

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5969166号
(P5969166)

(45) 発行日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)

(24) 登録日 平成28年7月15日 (2016. 7. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 2 B 5/20 (2006. 01)
 G 0 3 F 7/027 (2006. 01)
 G 0 3 F 7/004 (2006. 01)
 G 0 2 B 5/22 (2006. 01)
 C 0 8 G 75/04 (2016. 01)

G 0 2 B 5/20 1 0 1
 G 0 3 F 7/027 5 0 2
 G 0 3 F 7/004 5 0 5
 G 0 2 B 5/22
 C 0 8 G 75/04

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-241523 (P2010-241523)
 (22) 出願日 平成22年10月27日 (2010. 10. 27)
 (65) 公開番号 特開2012-93591 (P2012-93591A)
 (43) 公開日 平成24年5月17日 (2012. 5. 17)
 審査請求日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(73) 特許権者 000205638
 大阪有機化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 2 〇 号
 (74) 代理人 110001896
 特許業務法人朝日奈特許事務所
 (74) 代理人 100098464
 弁理士 河村 洸
 (74) 代理人 100149630
 弁理士 藤森 洋介
 (74) 代理人 100154449
 弁理士 谷 征史
 (74) 代理人 100111279
 弁理士 三嶋 真弘

最終頁に続く

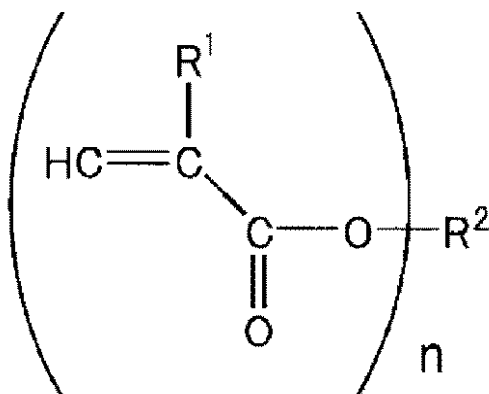
(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、カラーフィルタ及び画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



(1)

10

〔式中、R¹は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R²は化合物R³(OH)_mのうちn個のヒドロキシル基を式中のエステル結合に供与した残り部分を表し、ここに、R³(OH)_mは、炭素数2～8の非芳香族の直鎖又は分枝鎖の炭化水素骨格に

20

基づく多価アルコールであるか、

該多価アルコールの複数分子がアルコールの脱水縮合によりエーテル結合を介して連結してなる多価アルコールエーテルであるか、

これらの多価アルコール又は多価アルコールエーテルと、ヒドロキシ酸とのエステルであるか、

又は該多価アルコールの複数分子が多価イソシアネートと反応してウレタン化した多価アルコールであり、

エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド又はカプロラクトン変性されていてよく、そして

$m \geq n$ であり、 n は2～20の整数を表す。]

10

で示される多官能（メタ）アクリレート化合物の（メタ）アクリレート基の一部につき、当該基中のカルボニル基に関して β 位において炭素－炭素二重結合に、

一般式（2）

【化2】



20

〔式中、 R^4 は、単結合であるか、又は炭素数1の炭化水素基若しくは炭素数2～16の、骨格中にエステル基〔 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 〕を構成する酸素原子を更に含んでいてよく、直鎖又は分枝鎖であってよい炭化水素基であり、

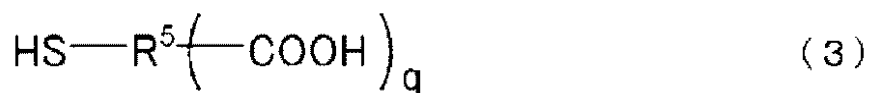
p は2～6の整数を表し、但し R^4 が単結合を表すときは p は2を表し、 R^4 の炭素数が1であるときは p は2～4の整数を表す。〕

で示される多価メルカプト化合物を付加させてなる多分枝ポリマーと着色剤とを含んでなる、ブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物であって、

上記多分枝ポリマーが、一般式（2）の多価メルカプト化合物と反応せず残存する（メタ）アクリレート基の一部につき、当該基中のカルボニル基に関して β 位において炭素－炭素二重結合に、一般式（3）

30

【化3】



（式中、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 q は1～3の整数を表す。）

で示されるカルボキシル基担持メルカプト化合物を付加させてなるものである、ブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物。

