-$ (단, R은 상기와 동일한 의미임)이며;

c1, c2, d1 및 d2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $c1+d1=0$ 내지 5 및 $c2+d2=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, c1 및 c2 중 적어도 하나는 0이 아니고;

e1 내지 e3 및 f1 내지 f3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $e1+f1=0$ 내지 5, $e2+f2=0$ 내지 5 및 $e3+f3=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, e1 내지 e3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

g1 내지 g4 및 h1 내지 h4는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $g1+h1=0$ 내지 5, $g2+h2=0$ 내지 5, $g3+h3=0$ 내지 5 및 $g4+h4=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, g1 내지 g4 중 적어도 하나는 0이 아니고;

k1, k2, L1 및 L2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

k3 및 L3은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 $k1+L1=0$ 내지 5, $k2+L2=0$ 내지 5 및 $k3+L3=0$ 내지 4의 조건을 만족시키며, k1 내지 k3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

m은 1 내지 5의 정수임]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 (E-1) 내지 (E-3) 및 (E-5)로 표현되는 화합물의 함유 비율이, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, d1, d2, f1 내지 f3, h1 내지 h4 및 L1 내지 L3은 각각 0 또는 1인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 4

(A) 착색제,

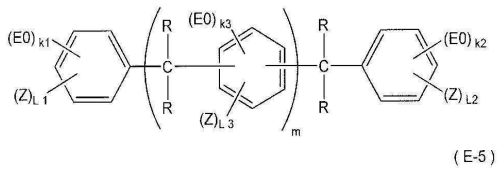
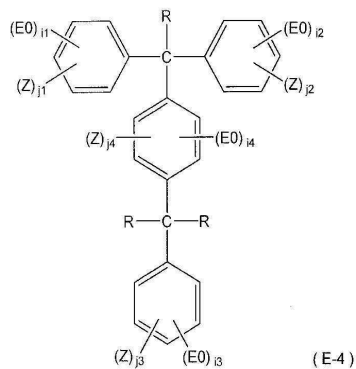
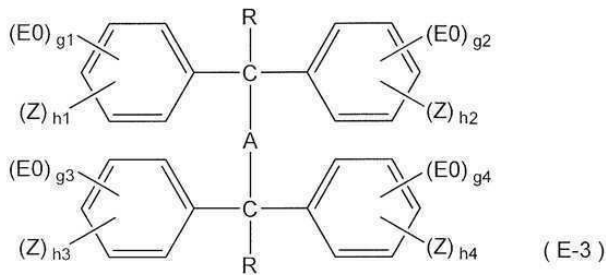
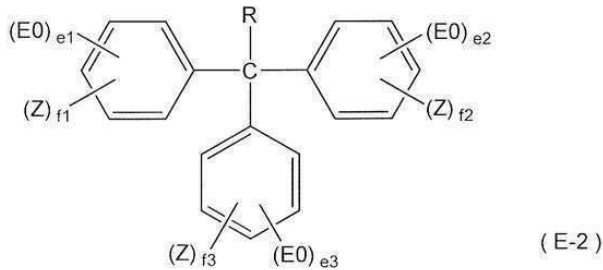
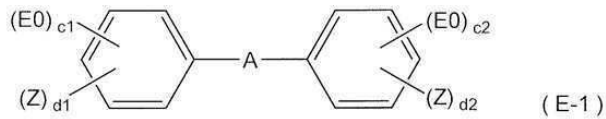
(B) 결합제 수지,

(C) 라디칼 중합성 화합물,

(D) 광 라디칼 발생제, 및

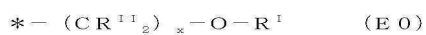
(E) 하기 화학식 (E-1) 내지 (E-5)로 표현되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물

을 함유하는 것을 특징으로 하는 네가티브형 착색 조성물.



[화학식 (E-1) 내지 (E-5) 중,

E0은 각각 독립적으로 하기 화학식 (E0)



[화학식 (E0) 중, R^I은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^{II}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, x는 1 또는 2이고, 「*」는 방향환에 직접 결합하는 결합순을 나타냄] 으로 표현되는 기이고,

Z는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 8의 알콕시알콕시기, 또는 탄소수 2 내지 6의

아실옥시기이며,

R은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

A는 각각 독립적으로 단결합 또는 $-CR_2-$ (단, R은 상기와 동일한 의미임)이며;

c1, c2, d1 및 d2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $c1+d1=0$ 내지 5 및 $c2+d2=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, c1 및 c2 중 적어도 하나는 0이 아니고;

e1 내지 e3 및 f1 내지 f3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $e1+f1=0$ 내지 5, $e2+f2=0$ 내지 5 및 $e3+f3=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, e1 내지 e3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

g1 내지 g4 및 h1 내지 h4는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 $g1+h1=0$ 내지 5, $g2+h2=0$ 내지 5, $g3+h3=0$ 내지 5 및 $g4+h4=0$ 내지 5의 조건을 만족시키며, g1 내지 g4 중 적어도 하나는 0이 아니고;

i1 내지 i3 및 j1 내지 j3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

i4 및 j4는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 $i1+j1=0$ 내지 5, $i2+j2=0$ 내지 5, $i3+j3=0$ 내지 5 및 $i4+j4=0$ 내지 4의 조건을 만족시키며, i1 내지 i4 중 적어도 하나는 0이 아니고;

k1, k2, L1 및 L2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

k3 및 L3은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 $k1+L1=0$ 내지 5, $k2+L2=0$ 내지 5 및 $k3+L3=0$ 내지 4의 조건을 만족시키며, k1 내지 k3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

m은 1 내지 5의 정수임]

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 (E-1) 내지 (E-5)로 표현되는 화합물의 함유 비율이, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (D) 광 라디칼 발생제가 0-아실옥심계 화합물을 포함하는 것인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 7

(A) 착색제,

(B) 결합제 수지,

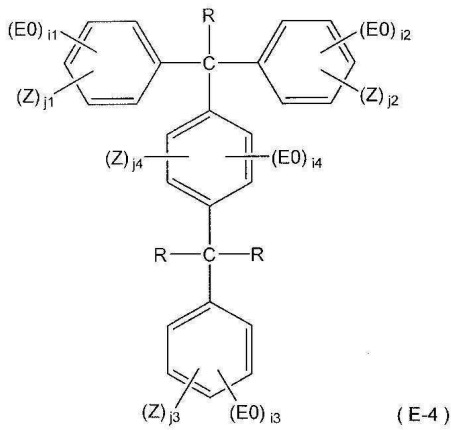
(C) 라디칼 중합성 화합물,

(D) 0-아실옥심계 화합물, 및

(E) 하기 화학식 (E-4)로 표현되는 화합물

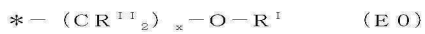
을 함유하며,

상기 (A) 착색제의 함유 비율이, 착색 조성물의 고형분 함계를 기준으로 하여 15 내지 45질량%인 것을 특징으로 하는 네가티브형 착색 조성물.



[화학식 (E-4) 중,

E0은 각각 독립적으로 하기 화학식 (E0)



[화학식 (E0) 중, R^I은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^{II}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, x는 1 또는 2이고, 「*」는 방향환에 직접 결합하는 결합손을 나타냄] 으로 표현되는 기이고,

Z는 각각 독립적으로 수산기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 8의 알콕시알콕시기, 또는 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기이며,

R은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

i1 내지 i3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, j1 내지 j3은 각각 0 또는 1이고,

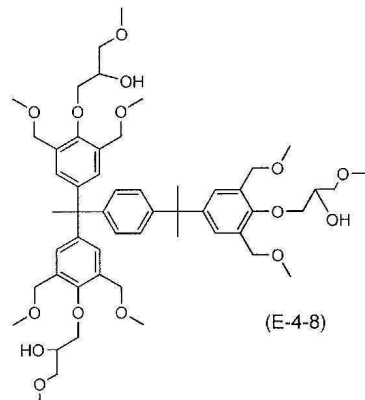
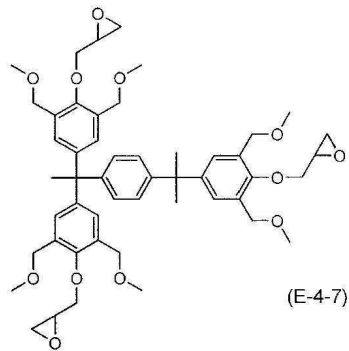
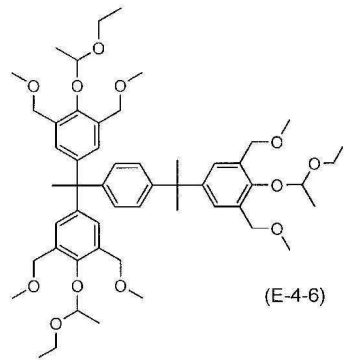
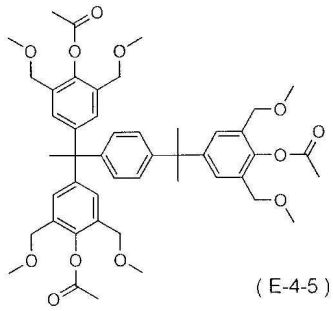
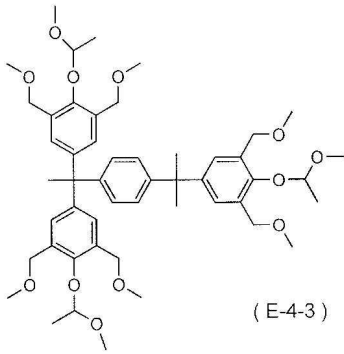
i4 및 j4는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 i1+j1=0 내지 5, i2+j2=0 내지 5, i3+j3=0 내지 5 및 i4+j4=0 내지 4의 조건을 만족시키며, i1 내지 i4 중 적어도 하나는 0이 아님]

청구항 8

제7항에 있어서, j1 내지 j3은 각각 0인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 화학식 (E-4)로 표현되는 화합물은, 하기 화학식 (E-4-3), (E-4-5), (E-4-6), (E-4-7) 또는 (E-4-8)로 표현되는 화합물인 네가티브형 착색 조성물.

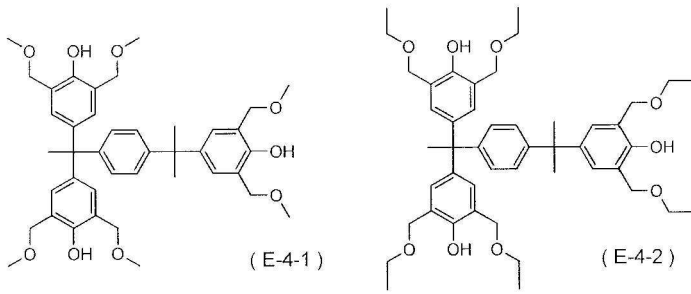


청구항 10

제7항에 있어서, j1 내지 j3은 각각 1인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 화학식 (E-4)로 표현되는 화합물은, 하기 화학식 (E-4-1) 또는 (E-4-2)로 표현되는 화합물인 네가티브형 착색 조성물.



청구항 12

제7항에 있어서, 상기 화학식 (E-4)로 표현되는 화합물의 함유 비율이, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 착색제의 함유 비율이, 착색 조성물의 고형분 함계를 기준으로 하여 15 내지 45질량%인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제5항 및 제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 착색제가 염료를 포함하는 것인 네가티브형 착색 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제5항 및 제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 네가티브형 착색 조성물을 사용하여 형성된 것을 특징으로 하는 착색 경화막.

청구항 16

제15항에 있어서, 화소, 블랙 매트릭스 또는 블랙 스페이서인 착색 경화막.

청구항 17

제15항에 기재된 착색 경화막을 구비하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 착색 조성물, 착색 경화막 및 표시 소자에 관한 것이다. 상세하게는, 투과형 또는 반사형의 컬러 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자, 전자 페이퍼 등의 표시 소자 및 CMOS 이미지 센서 등의 고체 촬상 소자에 적합한 착색 경화막의 형성에 사용되는 착색 조성물, 상기 착색 조성물로 형성된 착색 경화막 및 상기 착색 경화막을 구비하는 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 착색 조성물을 사용하여 컬러 필터를 제조하기 위해서는, 기관 상에, 안료 분산형의 감방사선성 착색 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 상기 도막을 원하는 패턴 형상으로 노광시켜 현상함으로써, 각 색의 패턴 형성 소를 얻는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 및 2). 블랙 매트릭스의 제조 방법으로서, 카본 블랙 분산형의 감방사선성 착색 조성물을 사용하여, 마찬가지로의 조작을 행하여 패턴 형성 블랙 매트릭스를 형성하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 3). 또한 안료 분산형의 착색 조성물을 잉크젯 방식에 의하여 도포·경화시킴으로써, 각 색의 패턴 형성 화소를 형성하는 방법도 알려져 있다(특허문헌 4).

[0003] 상기 일련의 조작에 있어서 도막을 패턴 형상으로 노광하기 위해서는, 원하는 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여 도막에 광을 조사하는 방법에 의한 것이 통상이다. 이때, 도막과 포토마스크 사이에는 소정의 프록시미티 갭(proximity gap)(노광 갭)이 형성된다. 여기서 이상적으로는, 포토마스크의 개구부는 조사한 광이 직접 통과

하고, 페구부는 광을 차단하게 된다. 그러나 포토마스크의 에지부에 있어서 광이 회절하기 때문에, 페구부 중 개구부 근방에 있는 도막에는 소정 노광량보다 약한 강도의 광(누설 광)이 조사되게 된다.

[0004] 도막 중, 상기 누설 광이 조사되는 중간 영역에 대하여, 개구부 영역(노광 영역)과 동일한 거동을 요구할지, 페구부 영역(암 영역)과 동일한 거동을 요구할지는 공정의 구성, 제품의 목적 등에 따라 상이하다. 즉, 예를 들어 네가티브형의 착색 조성물을 예로 들면, 상기 중간 영역이 노광부와 마찬가지로 경화되는, 광감도가 높은 착색 조성물이 요구되는 경우가 있는 반면, 상기 중간 영역이 비노광부와 마찬가지로 경화되지 않는(즉, 현상되는), 마스크 바이어스(mask bias)가 작은(형성 패턴의 마스크 크기 재현성이 높은) 착색 조성물이 요구되는 경우도 있다. 광감도가 높은 것과 마스크 바이어스가 작은 것은 상반되는 특성이며, 양립시키는 것은 통상 곤란하다.

[0005] 종래 알려져 있는 착색 조성물은, 이것이 광감도가 높은 유형인지 마스크 바이어스가 작은 유형인지를 알기 위해서는 시행 착오에 의한 수밖에 없었으며, 다른 특성에 관한 동등성을 유지하면서 고(高)-광감도형의 착색 조성물과 저(低)-마스크 바이어스형의 착색 조성물을 구분하여 제작하는 것은 곤란하였다.

[0006] 그런데 특허문헌 5는 착색 조성물에 특정한 페놀 화합물을 함유하는 착색 조성물에 관한 것이며, 상기 조성물을 사용하면 우수한 패턴 형상을 갖고 기관과의 밀착성이 높은 착색 경화막을 고정밀도로 형성할 수 있다고 설명되어 있다. 이 기술은 확실히 밀착성 및 패턴 형상의 면에서 개선이 보이는 우수한 기술이지만, 본 발명자들의 검토에 의하여, 형성되는 착색 경화막의 내용제성이 부족한 것이 밝혀졌다.

[0007] 그 때문에 당업계에 있어서 밀착성 및 내용제성의 양쪽이 우수한 착색 경화막을 형성할 수 있는 착색 조성물의 필요성이 인식되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (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 제2009-204895호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상술한 현 상황을 타개하고자 하여 이루어진 것이다.
- [0010] 따라서 본 발명의 목적은, 밀착성 및 내용제성의 양쪽이 우수한 착색 경화막, 상기 착색 경화막을 부여하는 착색 조성물 및 상기 경화막을 구비하는 표시 소자를 제공하는 것이다.
- [0011] 상기 착색 조성물은, 광감도가 높은 유형 및 마스크 바이어스가 작은 유형 중 어느 하나를 선택하여, 임의로 구분하여 제작할 수 있는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 의하면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은 첫째,
- [0013] (A) 착색제,
- [0014] (B) 결합제 수지,
- [0015] (C) 라디칼 중합성 화합물,
- [0016] (D) 광 라디칼 발생제, 및

[0017] (E) 하기 화학식 (E0)으로 표현되는 기가 방향환에 직결된 구조를 갖는 화합물
 [0018] 을 함유하는 착색 조성물에 의하여 달성된다.



[0020] [화학식 (E0) 중,

[0021] R^I은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[0022] R^{II}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며,

[0023] x는 1 또는 2이고,

[0024] 「*」는 방향환에 직접 결합하는 결합손을 나타냄]

[0025] 본 발명의 상기 목적 및 이점은 둘째,

[0026] 상술한 착색 조성물을 사용하여 형성된 착색 경화막에 의하여 달성된다.

[0027] 본 발명의 상기 목적 및 이점은 셋째,

[0028] 상술한 착색 경화막을 구비하는 표시 소자에 의하여 달성된다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 밀착성 및 내용제성의 양쪽이 우수한 착색 경화막, 상기 착색 경화막을 부여하는 착색 조성물 및 상기 경화막을 구비하는 표시 소자가 제공된다.

[0030] 상기 착색 조성물은 상기 (E) 화합물의 선택에 의하여, 광감도가 높은 유형 및 마스크 바이어스가 작은 유형 중 어느 하나를 구분하여 제작할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] <(A) 착색제>

[0032] 본 발명의 착색 조성물에 함유되는 (A) 착색제는 특별히 한정되지 않고 사용하는 것이 가능하다. (A) 착색제는 본 발명의 착색 조성물의 용도에 따라 그의 색채, 재질 등을 적절히 선택하여 사용된다.

[0033] (A) 착색제로서는 안료 및 염료 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명의 착색 조성물을 컬러 필터를 구성하는 각 색 화소의 형성에 사용하는 경우, (A) 착색제로서는 휘도, 콘트라스트 및 색순도가 높은 화소를 용이하게 얻을 수 있는 점에서, 유기 안료 및 유기 염료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 착색 조성물을 블랙 매트릭스 또는 블랙 스페이서의 형성에 사용하는 경우, (A) 착색제로서는 무기 안료를 사용하는 것이 바람직하다.

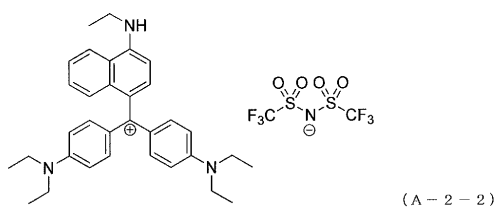
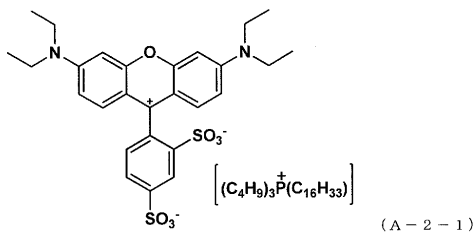
[0035] 안료로서는 유기 안료 및 무기 안료를 들 수 있다.

[0036] 유기 안료의 바람직한 예로서는, 예를 들어 C.I. 피그먼트 레드 166, C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 224, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 그린 58, C.I. 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 80, C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 138, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 150, C.I. 피그먼트 옐로우 180, C.I. 피그먼트 옐로우 211, C.I. 피그먼트 오렌지38, C.I. 피그먼트 바이올렛 23 등의 컬러 인덱스(C.I.)명이 붙여진 안료;

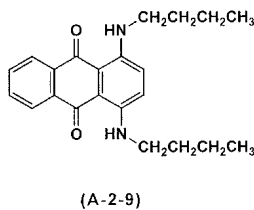
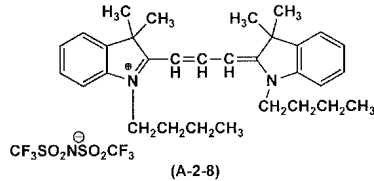
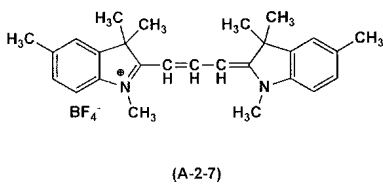
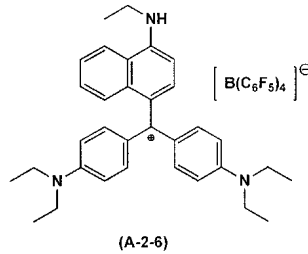
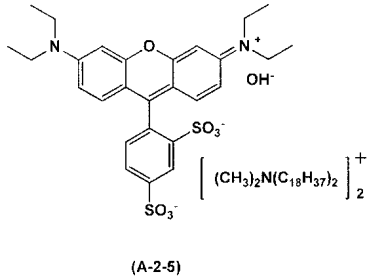
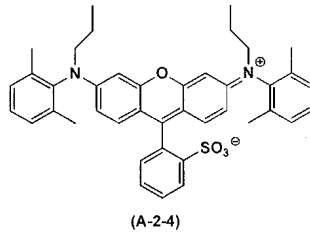
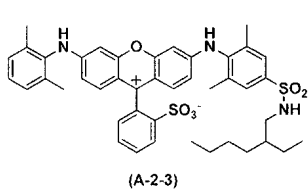
[0037] 레이크 안료 등을 들 수 있다. 레이크 안료로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2011-186043호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같은, 트리아릴메탄계 염료를 이소폴리산, 헤테로폴리산 등으로 레이크화하여 얻어지는 트리아릴메탄계 레이크 안료;

[0038] 일본 특허 공개 제2010-191304호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같은, 크산텐계 염료를 이소폴리산, 헤테로폴리산 등으로 레이크화하여 얻어지는 크산텐계 레이크 안료 등을 들 수 있다.

- [0039] 무기 안료의 바람직한 예로서는, 예를 들어 카본 블랙, 티타늄 블랙 등을 들 수 있다.
- [0040] 안료는, 예를 들어 재결정법, 재침전법, 용제 세정법, 승화법, 진공 가열법 등, 또는 이들의 조합에 의하여 정제한 후에 사용할 수도 있고;
- [0041] 그의 입자 표면을 수지로 개질하여 사용할 수도 있으며;
- [0042] 예를 들어 일본 특허 공개 (평)08-179111호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같은 솔트 밀링(salt milling)에 의하여 그의 1차 입자를 미세화한 후에 사용할 수도 있다.
- [0043] 또한 안료는 필요에 따라 분산제, 분산 보조제 등과 함께 사용할 수도 있다. 분산제로서는, 예를 들어 양이온계, 음이온계, 비이온계 등의 적절한 분산제를 사용할 수 있지만, 중합체 분산제 또는 안료 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 중합체 분산제로서는, 예를 들어 아크릴계 공중합체(아크릴계 분산제), 폴리우레탄(우레탄계 분산제), 폴리에스테르계 분산제, 폴리에틸렌이민계 분산제, 폴리알릴아민계 분산제 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 중합체 분산제는 상업적으로 입수할 수 있다. 그의 구체예로서는
- [0045] 상기 아크릴계 분산제로서, 예를 들어 디스퍼빅(Disperbyk)-2000, 디스퍼빅-2001, BYK-LPN6919, BYK-LPN21116, BYK-LPN22102(이상, 빅 케미(BYK)사 제조) 등을;
- [0046] 상기 우레탄계 분산제로서, 예를 들어 디스퍼빅-161, 디스퍼빅-162, 디스퍼빅-165, 디스퍼빅-167, 디스퍼빅-170, 디스퍼빅-182(이상, 빅 케미(BYK)사 제조), 솔스퍼스 76500(니혼 루브리졸(주) 제조) 등을;
- [0047] 상기 폴리에스테르계 분산제로서, 예를 들어 이지스퍼 PB821, 이지스퍼 PB822, 이지스퍼 PB880, 이지스퍼 PB881(이상, 아지노모토 파인테크노(주) 제조) 등을;
- [0048] 상기 폴리에틸렌이민계 분산제로서, 예를 들어 솔스퍼스 24000(니혼 루브리졸(주) 제조) 등 외에, BYK-LPN21324(빅 케미(BYK)사 제조)를 각각 들 수 있다.
- [0049] 상기 안료 유도체로서는, 예를 들어 안료의 술폰산 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 구리프탈로시아닌술폰산 유도체, 디케토피롤로피롤술폰산 유도체, 퀴노프탈론의 술폰산 유도체 등을 예시할 수 있다.
- [0050] 상기와 같은 분산제의 사용량은, (A) 착색제 중의 안료 100질량부에 대하여 60질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 5 내지 50질량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 특히 10 내지 40질량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 염료로서는 유기 염료를 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어 크산텐계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 시아닌계 염료, 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2010-32999호 공보, 일본 특허 공개 제2010-254964호 공보, 일본 특허 공개 제2011-138094호 공보, 국제 공개 제2010/123071호 공보, 일본 특허 공개 제2011-116803호 공보, 일본 특허 공개 제2011-117995호 공보, 일본 특허 공개 제2011-133844호 공보, 일본 특허 공개 제2011-174987호 공보 등에 개시된 유기 염료가 적합하다. 구체적으로는, 예를 들어 하기 화학식 (A-2-1) 내지 (A-2-9)의 각각으로 표현되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0052]



[0053]

[0054] 상기 중, (A-2-1) 및 (A-2-3) 내지 (A-2-5)의 각각으로 표현되는 화합물은 크산텐계 염료이며;

[0055] (A-2-2) 및 (A-2-6)의 각각으로 표현되는 화합물은 트리아틸메탄계 염료이고;

[0056] (A-2-7) 및 (A-2-8)의 각각으로 표현되는 화합물은 시아닌계 염료이며; 그리고

[0057] (A-2-9)로 표현되는 화합물은 안트라퀴논계 염료이다.