40

【請求項2】

一般式（3）で示されるカルボキシ担持メルカプト化合物が、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、 o -メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、メルカプトコハク酸からなる群から選択される1または2以上の化合物であり、

一般式（2）及び一般式（3）で示される化合物のメルカプト基の、一般式（1）で示される多官能（メタ）アクリレート化合物の炭素－炭素二重結合に対する付加割合が、該基及び二重結合のモル比で1/200～1/2である、請求項1のブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物。

【請求項3】

50

バインダー樹脂、及び／又は、光重合開始剤、及び／又は、溶剤を含んでなるものである、請求項 1 または 2 のブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項 のブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物を用いて形成されたブラックマトリックス。

【請求項 5】

請求項 4 のブラックマトリックスを具備する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスパネル、カラービデオカメラ等の画像表示装置に使用されるカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、これを用いて形成されるカラーフィルタ及びかかるカラーフィルタを具備する画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、テレビモニタ、パソコン、モバイル用途に種々の画像表示装置が広く応用されており、それに用いるカラーフィルタは、その耐久性から、着色剤（特に、顔料）分散型カラーフィルタが多く用いられている。着色剤分散型カラーフィルタは、バインダー樹脂（アクリル樹脂等）、溶剤等を用いて着色剤をバインダー樹脂中に分散させた着色剤分散組成物に、光重合性モノマーと光重合開始剤を添加して感光化した感光性着色剤分散樹脂組成物を、ガラス基板に塗布して感光層とし、これを UV 硬化し更に現像処理して、着色層、遮光層等を形成しパターンニングする、フォトリソ法を用いて製造されている。

20

【0003】

この着色層、遮光層は、画像表示装置の表示性能と駆動性能向上のため、その色純度と濃度を高めつつ厚みを薄くすることが求められており、そのためには、感光性着色剤分散樹脂組成物の着色剤濃度を高めることが必要となる。しかし、着色剤の濃度を高めると、感光性樹脂としては光の透過性が低下し、感度が低下してしまう。このため、このような組成物を用いて感光層を形成すると、UV 硬化が層の深部まで行き渡らず、現像後の着色層や遮光層の密着性が低下し、パターン形状が劣化する。したがって、カラーフィルタの生産性を著しく低下させることにつながる。中でも、高い遮光性を求められるブラックマトリックス用の感光性着色剤分散樹脂組成物では、感度低下が顕著に現れ、問題となることが多い。このため高い感度を保ち、かつ色純度・濃度が高い感光性着色剤分散樹脂組成物が求められている。

30

【0004】

従来の感光性樹脂組成物として、下記特許文献 1～3 には、光重合性モノマーとして、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び／又はジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能アクリレートを配合した感光性樹脂組成物が記載されているが、これらの公知の光重合性モノマーでは、十分な感度が得られず色純度及び遮光性のより高いカラーフィルタを製造するには、満足 of いくものではなかった。

40

また、特許文献 4 には、本発明に係る多分枝ポリマーの製造方法と、当該ポリマーを含んでなるオーバーコート用樹脂組成物及びインクジェットプリンターインク用 UV 硬化性樹脂組成物について記載がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004-176000 号公報

【特許文献 2】特開 2006-39196 号公報

【特許文献 3】特開 2010-134453 号公報

【特許文献 4】WO 2008/047620

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、高感度で、高い色純度及び遮光性の感光層を得ることができ、これにより、現像時の密着性やパターン形状において優れるカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、これを用いて形成されるカラーフィルタ、及びかかるカラーフィルタを具備する画像表示装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

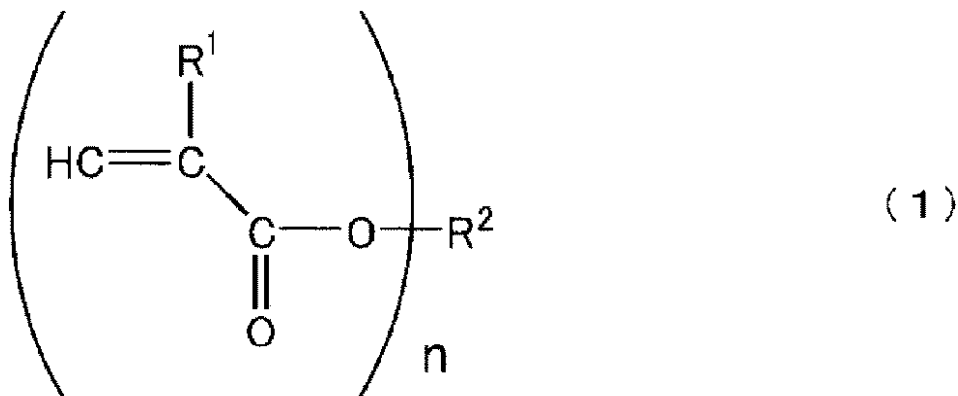
【0007】

本発明者らは、多官能（メタ）アクリレート化合物とメルカプト化合物とをマイケル付加反応させることによって得られる多分枝ポリマーを用いれば、上記目的に適うカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、

〔1〕一般式（1）

【0008】

【化1】



【0009】

〔式中、 R^1

は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、

R^2

は化合物 $\text{R}^3(\text{OH})_m$ のうち n 個のヒドロキシル基を式中のエステル結合に供与した残り部分を表し、

ここに、 $\text{R}^3(\text{OH})_m$

は、炭素数2～8の非芳香族の直鎖又は分枝鎖の炭化水素骨格に基づく多価アルコールであるか、

該多価アルコールの複数分子がアルコールの脱水縮合によりエーテル結合を介して連結してなる多価アルコールエーテルであるか、

これらの多価アルコール又は多価アルコールエーテルと、ヒドロキシ酸とのエステルであるか、

又は該多価アルコールの複数分子が多価イソシアネートと反応してウレタン化した多価アルコールであり、

エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド又はカプロラク톤変性されていてよく、そして

$m \geq n$ であり、 n は2～20の整数を表す。]

で示される多官能（メタ）アクリレート化合物の（メタ）アクリレート基の一部につき、当該基中のカルボニル基に関して β 位において炭素－炭素二重結合に、

一般式（2）

【0010】

10

20

30

40

50

【化 2】



【0011】

10

〔式中、 R^4 は、単結合であるか、又は炭素数1の炭化水素基若しくは炭素数2～16の、骨格中にエステル基 $[-\text{C}(\text{O})\text{O}-]$ を構成する酸素原子を更に含んでいてよく、直鎖又は分枝鎖であってよい炭化水素基であり、

p は2～6の整数を表し、但し R^4 が単結合を表すときは p は2を表し、 R^4 の炭素数が1であるときは p は2～4の整数を表す。〕

で示される多価メルカプト化合物を付加させてなる多分枝ポリマーと着色剤とを含んでなる、カラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

〔2〕一般式(2)で示される多価メルカプト化合物のメルカプト基の、一般式(1)で示される多官能(メタ)アクリレート化合物の炭素-炭素二重結合に対する付加割合が、該基及び二重結合のモル比で1/200～1/2である、上記〔1〕のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

20

〔3〕多分枝ポリマーが、一般式(2)の多価メルカプト化合物と反応せず残存する(メタ)アクリレート基の一部につき、当該基中のカルボニル基に関して β 位において炭素-炭素二重結合に、一般式(3)

【0012】

【化 3】



【0013】

30

〔式中、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基を表し、 q は1～3の整数を表す。〕

で示されるカルボキシル基担持メルカプト化合物を付加させてなるものである、上記〔1〕のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

〔4〕一般式(2)及び一般式(3)で示される化合物のメルカプト基の、一般式(1)で示される多官能(メタ)アクリレート化合物の炭素-炭素二重結合に対する付加割合が、該基及び二重結合のモル比で1/200～1/2である、上記〔3〕のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

〔5〕バインダー樹脂、及び／又は、光重合開始剤、及び／又は、溶剤を含んでなるものである、上記〔1〕～〔4〕のいずれかのカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

40

〔6〕ブラックマトリックス用感光性着色剤分散樹脂組成物である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかのカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物、

〔7〕上記〔1〕～〔6〕のいずれかのカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物を用いて形成されたカラーフィルタ、

〔8〕上記〔7〕のカラーフィルタを具備する画像表示装置、に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物を使用すれば、高感度で、高い色純度及び遮光性の感光層を得ることができるので、これを用いて製造するカラーフィルタの厚みを薄くす