[0058] 본 발명의 착색 조성물에 있어서 (A) 착색제로서의 안료 및 염료는 각각 1종 단독으로 사용할 수도 있고 임의의 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한 안료와 염료를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0059] 당해 기술 분야에 있어서는, 일반적으로 염료를 포함하는 착색 조성물을 사용하여 형성된 착색 경화막은 내용제성이 부족하다고 인식되어 있다. 그러나 본 발명의 착색 조성물은, (A) 착색제로서 염료를 함유하는 경우에도 내용제성이 우수한 착색 경화막을 형성하는 것이 가능하다. 이 경우의 (A) 착색제에 있어서의 염료의 함유량은, (A) 착색제의 전량에 대하여 10질량% 이상으로 할 수 있고, 나아가 20질량% 이상으로 할 수 있으며, 특히 30질량% 이상으로 하더라도 내용제성이 우수한 착색 경화막을 얻을 수 있다.

[0060] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (A) 착색제의 함유 비율은, 착색 조성물의 고형분(착색 조성물 중의 용매 이외의 성분을 말함. 이하 동일)의 합계를 기준으로 하여 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하며, 15질량% 이상이 더욱 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 더욱 바람직하며, 그리고 80질량% 이하가 바람직하고, 60질량% 이하가 보다 바람직하며, 55질량% 이하가 더 바람직하고, 50질량% 이하가 더욱 바람직하며, 45질량% 이하가 더욱 더 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 더욱 더 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물 중의 (A) 착색제의 함유 비율의 범위로서는, 착색 조성물의 고형분 합계를 기준으로 하여 바람직하게는 5 내지 80질량%이고, 보다 바람직하게는 5 내지 60질량%이며, 더욱 바람직하게는 10 내지 50질량%이고, 특히 바

람직하게는 15 내지 45질량%이다. (A) 착색제의 함유 비율을 상술한 범위로 함으로써, 형성되는 착색 경화막이 화소인 경우에는, 휘도가 높으며, 색순도 및 내열성이 우수한 것이 되고, 형성되는 착색 경화막이 블랙 매트릭스 또는 블랙 스페이서인 경우에는, 내열성 및 차광성이 우수한 것이 되는 점에서 바람직하다.

[0061] 또한 한층 더 감도가 우수한 착색 조성물을 얻는다는 관점에서, 본 발명의 착색 조성물 중의 (A) 착색제의 함유 비율은, 착색 조성물의 고휘분 함계를 기준으로 하여 바람직하게는 10 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 15 내지 45질량%이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 40질량%이다.

[0062] 한편, 마스크 바이어스가 보다 작은 착색 조성물을 얻는다는 관점에서, 본 발명의 착색 조성물 중의 (A) 착색제의 함유 비율은, 착색 조성물의 고휘분 함계를 기준으로 하여 바람직하게는 5 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 10 내지 50질량%이며, 더욱 바람직하게는 15 내지 45질량%이다.

[0063] 본 발명의 착색 조성물은, 착색제의 함유 비율이 높더라도 내용제성 및 밀착 성이 우수한 착색 경화막을 형성할 수 있으므로, 일반적으로 착색제의 함유 비율이 높아지는 경향이 있는 녹색 화소, 적색 화소의 형성에 바람직하게 사용할 수 있으며, 특히 녹색 화소의 형성에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0064] <(B) 결합제 수지>

[0065] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (B) 결합제 수지는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 산성 관능기를 갖는 수지인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 갖는 수지이며, 더욱 바람직하게는 카르복실기를 갖는 수지이다.

[0066] 본 발명에 있어서의 (B) 결합제 수지로서 특히 바람직하게는,

[0067] (b1) 1개 이상의 카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체와,

[0068] (b2) 다른 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체

[0069] 의 공중합체(카르복실기 함유 중합체 (1));

[0070] 카르복실기와, 중합성 불포화 결합을 갖는 중합체(카르복실기 함유 중합체 (2)) 등을 들 수 있다.

[0071] 카르복실기 함유 중합체 (1)의 원료인 불포화 단량체 (b1)로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 말레산, 무수말레산, 숙신산모노 [2-(메트)아크릴로일옥시메틸], ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트, p-비닐벤조산 등을 들 수 있다.

[0072] 이들 불포화 단량체 (b1)은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

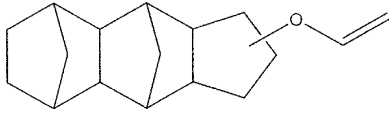
[0073] 불포화 단량체 (b2)로서는, 예를 들어 N-위치 치환 말레이미드, 방향족 비닐 화합물, (메트)아크릴산에스테르, 비닐에테르, 거대 단량체 등을 들 수 있다. 이들의 구체예로서는,

[0074] 상기 N-위치 치환 말레이미드로서, 예를 들어 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등을;

[0075] 상기 방향족 비닐 화합물로서, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, p-히드록시스티렌, p-히드록시-α-메틸스티렌, p-비닐벤질글리시딜에테르, 아세나프틸렌 등을;

[0076] 상기 (메트)아크릴산에스테르로서, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(중합도 2 내지 10)메틸에테르(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(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, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데센-8-일(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 4-히드록시페닐(메트)아크릴레이트, 파라쿠밀페놀의 에틸렌옥시드 변성(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 3- [(메트)아크릴로일옥시메틸] 옥세탄, 3- [(메트)아크릴로일옥시메틸] -3-에틸옥세탄 등을;

[0077] 상기 비닐에테르로서, 예를 들어 시클로헥실비닐에테르, 이소보르닐비닐에테르, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일비닐에테르, 3-(비닐옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 하기 화학식



- [0078]
- [0079] 으로 표현되는 화합물 등을;
- [0080] 상기 거대 단량체로서, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리-n-부틸(메트)아크릴레이트, 폴리실록산과 같은 중합체 분자쇄의 말단에 모노(메트)아크릴로일기를 갖는 거대 단량체 등을 각각 들 수 있다.
- [0081] 이들 불포화 단량체 (b2)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0082] 카르복실기 함유 중합체 (1)에 있어서의 불포화 단량체 (b1)의 공중합 비율은, 불포화 단량체 (b1) 및 불포화 단량체 (b2)의 합계에 기초하여 바람직하게는 5 내지 50질량%이고, 보다 바람직하게는 10 내지 40질량%이다. 불포화 단량체 (b1)을 상술한 공중합 비율로 공중합하여 얻어진 카르복실기 함유 중합체 (1)을 함유하는 착색 조성물은, 보존 안정성 및 알칼리 현상성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0083] 카르복실기 함유 중합체 (1)의 구체예는, 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 제2004-101728호 공보 등에 개시되어 있다.
- [0084] 카르복실기 함유 중합체 (2)로서는, 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)9-325494호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-140144호 공보, 일본 특허 공개 제2008-181095호 공보 등에 개시되어 있는 중합체를 사용할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (B) 결합제 수지에 대하여, 테트라히드로푸란을 용출 용매로 하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 1,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게는 3,000 내지 50,000이다. 이러한 Mw의 (B) 결합제 수지를 사용함으로써, 도포 시의 건조 이물의 발생을 가급적 억제할 수 있어, 양호한 형상을 갖는 패턴 형상의 경화막을 높은 해상도 및 높은 잔막률로 형성할 수 있으며, 게다가 얻어지는 경화막의 내열성, 전기 특성, 내용제성, 밀착성 등을 한층 더 높일 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0086] (B) 결합제 수지의 Mw와 수 평균 분자량 Mn의 비(Mw/Mn)는 바람직하게는 1.0 내지 5.0이고, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.0이다. 여기서 Mn은, 테트라히드로푸란을 용출 용매로 하여 GPC로 측정된 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이다.
- [0087] 상기와 같은 (B) 결합제 수지는 적당한 불포화 단량체 또는 그의 혼합물을 원료로 하여, 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어 일본 특허 공개 제2003-222717호 공보, 일본 특허 공개 제2006-259680호 공보, 국제 공개 제2007/029871호 공보 등에 개시되어 있는 방법에 의하여, 구조, Mw/Mn 등이 적절히 제어된 결합제 수지를 제조할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (B) 결합제 수지로서, 상기와 같은 중합체를 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (B) 결합제 수지의 함유량은, (A) 착색제 100질량부에 대하여 바람직하게는 10 내지 1,000질량부이고, 보다 바람직하게는 20 내지 500질량부이다. (B) 결합제 수지를 상술한 범위로 함유하는 착색 조성물은 보존 안정성이 우수하고, 도막의 알칼리 현상성이 양호하며, 얻어지는 경화막의 내용제성, 밀착성, 색도 특성이 한층 더 높아지는 점에서 바람직하다.
- [0090] <(C) 라디칼 중합성 화합물>
- [0091] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (C) 라디칼 중합성 화합물은, 라디칼 중합 가능한 기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이다. 라디칼 중합 가능한 기로서는, 예를 들어 에틸렌성 불포화기, 옥시라닐기, 옥세타닐기, N-알콕시메틸아미노기 등을 들 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 기로서는 (메트)아크릴로일기가 바람직하다.
- [0092] 본 발명에 있어서의 (C) 라디칼 중합성 화합물로서는, (메트)아크릴로일기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물 및 N-알콕시메틸아미노기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물로 이루어지는 군에서 선택하여 사용하는 것이 바람

직하다.