50

ることができる。また、かかる感光層は、高い色純度及び遮光性を有しつつも高感度であることから、UV硬化が層の深部まで行き渡る。このため、現像後の各カラーパターン（すなわち、RGB（赤色（Red）、緑色（Green）、青色（Blue））の3原色パターンなど）やブラックマトリックスは、パターン形状や基板への密着性に優れたものとなり、極めて優れた品質のカラーフィルタを提供することができる。

したがって、本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスパネル、カラービデオカメラ等の画像表示装置に使用されるカラーフィルタの形成、すなわち、RGBの3原色パターンなどやブラックマトリックスの形成に好適に使用することができる。特に、高い遮光性を求められるブラックマトリックスの形成に有用である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物は、前記の如き画像表示装置のカラーフィルタ、特にブラックマトリックスに用いられるものであって、感光性を示す成分を含有し、着色剤が分散されてなる、樹脂組成物である。

【0016】

本発明に係る多分枝ポリマーのうち、一般式（1）の多官能（メタ）アクリレート化合物へ一般式（2）の多価メルカプト化合物を付加させた多分枝ポリマーは、カラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物において、感光性を示す光重合性化合物として配合されるものである。また、かかる多分枝ポリマーへ更に一般式（3）のカルボキシ基担持メルカプト化合物を付加させた多分枝ポリマーは、カラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物において、光重合性化合物として配合される他、着色剤の分散促進や、アルカリ現像性などの機能を発揮するバインダー樹脂としても配合し得るものである。

20

【0017】

本発明において、多官能（メタ）アクリレート化合物（1）への多価メルカプト化合物（2）の付加（カルボニル基に関しβ位へのマイケル付加）、又はこれにより得られるポリマーへのカルボキシ基担持メルカプト化合物（3）の付加（同様のマイケル付加）は、これらにより得られるポリマーが、その後もなお炭素-炭素二重結合に基づく光重合を行うことができるよう、全体として、化合物（1）が有する炭素-炭素二重結合の0.5～50%の範囲のものに対して行うことが好ましい。例えば、多価メルカプト化合物（2）（又は、該当する場合、多価メルカプト化合物（2）及びカルボン酸担持メルカプト化合物（3））のメルカプト基の、多官能（メタ）アクリレート化合物（1）の炭素-炭素二重結合に対する付加割合が、該基及び二重結合のモル比で1/200～1/2となるようにすることが好ましく、1/100～1/3となるようにすることがより好ましく、1/80～1/4となるようにすることが更に好ましく、1/50～1/5となるようにすることが特に好ましい。

30

【0018】

また、化合物（1）へ多価メルカプト化合物（2）を付加して得られるポリマー（又は、該当する場合、当該ポリマーにカルボキシ基担持メルカプト化合物（3）を付加してなるポリマー）は、光重合のための十分量の官能基を有することが好ましい。このためには、炭素-炭素二重結合1モル当たりのポリマーの分子量が90～10000の範囲にあるようにすることが好ましい。また、本発明のポリマーの好ましい分子量は、100～5000であり、より好ましくは105～3000、特に好ましくは110～1000である。

40

【0019】

本発明において、一般式（1）にけるアクリレート基の個数（n）は、好ましくは2～15であり、3～10がより好ましい。また、一般式（1）における基R²を提供する化合物R³（OH）_mの炭化水素骨格の炭素数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは3～12である。

【0020】

50

一般式(1)で示される多官能(メタ)アクリレート化合物の好ましい具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性グリセロール(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの化合物は、その1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0021】

一般式(2)の基 R^4 の炭化水素基が有する炭素数は、好ましくは2~10である。

一般式(2)で示される多価メルカプト化合物の好ましい具体例としては、1、2-ジメルカプトエタン、1、3-ジメルカプトプロパン、1、4-ジメルカプトブタン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、トリメチロールプロパントリ(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリ(メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラ(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラ(メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メルカプトプロピオネート)等が挙げられる。これらの化合物は、その1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0022】

一般式(3)の炭化水素基 R^5 の炭素数としては、好ましくは1~10である。

一般式(3)で示されるカルボキシル基担持メルカプト化合物の好ましい具体例としては、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、o-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、メルカプトコハク酸などが挙げられる。これらの化合物は、その1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】