- [0093] 상기 (메트)아크릴로일기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들어 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 알킬렌옥시드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 다관능 이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트, 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트와 산무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 지방족 폴리히드록시 화합물로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜과 같은 2가의 지방족 폴리히드록시 화합물; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물 등을 들 수 있다.
- [0095] 상기 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트 등을;
- [0096] 상기 다관능 이소시아네이트로서는, 예를 들어 톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등을 각각 들 수 있다.
- [0097] 상기 산무수물로서는, 예를 들어 2염기산의 무수물, 4염기산의 2무수물 등을 들 수 있으며, 이들의 구체예로서는
- [0098] 상기 2염기산의 무수물로서, 예를 들어 무수숙신산, 무수말레산, 무수글루타르산, 무수이타콘산, 무수프탈산, 헥사히드로무수프탈산 등을;
- [0099] 상기 4염기산의 2무수물로서, 예를 들어 무수피로멜리트산, 비페닐테트라카르복실산2무수물, 벤조페논테트라카르복실산2무수물 등을 각각 들 수 있다.
- [0100] 상기 카프로락톤 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)11-44955호 공보의 단락 [0015] 내지 [0018]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌옥시드 변성된 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어
- [0101] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 비스페놀A디(메트)아크릴레이트,
- [0102] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트,
- [0103] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트,
- [0104] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트,
- [0105] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트,
- [0106] 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드에서 선택되는 적어도 1종에 의하여 변성된 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 N-알콕시메틸아미노기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들어 멜라민 구조, 벤조구아나민 구조 또는 우레아 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 여기서 멜라민 구조란 트리아진환의 1개 이상을, 벤조구아나민 구조란 페닐기 치환 트리아진환의 1개 이상을 각각 기본 골격으로서 갖는 화학 구조를 말하며, 멜라민, 벤조구아나민 및 이들의 축합물을 포함하는 개념이다. N-알콕시메틸아미노기를 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 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.
- [0108] 본 발명에 있어서의 (C) 라디칼 중합성 화합물로서는, 상기 중, 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시켜 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(알콕

시메틸)멜라민 및 N,N',N'-테트라(알콕시메틸)벤조구아나민이 바람직한 화합물 군이다. 3가 이상의 지방족 폴리히드록시 화합물과 (메트)아크릴과 산을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 중에서는, 트리메틸 올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트가;

- [0109] 카르복실기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 중에서는, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트와 무수숙신산을 반응시켜 얻어지는 화합물 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 무수숙신산을 반응시켜 얻어지는 화합물이, 형성되는 착색 경화물이 고강도이고 표면 평활성이 우수하며, 미노광부의 기관 상 및 차광층 상에 바탕 오염, 막 잔류 등을 발생시키기 어려운 점에서 특히 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 착색 조성물에 있어서 (C) 라디칼 중합성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (C) 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, (A) 착색제 100질량부에 대하여 바람직하게는 10 내지 1,000질량부이고, 보다 바람직하게는 20 내지 700질량부이며, 더욱 바람직하게는 50 내지 500질량부이다.
- [0112] (C) 라디칼 중합성 화합물을 상술한 범위로 함유하는 착색 조성물은, 도막의 현상성이 우수하고, 미노광부의 기관 상 또는 차광층 상에 바탕 오염, 막 잔류 등의 문제가 발생하는 것을 가급적 억제할 수 있음과 동시에, 도막의 경화성도 우수하게 되므로 바람직하다.
- [0113] <(D) 광 라디칼 발생제>
- [0114] 본 발명의 착색 조성물에 함유되는 (D) 광 라디칼 발생제는 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등의 광을 조사함으로써, 상기 (C) 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합을 개시할 수 있는 활성종으로서 라디칼을 발생하는 화합물이다.
- [0115] 이러한 (D) 광 라디칼 발생제로서는, 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 등을 들 수 있다.
- [0116] 본 발명의 착색 조성물에 있어서 (D) 광 라디칼 발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0117] 본 발명에 있어서의 (D) 광 라디칼 발생제로서는 티오크산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물 및 0-아실옥심계 화합물의 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 0-아실옥심계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0118] (D) 광 라디칼 발생제의 구체에는 이하와 같다.
- [0119] 상기 티오크산톤계 화합물로서, 예를 들어 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을;
- [0120] 상기 아세토페논계 화합물로서, 예를 들어 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)부탄-1-온 등을;
- [0121] 상기 비이미다졸계 화합물로서, 예를 들어 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;
- [0122] 상기 트리아진계 화합물로서, 예를 들어 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 화합물 등을;
- [0123] 상기 0-아실옥심계 화합물로서, 예를 들어 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-디옥솔라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일] -, 1-(0-아세틸옥심) 등을 각각 들 수 있다. 0-아실옥심계 화합물의 시판품으로서, 예를 들어 NCI-831, NCI-930(이상, (주)아데카(ADEKA)사 제조), DFI-020, DFI-091(이상, 다이토 케미스(주) 제조) 등을 예시할 수 있다.

[0124] 본 발명에 있어서의 (D) 광 라디칼 발생제로서 비이미다졸계 화합물을 사용하는 경우에는, 상기 화합물과 함께 수소 공여체를 사용하는 것이, 광감도를 보다 높게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 여기서 「수소 공여체」란, 광 조사에 의하여 비이미다졸계 화합물로부터 발생한 라디칼에 대하여 수소 원자를 공여할 수 있는 화합물이다. 이러한 수소 공여체로서는, 예를 들어 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤조옥사졸 등의 머캅탄계 수소 공여체; 및 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 아민계 수소 공여체를 들 수 있다. 이들 수소 공여체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있지만, 머캅탄계 수소 공여체 중 적어도 1종과 아민계 수소 공여체 중 적어도 1종을 조합하여 사용하는 것이, 광감도를 극히 높게 할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0125] 한편, 본 발명에 있어서의 (D) 광 라디칼 발생제로서, 비이미다졸계 화합물 이외의 광 라디칼 발생제, 바람직하게는 티오크산톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 트리아진계 화합물 및 0-아실옥심계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 경우, 이들 광 라디칼 발생제와 함께 증감제를 사용할 수도 있다. 이러한 증감제로서는, 예를 들어 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산2-에틸헥실, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 7-디에틸아미노-3-(4-디에틸아미노벤조일)쿠마린, 4-(디에틸아미노)칼콘 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.

[0126] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (D) 광 라디칼 발생제의 함유 비율은, (C) 라디칼 중합성 화합물 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 120질량부이고, 보다 바람직하게는 1 내지 100질량부이다. (D) 광 라디칼 발생제의 함유 비율을 상술한 범위로 설정함으로써, 착색 조성물의 경화성을 보다 양호하게 할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0127] (D) 광 라디칼 발생제로서 비이미다졸계 화합물을 사용하고, 상기 비이미다졸계 화합물과 함께 수소 공여체를 사용하는 경우, 수소 공여체의 함유량은 비이미다졸계 화합물 100질량부에 대하여 바람직하게는 500질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 50 내지 300 질량부이며;

[0128] (D) 광 라디칼 발생제로서 비이미다졸계 화합물 이외의 광 라디칼 발생제를 사용하고, 상기 광 라디칼 발생제와 함께 증감제를 사용하는 경우, 증감제의 함유량은 비이미다졸계 화합물 이외의 광 라디칼 발생제 100질량부에 대하여 바람직하게는 300질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 50 내지 150질량부이다.

[0129] <(E) 화합물>

[0130] 본 발명에 있어서의 (E) 화합물은, 상기 화학식 (E0)으로 표현되는 기가 방향환에 직결된 구조를 갖는 화합물이다.

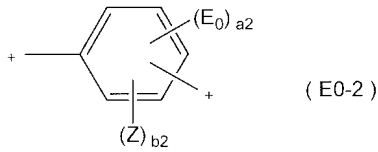
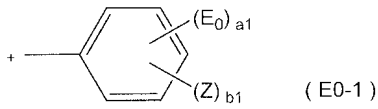
[0131] 상기 화학식 (E0)에 있어서의 R^I 의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다. R^I 은 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0132] R^{II} 는 각각 독립적으로 수소 원자 및 R^I 의 알킬기로서 상기에 예시한 기 중 어느 하나일 수 있지만, 수소 원자인 것이 바람직하다.

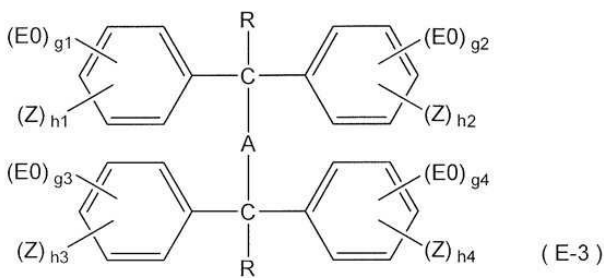
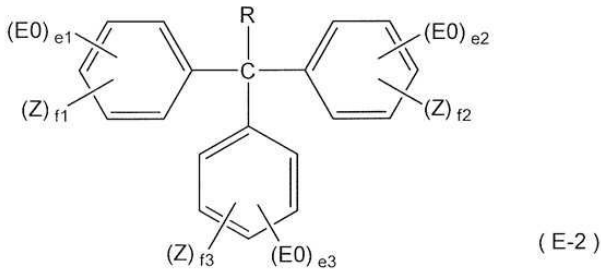
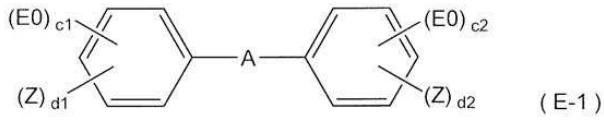
[0133] x는 1인 것이 바람직하다.

[0134] 본 발명에 있어서의 (E) 화합물은, 분자 중에 상기 화학식 (E0)으로 표현되는 기를 2개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 4개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 6 내지 10개이다. 1개의 방향족 환에, 상기 화학식 (E0)으로 표현되는 기가 2개 이상 결합하고 있을 수도 있다.

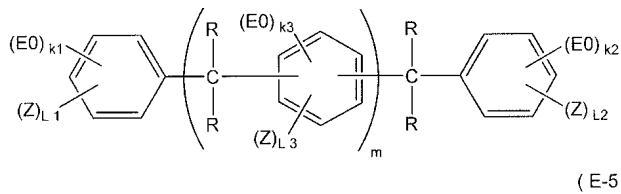
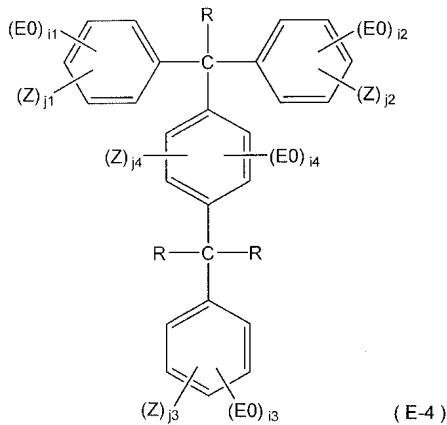
[0135] 본 발명에 있어서의 (E) 화합물은, 하기 화학식 (E0-1)로 표현되는 1가의 기 및 하기 화학식 (E0-2)로 표현되는 2가의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.



- [0136]
- [0137] [화학식 (E0-1) 및 (E0-2) 중의 E0은 각각 상기 화학식 (E0)으로 표현되는 기이고,
- [0138] Z는 각각 독립적으로 수산기 또는 1가의 유기기이며,
- [0139] 「+」는 각각 결합손을 나타내고;
- [0140] 화학식 (E0-1) 중, a1은 1 내지 5의 정수이고, b1은 0 내지 4의 정수이되, 단 a1+b1=1 내지 5의 관계를 만족시키고;
- [0141] (E0-2) 중, a2는 1 내지 4의 정수이고, b2는 0 내지 3의 정수이되, 단 a2+b2=1 내지 4의 관계를 만족시킴]
- [0142] 상기 화학식 (E0-1)에 있어서의 a1 및 상기 화학식 (E0-2)에 있어서의 a2는 각각 독립적으로 1 또는 2인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0143] 상기 화학식 (E0-1) 및 (E0-2)에 있어서의 Z는 수산기 또는 1가의 유기기이다. 이 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 2 내지 8의 알콕시알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 아실옥시기, 글리시딜옥시기, 2,3-디히드록시프로폭시기 등을 들 수 있다. Z로서는, 얻어지는 착색 조성물의 안정성을 보다 높게 한다는 관점에서 수산기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알콕시기 또는 탄소수 2 내지 4의 아실옥시기인 것이 바람직하다. 이들의 구체예로서는 알콕시기로서, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을;
- [0144] 알콕시알콕시기로서, 예를 들어 1-메톡시에톡시기, 2-메톡시에톡시기, 1-에톡시에톡시기, 2-에톡시에톡시기, 1-부톡시에톡시기 등을;
- [0145] 아실옥시기로서, 예를 들어 아세틸옥시기 등을 각각 들 수 있다.
- [0146] 상기 화학식 (E0-1)에 있어서의 b1 및 상기 화학식 (E0-2)에 있어서의 b2는 각각 독립적으로 0 또는 1인 것이 바람직하다.
- [0147] 상기와 같은 기를 갖는 본 발명에 있어서의 (E) 화합물은, 하기 화학식 (E-1) 내지 (E-5)의 각각으로 표현되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다.



[0148]



[0149]

[0150] [화학식 (E-1) 내지 (E-5) 중의 E0 및 Z는, 각각 상기 화학식 (E0-1) 및 (E0-2)에 있어서의 E0 및 Z와 동일한 의미이며,

[0151] R은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 아실기, 페닐기 또는 나프틸기 이고,

[0152] A는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -SO-, -SO₂-, -CR₂-(단, R은 상기와 동일한 의미 임) 또는 하기 화학식 (T-1)로 표현되는 기이며;

[0153] 화학식 (E-1) 중의 c1, c2, d1 및 d2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 c1+d1=0 내지 5 및 c2+d2=0

내지 5의 조건을 만족시키며, c1 및 c2 중 적어도 하나는 0이 아니고;

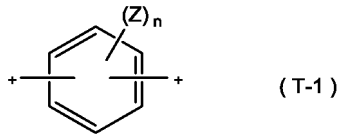
[0154] 화학식 (E-2) 중의 e1 내지 e3 및 f1 내지 f3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 e1+f1=0 내지 5, e2+f2=0 내지 5 및 e3+f3=0 내지 5의 조건을 만족시키며, e1 내지 e3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

[0155] 화학식 (E-3) 중의 g1 내지 g4 및 h1 내지 h4는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이되, 단 g1+h1=0 내지 5, g2+h2=0 내지 5, g3+h3=0 내지 5 및 g4+h4=0 내지 5의 조건을 만족시키며, g1 내지 g4 중 적어도 하나는 0이 아니고;

[0156] 화학식 (E-4) 중의 i1 내지 i3 및 j1 내지 j3은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며, i4 및 j4는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 i1+j1=0 내지 5, i2+j2=0 내지 5, i3+j3=0 내지 5 및 i4+j4=0 내지 4의 조건을 만족시키며, i1 내지 i4 중 적어도 하나는 0이 아니고;

[0157] 화학식 (E-5) 중의 k1, k2, L1 및 L2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며, k3 및 L3은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이되, 단 k1+L1=0 내지 5, k2+L2=0 내지 5 및 k3+L3=0 내지 4의 조건을 만족시키며, k1 내지 k3 중 적어도 하나는 0이 아니고;

[0158] m은 1 내지 5의 정수임]



[0159]

[0160] (상기 화학식 (T-1) 중, Z는 상기 화학식 (E0-1) 및 (E0-2)에 있어서의 Z와 동일한 의미이고, n은 0 내지 4의 정수이며, 「+」는 결합손을 나타냄)

[0161] 상기 화학식 (E-2) 내지 (E-5)에 있어서의 R로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하며, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0162] A로서는, 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기 또는 상기 화학식 (T-1)로 표현되는 기인 것이 바람직하다.

[0163] 상기 화학식 (E-1) 내지 (E-5)에 있어서의 c1, c2, e1 내지 e3, g1 내지 g4, i1 내지 i3 및 k1 내지 k3은 각각 1 또는 2인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하며;

[0164] i4는 0인 것이 바람직하고;

[0165] d1, d2, f1 내지 f3, h1 내지 h4, j1 내지 j3 및 L1 내지 L3은 각각 0 또는 1인 것이 바람직하고, 1인 것이 보다 바람직하며;

[0166] j4는 0인 것이 바람직하다.

[0167] 이러한 (E) 화합물의 구체예로서는

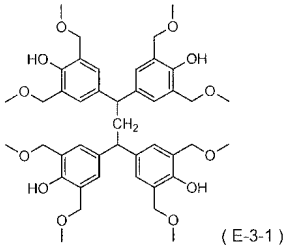
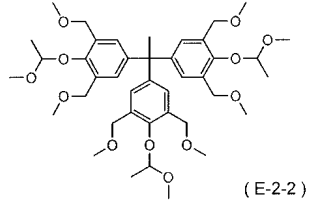
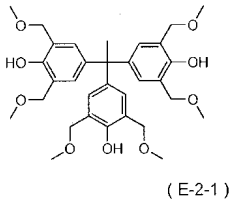
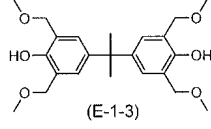
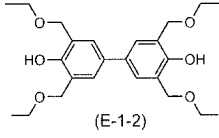
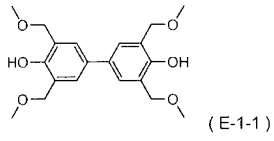
[0168] 상기 화합물 (E-1)로서, 예를 들어 하기 화학식 (E-1-1) 내지 (E-1-3)의 각각으로 표현되는 화합물 등을;

[0169] 상기 화합물 (E-2)로서, 예를 들어 하기 화학식 (E-2-1) 및 (E-2-2)의 각각으로 표현되는 화합물 등을;

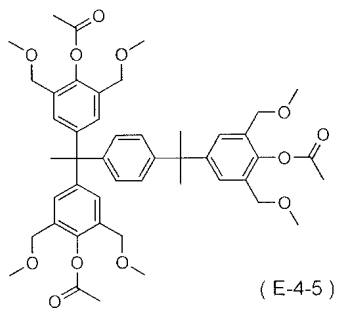
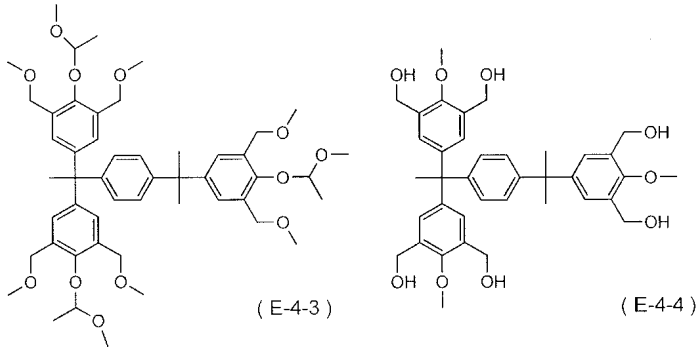
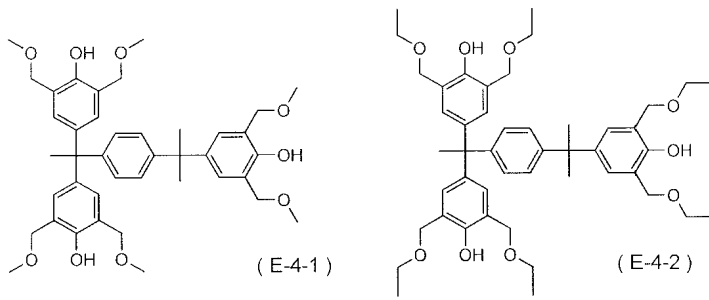
[0170] 상기 화합물 (E-3)으로서, 예를 들어 하기 화학식 (E-3-1)로 표현되는 화합물 등을;

[0171] 상기 화합물 (E-4)로서, 예를 들어 하기 화학식 (E-4-1) 내지 (E-4-8)의 각각으로 표현되는 화합물 등을; 그리고

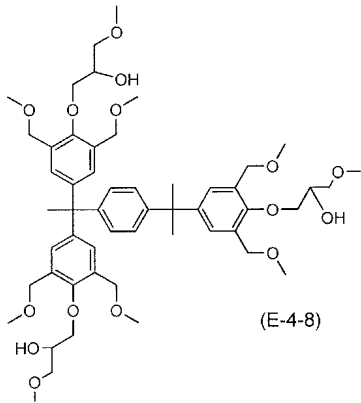
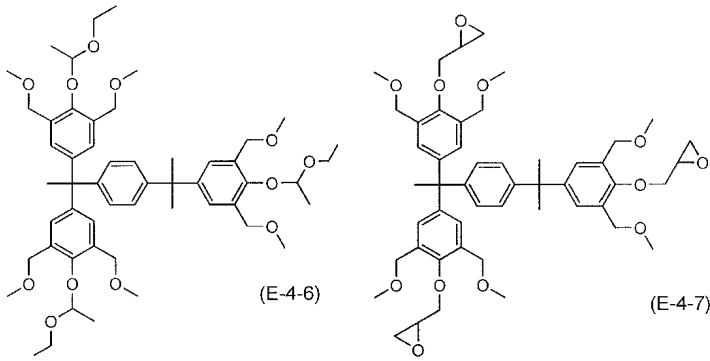
[0172] 상기 화합물 (E-5)로서, 예를 들어 하기 화학식 (E-5-1)로 표현되는 화합물 등을 각각 들 수 있다.



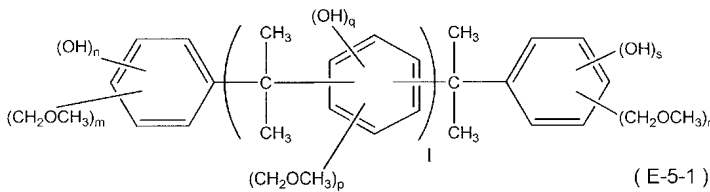
[0173]



[0174]



[0175]



[0176]

[0177]

[화학식 (E-5-1) 중,

[0178]

m, n, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

[0179]

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0180]

l은 0 또는 반복 단위수를 나타내는 임의의 자연수이며,

[0181]

단, m+n 및 r+s는 각각 0 내지 5의 범위 내이고, p+q는 0 내지 4의 범위 내이며, m, r 및 p 중 적어도 하나는 0 이 아님]

[0182]

본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (E) 화합물의 사용량은, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부로 하는 것이 바람직하고, 1 내지 45질량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 3 내지 40질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0183]

상술한 바와 마찬가지로, 본 발명에 있어서의 바람직한 (E) 화합물은 상기 화학식 (E0)으로 표현되는 기 및 기 Z의 양쪽을 갖는다. 여기서 (E) 화합물로서 기 Z가 수산기인 화합물을 사용하면, 마스크 바이어스가 작은 착색 조성물을 얻을 수 있다. 이 경우의 (E) 화합물의 사용량은, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부 이상이 보다 바람직하며, 3질량부 이상이 더욱 바람직하고, 5질량부 이상이 보다 더욱 바람직하며, 그리고 40질량부 이하가 바람직하고, 35질량부 이하가 보다 바람직하고, 30질량부 이하가 더욱 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물 중의 (E) 화합물의 함유량 범위로서는, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 40질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 35질량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 30질량부이다.

[0184]

한편, (E) 화합물로서 기 Z가 1가의 유기기인 화합물을 사용하면, 광감도가 높은 착색 조성물을 얻을 수 있다. 이 경우의 (E) 화합물의 사용량은, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 1질량부 이상이 바람직하고, 2질량부

이상이 보다 바람직하며, 3질량부 이상이 더욱 바람직하고, 그리고 45질량부 이하가 바람직하고, 43질량부 이하가 보다 바람직하며, 40질량부 이하가 더욱 바람직하고, 35질량부 이하가 보다 더욱 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물 중의 (E) 화합물의 함유량 범위로서는, (B) 결합제 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 45질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 40질량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 35질량부이며, 또한 20 내지 45질량부, 나아가 25 내지 43질량부, 더 나아가서는 30 내지 40질량부로 할 수도 있다.