30

多官能(メタ)アクリレート化合物(1)と、多価メルカプト化合物(2)のマイケル付加反応は、必要に応じて重合防止剤を加えて、常法により実施することができる。例えば、本反応は、多官能(メタ)アクリレート化合物(1)(モノマー)と多価メルカプト化合物(2)とを混合し、室温ないし100℃にて、塩基性触媒を添加することにより行うことができる。反応時間は、通常約30分間ないし約6時間である。重合防止剤としては、(メタ)アクリレート化合物の重合防止に一般に用いられるフェノール系、ヒドロキノン系化合物を使用することができる。その具体例としては、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、クレゾール、ジブチルヒドロキシトルエン、2、4、6-トリ-tert-ブチルフェノール(BHT)等が挙げられるがこれらに限定されない。

40

多官能(メタ)アクリレート化合物(1)と多価メルカプト化合物(2)とから得られる多分枝ポリマーの(メタ)アクリレート基への、カルボキシル基担持メルカプト化合物(3)のマイケル付加反応についても、上記と同様に実施することができる。これら付加反応の完了については、液体クロマトグラフィー、ゲルパーミューションクロマトグラフィー、ヨードメトリー法等によって確認できる。

これらの多分枝ポリマーは、1種単独で、または、2種以上を併せて、用いることができる。

【0024】

本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物には、着色剤が分散されている。かかる着色剤としては、通常この分野で使用される染料や顔料を使用することができるが、耐熱性、耐光

50

性の面から、顔料を用いるのが好ましい。好ましい顔料としては、赤色 (Red) として、C. I. No. 9、同 97、同 122、同 123、同 149、同 168、同 177、同 180、同 192、同 215 など、緑色 (Green) として C. I. Pig. 7、同 36 など、青色 (Blue) として C. I. No. 15、同 22、同 60、同 64 など、黄色 (Yellow) として C. I. No. 20、同 24、同 83、同 86、同 93、同 109、同 110、同 117、同 139、同 153 など、紫色 (Violet) として C. I. No. 19、同 23、同 29、同 30、同 40、同 50 など、黒色 (Black) として C. I. No. 7 などを用いることができる。特に、本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物は、黒色の着色剤 (顔料) を添加して、ブラックマトリックスに用いるのが好適である。分散される着色剤の粒径は、50~300nm に調整することが好ましい。着色材は、それぞれの色毎に、1 種単独で、または、2 種以上併せて、用いることができる。着色剤の含有量は、感光性着色剤分散樹脂組成物の溶剤を除いた部分の 100 重量部に対して、2~20 重量部、とりわけ、3~15 重量部であってよい。

【0025】

本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物には、着色剤を分散するバインダー樹脂を配合することができる。バインダー樹脂としては、通常この分野で使用されるバインダー樹脂を使用することができる。好ましいバインダー樹脂としては、例えば、フェノールノボラック系エポキシ樹脂 (例えば、YDPN-638P/新日化エポキシ製造株式会社製)、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂 (例えば、YDCN-704P/新日化エポキシ製造株式会社製)、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル等に (メタ) アクリル酸等のカルボン酸含有化合物を付加させた後、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物を付加させたものが挙げられる。

【0026】

また、他のバインダー樹脂として、アクリル系重合体が上げられる。かかるアクリル系重合体としては、単量体 (モノマー) である、(メタ) アクリル酸、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレートや、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等の脂環式 (メタ) アクリレートや、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート等の芳香環式 (メタ) アクリレート等を、共重合させたものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのモノマーは、その 1 種単独で、または、2 種以上を併せて、用いることができる。さらに、これら (メタ) アクリレートと共重合可能なスチレン、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド等の化合物を共重合させることも出来る。

【0027】

また、かかるアクリル系重合体 (樹脂) に、エチレン性不飽和基を付加させることもできる。その方法としては、グリシジルメタクリレート等のエポキシ含有樹脂にアクリル酸等のエチレン性不飽和基とカルボン酸とを含有する化合物を付加する方法や、メタアクリル酸等のカルボキシル基含有樹脂にグリシジルメタアクリレート等のエポキシ含有アクリレートを付加する方法、また、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート等の水酸基含有樹脂にメタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有 (メタ) アクリレートを付加する方法等があげられるが、これらの例に限定されるものではない。

【0028】

バインダー樹脂としては、上記バインダー樹脂と共に、又は、これに代えて、本発明に係る多分枝ポリマーのうち、多官能 (メタ) アクリレート化合物 (1) へ多価メルカプト化合物 (2) 及びカルボキシル基担持メルカプト化合物 (3) を付加させた多分枝ポリマーを、配合することもできる。