- [0185] <그 외의 성분>
- [0186] 본 발명의 착색 조성물은 상기 (A) 내지 (E) 성분을 필수적인 성분으로서 함유하는데, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의적으로 그 외의 성분을 함유하고 있을 수도 있다. 이러한 그 외의 성분으로서, 예를 들어 유리, 알루미나 등의 충전제;
- [0187] 폴리비닐알코올, 폴리(플루오로알킬아크릴레이트) 등의 고분자 화합물;
- [0188] 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 등의 계면 활성제;
- [0189] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등의 밀착 촉진제;
- [0190] 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸페놀, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 3,9-비스[2-[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라 옥사-스피로[5.5]운데칸, 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 등의 산화 방지제;
- [0191] 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논류 등의 자외선 흡수제;
- [0192] 폴리아크릴산나트륨 등의 응집 방지제;
- [0193] 말론산, 아디프산, 이타콘산, 시트라콘산, 푸마르산, 메사콘산, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 5-아미노-1-헩탄올, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 4-아미노-1,2-부탄디올 등의 잔사 개선제;
- [0194] 숙신산모노 [2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노 [2-(메트)아크릴로일옥시에틸], ω-카르복시폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등의 현상성 개선제 등을 들 수 있다.
- [0195] <용매>
- [0196] 본 발명의 착색 조성물은 필수 성분으로서 상기 (A) 내지 (E) 성분을 함유하고, 임의적으로 그 외의 성분을 함유하는 것인데, 바람직하게는 용매를 더 함유하는 액상 조성물로서 제조된다.
- [0197] 여기서 용매로서는, 상술한 성분을 분산 또는 용해시키고, 이들 성분과 반응하지 않으며, 게다가 적합한 휘발성을 갖는 것이 바람직하고, 이러한 특성을 갖는 용매 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0198] 본 발명의 착색 조성물에 함유되는 용매로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 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;
- [0199] 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산알킬에스테르류;
- [0200] 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올, t-부탄올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, 시클로헥산올 등의 (시클로)알킬알코올류;

- [0201] 디아세톤알코올 등의 케토알코올류;
- [0202] 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0203] 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 다른 에테르류;
- [0204] 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류;
- [0205] 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트 등의 디아세테이트류;
- [0206] 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트 등의 알콕시카르복실산에스테르류;
- [0207] 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산i-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 포름산n-아밀, 아세트산i-아밀, 프로피온산n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산n-프로필, 부티르산i-프로필, 부티르산n-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산n-프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부탄산에틸 등의 다른 에스테르류;
- [0208] 툴루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;
- [0209] N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 또는 락탐류
- [0210] 등을 들 수 있다.
- [0211] 이들 용매 중 용해성, 도포성 등, 및 함유하는 경우에는 안료의 분산성의 관점에서, (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류, 락트산알킬에스테르류, (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 다른 에테르류, 케톤류, 디아세테이트류, 알콕시카르복실산에스테르류, 다른 에스테르류가 바람직하며, 특히 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, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 포름산n-아밀, 아세트산i-아밀, 프로피온산n-부틸, 부티르산에틸, 부티르산i-프로필, 부티르산n-부틸, 피루브산에틸 등을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0212] 본 발명의 착색 조성물에 있어서, 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 착색 조성물의 용매로서 가장 바람직하게는
- [0214] (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류 및 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이거나, 또는
- [0215] (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류와, (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류의 혼합물을 포함하는 경우이다.
- [0216] 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 용매의 함유량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 착색 조성물의 고형분 농도(착색 조성물의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 상기 착색 조성물의 전체 질량에서 차지하는 비율)가 5 내지 50질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 40질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하다. 용매를 상술한 양으로 함유하는 착색 조성물은, 함유하는 각 성분의 분산성이 우수하며, 따라서 조성물로서의 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 도포성이 우수하게 되는 점에서 바람직하다.
- [0217] <착색 조성물의 제조 방법>
- [0218] 본 발명의 착색 조성물은 적당한 방법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어 상술한 (A) 내지 (E) 성분 및 임의 적으로 그 외의 성분을 용매와 함께 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0219] 예를 들어 본 발명의 착색 조성물에 있어서의 (A) 착색제가 안료를 함유하는 것인 경우에는, (A) 착색제를 바람직하게는 분산제의 존재 하에서, 경우에 따라 (B) 결합제 수지의 일부와 함께, 용매 중에서 예를 들어 비즈 밀,

롤 밀 등을 사용하여 분쇄하면서 혼합·분산시켜 안료 분산액으로 하고, 이어서 이 안료 분산액에 (B) 결합제 수지의 나머지분, (C) 내지 (E) 성분 및 임의적으로 그 외의 성분을 첨가하여 혼합함으로써 제조할 수 있다.

- [0220] <착색 경화막의 형성 방법>
- [0221] 상기와 같은 본 발명의 착색 조성물을 사용하여 착색 경화막을 형성할 수 있다. 본 발명에 있어서의 착색 경화막이란, 표시 소자 및 고체 촬상 소자에 사용되는 각 색의 화소; 블랙 매트릭스; 블랙 스페이서 등을 포함하는 개념이다.
- [0222] 본 발명의 착색 조성물을 사용하여 착색 경화막을 형성하기 위해서는, 이하의 어느 한 방법에 의한 것이 바람직하다.
- [0223] 제1 방법은 기관 상에, 본 발명의 착색 조성물을 도포하여 도막을 형성하고, 이어서 상기 도막의 적어도 일부에 광 조사한 후 현상하고, 바람직하게는 더 가열(포스트베이킹)하는 방법이고;
- [0224] 제2 방법은 기관 상에, 잉크젯 방식에 의하여 본 발명의 착색 조성물을 패턴 형상으로 도포하여 도막을 형성하고, 임의적으로 상기 도막에 광 조사한 후, 바람직하게는 더 가열(포스트베이킹)하는 방법이다.
- [0225] 상기 어느 방법에 있어서도, 레드, 그린 및 블루의 3색, 또는 시안, 마젠타 및 옐로우의 3색의 착색 조성물을 사용하여 각 색의 화소가 되는 착색 경화막을 순차적으로 형성함으로써 컬러 필터를 형성할 수 있다. 한편, 흑색의 착색 조성물을 사용하여 흑색의 착색 경화막을 형성함으로써, 블랙 매트릭스 또는 블랙 스페이서를 형성할 수 있다.
- [0226] 상기 기관으로서, 예를 들어 유리, 실리콘, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드 이미드, 폴리이미드 등을 포함하는 기관을 들 수 있다. 이 기관에 대하여, 필요에 따라 약품(예를 들어 실란 커플링제) 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅 처리, 스퍼터링 처리, 기상 반응법에 의한 처리, 진공 증착법에 의한 처리 등의 적절한 전처리를 실시해 둘 수도 있다.
- [0227] 본 발명의 착색 조성물을 컬러 필터의 화소를 형성하기 위하여 사용하는 경우에 사용되는 기관에는, 화소 영역을 구획하도록 블랙 매트릭스가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이 블랙 매트릭스는, 원하는 패턴을 갖는 금속(예를 들어 크롬 등)의 박막, 착색 조성물로 형성된 착색 경화막 동일 수 있다. 패턴 형상의 금속 박막은, 예를 들어 기관 상에 스퍼터링법, 증착법 등에 의하여 형성한 금속 박막에 포토리소그래피를 적용함으로써 형성할 수 있다. 착색 조성물로 형성된 패턴 형상의 착색 경화막은, 흑색의 착색 조성물을 사용하여 본 발명과 마찬가지로의 방법에 의하여 형성할 수 있다. 잉크젯 방식을 사용하는 제2 방법에 있어서는, 상기 블랙 매트릭스는 차광 기능 외에, 잉크젯 방식에 의하여 토출된 각 색 조성물이 혼색되지 않기 위한 장벽 기능도 겸한다. 따라서 이 경우의 블랙 매트릭스는 일정 이상의 막 두께를 갖고 있는 것이 바람직하며, 따라서 이 경우의 블랙 매트릭스는 흑색의 착색 조성물을 사용하여 형성된 흑색 경화막인 것이 바람직하다.
- [0228] 본 발명의 착색 조성물을 블랙 매트릭스의 형성에 사용하는 경우에 사용되는 기관에는, 화소 영역을 구획하는 블랙 매트릭스가 아직 형성되어 있지 않은 기관인 것이 바람직하다.
- [0229] 또한 본 발명의 착색 조성물을 블랙 스페이서의 형성에 사용하는 경우에 사용되는 기관은, 화소 영역을 구획하는 블랙 매트릭스 및 화소의 양쪽이 형성된 기관인 것이 바람직하다
- [0230] 상기 제1 방법에 있어서 기관 상에 착색 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들어 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법), 슬릿 다이 도포법(슬릿 도포법), 바 도포법 등을 들 수 있다. 이들 중, 스프레이법 또는 슬릿 다이 도포법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0231] 상기와 같은 방법 또는 잉크젯 방식에 의하여 도포한 후 이를 도막으로 하기 위해서는, 바람직하게는 도포 후의 착색 조성물을 가열(프리베이킹)하여 용매를 제거하는 방법에 의할 수 있다. 이 프리베이킹의 조건은 바람직하게는 70 내지 110℃에서, 바람직하게는 1 내지 10분 정도이다. 프리베이킹은 감압 하에서 행하는 것이 바람직하다. 감압도로서는, 도달 압력(절대압)이 50 내지 200Pa이 되도록 설정하는 것이 바람직하다.
- [0232] 도막의 두께는, 용매 제거 후의 두께로서 바람직하게는 0.6 내지 12 μ m, 보다 바람직하게는 1.2 내지 10 μ m이다.
- [0233] 형성된 도막에 광 조사할 때 사용되는 광원으로서, 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, 자외선 LED 등을 들 수 있다. 조사하는 광원으로서 190 내지 450nm의 범위에 휘선을 갖는 광원인 것이 바람직하다. 광 조사량은 10 내지 10,000J/m²인 것이 바람직하고,

50 내지 5,000J/m²인 것이 보다 바람직하다.

- [0234] 상술한 현상은 알칼리 현상액을 사용하여 행해진다. 현상 처리에 의하여, 도막 중 미노광부가 제거되어 패턴 형상의 도막이 된다. 이 알칼리 현상액으로서는, 예를 들어 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸암모늄히드록시드, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 수용액에는 필요에 따라, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제; 계면 활성제 등을 적당한 범위에서 첨가하여 사용할 수도 있다.
- [0235] 현상 방법으로서, 예를 들어 샤워 현상법, 스프레이 현상법, 디핑(침지) 현상법, 퍼들(액 고임) 현상법 등을 적용할 수 있다. 현상 조건은 상온에서 5 내지 300초로 하는 것이 바람직하다. 현상 후의 도막은 수세하는 것이 바람직하다.
- [0236] 상기 포스트베이킹은, 예를 들어 180 내지 280℃의 온도에서, 예를 들어 10 내지 60분간 행할 수 있다.
- [0237] 상기와 같이 하여 형성되는 착색 경화막의 막 두께는, 그의 용도에 따라 이하와 같다.
- [0238] 화소: 바람직하게는 0.5 내지 5μm, 보다 바람직하게는 1 내지 3μm
- [0239] 블랙 매트릭스: 바람직하게는 0.5 내지 10μm, 보다 바람직하게는 0.8 내지 5μm
- [0240] 블랙 스페이서: 바람직하게는 0.5 내지 10μm, 보다 바람직하게는 1 내지 7μm
- [0241] 상기와 같이 하여 각 색의 화소를 형성하여 얻어진 화소 패턴은, 이 위에 필요에 따라 보호막을 형성한 후, 투명 도전막 및 스페이서를 이 순서대로 형성함으로써, 표시 소자의 컬러 필터로서 사용할 수 있다.
- [0242] <표시 소자>
- [0243] 본 발명에 있어서의 표시 소자는, 상기와 같이 하여 형성된 화소 및 컬러 필터, 블랙 매트릭스 및 블랙 스페이서로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 착색 경화막을 구비하는 것이다. 상기 표시 소자로서는, 예를 들어 컬러 액정 표시 소자, 유기 EL 표시 소자, 전자 페이퍼 등을 들 수 있다.
- [0244] 상기 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 공지된 적절한 액정 모드를 적용할 수 있다.
- [0245] 상기 컬러 액정 표시 소자는 투과형일 수도 반사형일 수도 있으며, 적절한 구조의 액정 셀을 가질 수 있다. 액정 셀의 구조로서는, 예를 들어 박막 트랜지스터(TFT)가 배치된 구동용 기관과, 컬러 필터가 형성된 대향 기관을 한 쌍으로서 사용하고, 이들 한 쌍의 기관 사이에 액정층을 협지(挾持)한 구조;
- [0246] 박막 트랜지스터(TFT) 및 컬러 필터의 양쪽을 갖는 기관과, ITO(주석을 도핑한 산화인듐) 전극을 형성한 기관을 한 쌍으로서 사용하고, 이들 한 쌍의 기관 사이에 액정층을 협지한 구조
- [0247] 등을 예시할 수 있다.
- [0248] 컬러 액정 표시 장치는, 상술한 액정 셀 외에 백라이트 유닛을 구비할 수 있다. 백라이트 유닛에 있어서의 광원으로서, 예를 들어 냉음극 형광관, 백색 LED 등을 들 수 있다.
- [0249] 상기 유기 EL 표시 소자는 적당한 구조를 채용하는 것이 가능하며, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)11-307242호 공보에 개시되어 있는 구조 등을 채용할 수 있다.
- [0250] 상기 전자 페이퍼는 적당한 구조를 채용하는 것이 가능하며, 예를 들어 일본 특허 공개 제2007-41169호 공보에 개시되어 있는 구조 등을 채용할 수 있다.
- [0251] 상기 고체 촬상 소자는 적당한 구조를 채용하는 것이 가능하며, 예를 들어 일본 특허 제4480740호 명세서에 개시되어 있는 구조 등을 채용할 수 있다.
- [0252] [실시예]
- [0253] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0254] <(B) 결합제 수지의 합성>

- [0255] 합성예 B1
- [0256] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 100질량부를 투입하고 질소 치환하였다. 플라스크 내용물을 80℃로 가열하고, 동일한 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) 6질량부를 포함하는 혼합 용액을 1시간에 걸쳐 적하하고, 이 온도를 유지하여 2시간 중합하였다. 그 후, 반응 용액의 온도를 100℃로 승온시키고, 이 온도를 유지하여 1시간 더 중합함으로써, 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액(고형분 농도 33질량%)을 얻었다. 얻어진 결합제 수지 (B-1)의 Mw는 12,200이며, Mn은 6,500이었다.
- [0257] <안료 분산액의 제조>
- [0258] 제조예 P1
- [0259] (A) 착색제로서 C.I. 피그먼트 그린 58을 9.1질량부 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138을 3.9질량부, 분산제로서 BYK-LPN21116(빅 케미사 제조, 고형분 농도 40질량%)을 용액으로 12.5질량부, (B) 결합제 수지의 일부로서 상기 합성예 B1에서 얻어진 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액을 15.2질량부 및 용매로서 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 59.3질량부를 포함하는 혼합액을, 비즈 밀을 사용하여 12시간 혼합·분산시킴으로써, 안료 분산액 (A-1-1)을 제조하였다.
- [0260] 제조예 P2 내지 P6
- [0261] 상기 제조예 P1에 있어서, (A) 착색제로서 표 1에 기재한 종류 및 양의 안료를 사용한 것 이외에는 제조예 P1과 마찬가지로 하여, 안료 분산액 (A-1-2) 내지 (A-1-6)을 각각 제조하였다.

표 1

	안료의 종류 및 양(질량부)	안료 분산액명
제조예 P1	G58/Y138 = 9. 1/3. 9	A-1-1
제조예 P2	G58/G7/Y129 = 3. 9/5. 2/3. 9	A-1-2
제조예 P3	G7/Y185 = 9. 1/3. 9	A-1-3
제조예 P4	R254/R177 = 6. 5/6. 5	A-1-4
제조예 P5	R254 = 13	A-1-5
제조예 P6	B15:6 = 13	A-1-6

- [0262]
- [0263] 표 1에 있어서의 안료의 약칭은 각각 이하의 의미이다.
- [0264] G58: C.I. 피그먼트 그린 58
- [0265] Y138: C.I. 피그먼트 옐로우 138
- [0266] G7: C.I. 피그먼트 그린 7
- [0267] Y129: C.I. 피그먼트 옐로우 129
- [0268] Y185: C.I. 피그먼트 옐로우 185
- [0269] R254: C.I. 피그먼트 레드 254
- [0270] R177: C.I. 피그먼트 레드 177
- [0271] B15:6: C.I. 피그먼트 블루 15:6
- [0272] <염료의 합성>
- [0273] 합성예 SD1

- [0274] 일본 특허 공개 제2013-190776호 공보의 합성에 1에 따라, 상기 화학식 (A-2-1)로 표현되는 화합물(화합물 (A-2-1))을 합성하였다.
- [0275] 합성에 SD2
- [0276] 일본 특허 공개 제2012-108469호 공보의 착색제 합성에 3에 기재된 방법에 따라, 상기 화학식 (A-2-2)로 표현되는 화합물(화합물 (A-2-2))을 합성하였다.
- [0277] <염료 용액의 제조>
- [0278] 제조예 SD1
- [0279] 상기 합성예 SD1에서 얻어진 화합물 (A-2-1) 10질량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르 90질량부에 용해시킴으로써, 염료 용액 (A-2-1)을 제조하였다.
- [0280] 제조예 SD2
- [0281] 상기 합성예 SD2에서 얻어진 화합물 (A-2-2) 10질량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르 90질량부에 용해시킴으로써, 염료 용액 (A-2-2)를 제조하였다.
- [0282] <실시에 1>
- [0283] <착색 조성물의 제조>
- [0284] 위 제조예 P1에서 얻은 안료 분산액 (A-1-1) 100질량부, 상기 합성예 B1에서 얻은 (B) 결합제 수지로서의 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액 15질량부, (C) 라디칼 중합성 화합물로서 카야라드(KAYARAD) DPHA(상품명, 닛폰가야쿠(주) 제조, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물) 13질량부, (D) 광 라디칼 발생제로서 이르가큐어(IRGACURE) 369(상품명, 바스프(BASF)사 제조, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1) 0.7질량부 및 아데카 아클즈 NCI-831(상품명, 0-아실옥심계 화합물, (주)아데카 제조) 0.6질량부, (E) 화합물로서 상기 화학식 (E-4-1)로 표현되는 화합물 1.0질량부, 및 불소계 계면 활성제로서 메가페이스 F-554(상품명, DIC(주) 제조) 0.05질량부를 혼합하고, 3-메톡시부틸아세테이트(MBA) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 첨가하여, 안료 분산액으로부터의 반입분을 포함하는 용매 조성이 MBA:PGMEA=15:85(질량부), 고형분 농도가 17질량%인 착색 조성물 (S-1)을 제조하였다.
- [0285] 이 착색 조성물에 대하여, 하기의 순서에 따라 평가를 행하였다.
- [0286] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.
- [0287] <착색 조성물 평가>
- [0288] (1) 내용제성의 평가
- [0289] 유리 기판 상에 스핀 코터를 사용하여 상기 착색 조성물 (S-1)을 도포한 후, 90℃의 핫 플레이트에서 100초간 프리베이킹을 행하여, 막 두께 2.5 μm 의 도막을 형성하였다. 이 도막이 부착된 기판을 실온까지 방냉한 후, 슬릿폭 90 μm 및 스페이스폭 210 μm 의 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여 상기 도막에 노광량 400J/ m^2 로 고압 수은 램프를 조사하였다(노광 갭=300 μm). 이어서 상기 광 조사 후의 도막이 부착된 기판에 대하여 온도 23℃ 및 농도 0.04질량%의 칼륨 수용액을 현상액으로 하여, 현상압 110kPa 및 현상액 유량 1.2 ℓ /분의 조건으로 60초간 토출시켜 샤워 현상을 행하였다. 현상 후의 도막이 부착된 기판을 초순수(超純水)로 세정하고 풍건한 후, 230℃의 클린 오븐 내에서 30분간 포스트베이킹을 행함으로써, 기판 상에 라인 앤드 스페이스 패턴을 포함하는 화소 패턴을 형성하였다.
- [0290] 상기에서 화소 패턴을 형성한 기판을 25℃의 N-메틸피롤리돈에 30분간 침지시키고, 침지 전후의 화소 패턴 형상 및 막 두께를 주사형 전자 현미경으로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0291] <평가 기준>
- [0292] 화소 패턴에 결함이 관찰되지 않으며, 침지 후의 막 두께가 침지 전의 막 두께의 95% 이상인 경우: 내용제성 「양호」
- [0293] 화소 패턴의 일부에 결함이 관찰되었거나, 또는 침지 후의 막 두께가 침지 전의 막 두께의 80% 이상 95% 미만인 경우: 내용제성 「불량」

- [0294] 화소 패턴의 일부에 결함이 관찰되며, 칩지 후의 막 두께가 칩지 전의 막 두께의 80% 미만인 경우: 내용제성 「불가」
- [0295] (2) 감도 및 마스크 바이어스성의 평가
- [0296] 상기 「(1) 내용제성의 평가」와 마찬가지로 조작함으로써, 유리 기판 상에 라인 앤드 스페이스 패턴을 포함하는 화소 패턴을 형성하였다.
- [0297] 상기에서 얻어진 화소 패턴에 대하여, 광학 현미경을 사용하여 관찰하여 패턴 에지의 결함의 유무를 조사하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0298] 평가 기준
- [0299] 패턴에 결함이 관찰되지 않은 경우: 감도 「우량」
- [0300] 패턴에 약간이지만 결함이 관찰되었을 경우: 감도 「양호」
- [0301] 패턴에 다수의 결함이 관찰되었을 경우: 감도 「불량」
- [0302] 또한 상기에서 얻어진 화소 패턴의 선폭을 측정하여, 상기 선폭 측정값으로부터 포토마스크의 슬릿폭(90 μ m)을 뺀 값을 구하고, 이 값에 기초하여 마스크 바이어스성을 평가하였다.
- [0303] 마스크 바이어스성은 대략 이하의 기준에 의하여 평가할 수 있다.
- [0304] <평가 기준>
- [0305] 감산값이 음의 값인 경우: 경화 불량이며, 감도가 현저하게 떨어짐
- [0306] 감산값이 0 μ m 이상 10 μ m 미만인 경우: 마스크 바이어스성이 작음(마스크 바이어스성이 우수함)
- [0307] 감산값이 10 μ m 이상인 경우: 마스크 바이어스성이 큼(마스크 바이어스성이 떨어짐)
- [0308] 여기서 착색 조성물의 광감도가 충분히 높으면, 경화성 및 기판에 대한 밀착성이 우수한 패턴(착색 경화막)이 형성되기 때문에, 형성된 패턴에 결함 및 박리는 관찰되지 않는다.
- [0309] 한편, 마스크 바이어스성이 작으면, 포토마스크 크기를 재현한 크기의 패턴이 형성된다.
- [0310] 따라서 착색 조성물은, 상기 광감도 및 마스크 바이어스성 중 어느 한쪽의 특성이 우수하면, 채용하는 공정 설계, 액정 표시 소자의 용도 등을 선택한 후 적절히 사용할 수 있다.
- [0311] <실시에 2 내지 4, 8 내지 10 및 12 내지 15>
- [0312] 상기 실시예 1에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 2에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0313] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.
- [0314] <실시에 5>
- [0315] 상기 제조예 P5에서 얻은 안료 분산액 (A-1-5) 85질량부(안료 11질량부 및 결합제 수지 (B-1) 4.2질량부를 함유) 및 상기 제조예 SD1에서 얻은 염료 용액 (A-2-1) 20질량부(염료 2질량부를 함유), 상기 합성에 B1에서 얻은 (B) 결합제 수지로서의 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액 31질량부(결합제 수지 (B-1)로 환산하여 10.2질량부에 상당), (C) 라디칼 중합성 화합물로서 카야라드 DPHA(상품명, 닛폰 가야쿠(주) 제조, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물) 19질량부, (D) 광 라디칼 발생제로서 이르가큐어 369(상품명, 바스프사 제조, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1) 1.0질량부 및 아데카 아클즈 NCI-831(상품명, 0-아실옥심계 화합물, (주)아데카 제조) 0.9질량부, (E) 화합물로서 상기 화학식 (E-4-1)로 표현되는 화합물 1.5질량부, 및 불소계 계면 활성제로서 메가페이스 F-554(상품명, DIC(주) 제조) 0.05질량부를 혼합하고, MBA, PGMEA 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME)를 첨가하여, 안료 분산액으로부터의 반입분을 포함하는 용매 조성이 MBA:PGMEA:PGME=15:75:10(질량부), 고형분 농도가 17질량%인 착색 조성물을 제조하였다.
- [0316] 이 착색 조성물을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각종 평가를 행하였다.
- [0317] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.

- [0318] <실시예 6>
- [0319] 상기 실시예 5에 있어서, (A) 성분의 종류 및 양을 표 2에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0320] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.
- [0321] <실시예 7>
- [0322] 상기 제조예 SD2에서 얻은 염료 용액 (A-2-2) 130질량부(염료 13질량부를 함유), 상기 합성예 B1에서 얻은 (B) 결합제 수지로서의 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액 62질량부(결합제 수지 (B-1)로 환산하여 20.5질량부에 상당), (C) 라디칼 중합성 화합물로서 카야라드 DPHA(상품명, 닛폰 가야쿠(주) 제조, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물) 27질량부, (D) 광 라디칼 발생제로서 이르가큐어 369(상품명, 바스프사 제조, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1) 2.5질량부 및 아테카 아클즈 NCI-831(상품명, 0-아실옥심계 화합물, (주)아테카 제조) 2.2질량부, (E) 화합물로서 상기 화학식 (E-4-1)로 표현되는 화합물 2.0질량부, 및 불소계 계면 활성제로서 메가페이스 F-554(상품명, DIC(주) 제조) 0.05질량부를 혼합하고, MBA, PGMEA 및 PGME를 첨가하여, 안료 분산액으로부터의 반입분을 포함하는 용매 조성이 MBA:PGMEA:PGME=15:40:45(질량부), 고형분 농도가 17질량%인 착색 조성물을 제조하였다.
- [0323] 이 착색 조성물을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각종 평가를 행하였다.
- [0324] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.
- [0325] <실시예 11>
- [0326] 상기 실시예 7에 있어서, (E) 성분의 종류 및 양을 표 2에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0327] 평가 결과는 표 5에 나타내었다.
- [0328] <실시예 16, 17 및 20 내지 24, 및 비교예 1 및 4>
- [0329] 상기 실시예 1에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 3에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0330] 평가 결과는 표 6에 나타내었다.
- [0331] <실시예 18 및 25 및 비교예 2 및 5>
- [0332] 상기 실시예 5에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 3에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0333] 평가 결과는 표 6에 나타내었다.
- [0334] <실시예 19 및 비교예 3 및 6>
- [0335] 상기 실시예 7에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 3에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0336] 평가 결과는 표 6에 나타내었다.
- [0337] <실시예 26, 27, 33 및 34, 및 비교예 7, 8, 11 및 12>
- [0338] 상기 실시예 1에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 4에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0339] 평가 결과는 표 7에 나타내었다.
- [0340] <실시예 30 내지 32, 35 및 36, 및 비교예 10, 13 및 14>
- [0341] 상기 실시예 5에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 4에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.
- [0342] 평가 결과는 표 7에 나타내었다.

[0343] <실시예 28, 29 및 비교예 9>

[0344] 상기 실시예 7에 있어서, (A) 내지 (E) 성분의 종류 및 양을 표 4에 기재한 바와 같이 한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 착색 조성물을 제조하고, 각종 평가를 행하였다.

[0345] 평가 결과는 표 7에 나타내었다.

표 2

	(A) 착색제				(B) 결합제 수지(B-1)을 함유하는 용액	(C)라디칼 중합성 화합물	(D)광라디칼 발생제		(E)화합물		고형분 중의 착색제 농도 (질량%)	(B) 결합제 수지(B-1)을 함유하는 용액의 양
	인로 분산액 종류	양	염료 용액 종류	양			D-1	D-2	종류	양		
실시예1	A-1-1	100	-	-	15	C-1	D-1	D-2	E-4-1	1.0	30	10
실시예2	A-1-2	100	-	-	15	13	-	1.3	E-4-1	1.0	30	10
실시예3	A-1-3	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10
실시예4	A-1-4	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10
실시예5	A-1-5	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10
실시예6	A-1-6	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10
실시예7	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	E-4-1	2.0	19	10
실시예8	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-1-1	1.0	30	10
실시예9	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-2-1	1.0	30	10
실시예10	A-1-4	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-3-1	1.0	30	10
실시예11	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	E-5-1	2.0	19	10
실시예12	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	E-4-2	1.0	30	10
실시예13	A-1-1	100	-	-	14	12	1.2	1.2	E-4-1	2.4	29	25
실시예14	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
실시예15	A-1-2	100	-	-	13	12	-	1.3	E-4-3	3.0	30	32

[0346]

표 3

	(A) 좌석계				(B) 결합계 수지 (B-1)을 함유하는 용액	(C) 광란단 중합성 화합물	(D) 광란단 발생계		(E) 화합물		고형분 중의 좌석계 용도 (질량%)	(B) 결합계 수지 함유부 중 (B) 화합물의 양
	안료 분산액		염료 용액				D-1	D-2	종류	양		
	종류	양	종류	양		C-1						
실시예 16	A-1-3	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
실시예 17	A-1-4	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
실시예 18	A-1-5	85	A-2-1	20	27	17	1.0	0.9	E-4-3	4.2	24	32
실시예 19	-	-	A-2-2	130	57	25	1.7	1.5	E-4-3	5.5	20	29
실시예 20	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32
실시예 21	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-4	3.0	30	32
실시예 22	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-4-5	3.0	30	32
실시예 23	A-1-1	100	-	-	13	12	0.7	0.6	E-2-2	3.0	30	32
실시예 24	A-1-4	100	-	-	13	12	1.3	-	E-4-3	3.0	30	32
실시예 25	A-1-5	85	A-2-1	20	24	16	0.9	0.9	E-4-3	6.0	25	49
비교예 1	A-1-1	100	-	-	15	13	0.7	0.6	R-1	1.0	30	10
비교예 2	A-1-5	85	A-2-1	20	31	19	1.0	0.9	R-1	1.5	24	10
비교예 3	-	-	A-2-2	130	62	27	2.5	2.2	R-1	2.0	19	10
비교예 4	A-1-1	100	-	-	16	13	0.8	0.7	-	-	30	-
비교예 5	A-1-5	85	A-2-1	20	33	20	1.2	1.1	-	-	24	-
비교예 6	-	-	A-2-2	130	64	28	1.7	1.5	-	-	20	-

표 4

	(A) 화제제		(B) 결합제 수지 (B-1)을 함유하는 용액	(C) 라디칼 중합성 화합물	(D) 광 라디칼 발생제		(E) 화합물		고형분 중의 화제제 농도 (질량%)	(B) 결합제 수지 100질량부당 (B) 화합물의 양
	인료 분산액	염료 용액			종류	양	종류	양		
실시예 26	A-1-1	100	-	C-1	D-1	D-2	E-4-1	1.0	35	14
실시예 27	A-1-1	100	-	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
실시예 28			A-2-2	86	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	4
실시예 29			A-2-2	36	2.5	2.2	E-4-1	1.0	28	8
실시예 30	A-1-6	10	A-2-2	86	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	3
실시예 31	A-1-6	10	A-2-2	62	2.5	2.2	E-4-1	1.0	19	5
실시예 32	A-1-6	10	A-2-2	36	2.5	2.2	E-4-1	1.0	27	8
실시예 33	A-1-4	100	-	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	35	14
실시예 34	A-1-4	100	-	1	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
실시예 35	A-1-5	85	A-2-1	85	1.0	0.9	E-4-1	1.5	35	21
실시예 36	A-1-5	85	A-2-1	23	1.0	0.9	E-4-1	1.5	40	30
비교예 7	A-1-1	100	-	7.5	0.7	0.6	-	-	35	-
비교예 8	A-1-1	100	-	2	0.6	0.6	-	-	40	-
비교예 9			A-2-2	88	2.5	2.2	-	-	15	-
비교예 10	A-1-6	10	A-2-2	88	2.5	2.2	-	-	15	-
비교예 11	A-1-4	100	-	7.5	0.7	0.6	-	-	35	-
비교예 12	A-1-4	100	-	2	0.6	0.6	-	-	40	-
비교예 13	A-1-5	85	A-2-1	10.0	1.0	0.9	-	-	35	-
비교예 14	A-1-5	85	A-2-1	5	1.0	0.9	-	-	40	-

[0348]

[0349] 상기 표 2 내지 4에 있어서의 각 성분의 약칭은 각각 이하의 의미이다.

[0350] [(C) 라디칼 중합성 화합물]

[0351] C-1: 카야라드 DPHA(상품명, 닛폰 가야쿠(주) 제조, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 혼합물)

[0352] [(D) 광 라디칼 발생제]

[0353] D-1: 이르가큐어 369(상품명, 바스프사 제조, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1)

[0354] D-2: 아테카 아클즈 NCI-831(상품명, 0-아실옥심계 화합물, (주)아테카 제조)

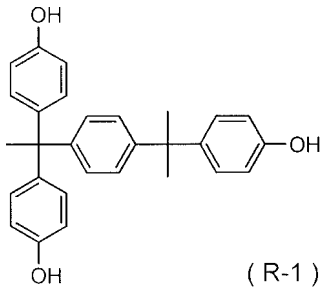
[0355] [(E) 화합물]

[0356] E-1-1: 상기 화학식 (E-1-1)로 표현되는 화합물

[0357] E-2-1: 상기 화학식 (E-2-1)로 표현되는 화합물

[0358] E-2-2: 상기 화학식 (E-2-2)로 표현되는 화합물

- [0359] E-3-1: 상기 화학식 (E-3-1)로 표현되는 화합물
- [0360] E-4-1: 상기 화학식 (E-4-1)로 표현되는 화합물
- [0361] E-4-2: 상기 화학식 (E-4-2)로 표현되는 화합물
- [0362] E-4-3: 상기 화학식 (E-4-3)으로 표현되는 화합물
- [0363] E-4-4: 상기 화학식 (E-4-4)로 표현되는 화합물
- [0364] E-4-5: 상기 화학식 (E-4-5)로 표현되는 화합물
- [0365] E-5-1: 상기 화학식 (E-5-1)로 표현되는 화합물
- [0366] [그 외의 화합물]
- [0367] R-1: 하기 화학식 (R-1)로 표현되는 화합물



- [0368]
- [0369] 비교예 1 내지 3에서 사용한 상기 화학식 (R-1)로 표현되는 화합물은 본 발명 규정의 (E) 화합물에는 해당하지 않지만, 표 3에 있어서는 편의상 (E) 화합물의 란에 기재하였다.

표 5

	내용제성	감도 (패턴의 결함)	마스크 바이어스성 (μm)
실시예 1	양호	양호	+10
실시예 2	양호	양호	+11
실시예 3	양호	양호	+9
실시예 4	양호	양호	+8
실시예 5	양호	양호	+6
실시예 6	양호	양호	+8
실시예 7	양호	양호	+9
실시예 8	양호	양호	+9
실시예 9	양호	양호	+8
실시예 10	양호	양호	+8
실시예 11	양호	양호	+7
실시예 12	양호	양호	+10
실시예 13	양호	불량	+6
실시예 14	양호	우량	+18
실시예 15	양호	우량	+16

[0370]

표 6

	내용제성	감도 (페턴의 결함)	마스크 바이러스성 (μm)
실시예 16	양호	우량	+16
실시예 17	양호	우량	+20
실시예 18	양호	우량	+17
실시예 19	양호	양호	+15
실시예 20	양호	우량	+17
실시예 21	양호	우량	+19
실시예 22	양호	우량	+18
실시예 23	양호	우량	+15
실시예 24	양호	양호	+18
실시예 25	양호	양호	+13
비교예 1	불량	양호	+10
비교예 2	불량	양호	+8
비교예 3	불량	양호	+9
비교예 4	불량	우량	+19
비교예 5	불량	우량	+18
비교예 6	불량	양호	+17

[0371]

표 7

	내용제성	감도 (페턴의 결함)	마스크 바이러스성 (μm)
실시예 26	양호	양호	+8
실시예 27	양호	양호	+6
실시예 28	양호	우량	+9
실시예 29	양호	양호	+7
실시예 30	양호	양호	+8
실시예 31	양호	양호	+7
실시예 32	양호	양호	+6
실시예 33	양호	양호	+6
실시예 34	양호	양호	+4
실시예 35	양호	양호	+4
실시예 36	양호	양호	+2
비교예 7	불량	양호	+16
비교예 8	불가	양호	+13
비교예 9	불량	양호	+16
비교예 10	불량	양호	+15
비교예 11	불량	양호	+10
비교예 12	불가	양호	+8
비교예 13	불량	양호	+6
비교예 14	불가	양호	+4

[0372]