【0029】

バインダー樹脂は、アルカリ現像性に優れるものである必要があるため、その樹脂酸価が20～150であることが好ましく、30～120であればより好ましい。バインダー樹脂の酸価が20未満であると、アルカリによる現像が困難になり、150より高くなると、現像時の密着性や、残膜率の低下に繋がる。

バインダー樹脂の含有量は、感光性着色剤分散樹脂組成物の溶剤を除いた部分の100重量部に対して、5～50重量部、とりわけ、10～30重量部であってよい。

【0030】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物は、光重合性化合物としての追加の光重合性モノマーや、光重合開始剤及び／又は溶剤を含んでなるものであってよい。

【0031】

このような光重合性モノマーとしては、本発明の効果を奏する限り、通常この分野で使用される光重合性モノマーをいずれも使用することができる。そのような光重合性モノマーの具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基を含むモノマーや、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリグリセロールポリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類を挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これら光重合性モノマーは、1種単独で、または、2種以上を併せて用いることができる。

【0032】

光重合開始剤としては、通常この分野で使用される光重合開始剤をいずれも使用することができる。そのような光重合開始剤の具体例としては、例えば、アセトフェノン、2、2'-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p、p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等の硫黄化合物、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1、2-ベンズアントラキノン、2、3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類、2、4-トリクロロメチルー（4'-メトキシフェニル）-6-トリアジン、2、4-トリクロロメチルー（4'-メトキシナフチル）-6-トリアジン、2、4-トリクロロメチルー（ピペロニル）-6-トリアジン、2、4-トリクロロメチルー（4'-メトキシスチリル）-6-トリアジン等のトリアジン類等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらの光重合開始剤は、その1種単独で、または、2種以上を併せて、用いることができる。

また、単独では光重合開始剤として機能しないが、上記化合物と組合せて使用することで光重合開始剤の能力を増大させる化合物を添加できる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組合せて使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。

上記光重合開始剤の含有量は、感光性着色剤分散樹脂組成物溶剤を除いた部分の100重量部に対して、0.1～30重量部であってよい。0.1重量部未満では、光重合の速度が遅くなって感度がよくなく、30重量部よりも多いと、本発明のカラーフィルタ用感光性着色剤分散樹脂組成物から作られるカラーレジスト膜やブラックマトリックスの基板等

10

20

30

40

50

との密着性が低下するからである。

【0033】

本発明において、溶剤は、感光性着色剤分散樹脂組成物を調製する際に、組成物に添加してこれを希釈することにより、着色剤を分散する際の作業性向上に寄与する。かかる溶剤としては、メタノール、エタノール、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、ジグリム、シクロヘキサノン、エチルベンゼン、キシレン、酢酸イソアミル、酢酸n-アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、液体ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エステル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネートなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらは、1種単独で、または、2種以上を併せて用いることができる。

10

20

溶剤の含有量は、感光性着色剤分散樹脂組成物の溶剤を除いた部分の100重量部に対して、200～2000重量部、とりわけ、300～1000重量部であってよい。

【0034】

また、本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、通常一般に用いられる各種の添加剤等を配合することもできる。そのような添加剤としては、例えば、光重合増感剤、硬化促進剤、架橋剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等が挙げられる。

【0035】

本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物は、上述した各成分を、2本ロールミル、3本ロールミル、サンドミル、ペイントコンディショナー等の分散機を用いて、混練することにより製造することができる。

30

【0036】

このようにして得られる本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物からのカラーフィルタの製造は、常法に従い実施することができ、例えば、以下の方法が挙げられる。すなわち、ガラス基板の表面上に、該樹脂組成物をスピンコート法で塗布した後、加熱乾燥して揮発成分を揮発させて感光性の層（感光層）を形成する。冷却後、この感光層に、フォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用い紫外線を照射する。次に、アルカリ水溶液で現像後、良く水洗し、乾燥することにより、ガラス基板上に感光着色パターンを形成する。その後、230℃で60分間加熱処理を行う。こうして、耐久性のあるカラーモザイクパターンが形成される。次いで、上記の各工程を異なる色相の感光性着色剤分散樹脂組成物を用いて繰り返し、最終的に黒、赤、緑、青などのカラーパターンをすべて形成させることにより、カラーフィルタが得られる。

40

【0037】

ここで、基板としては、例えば、ガラス基板、シリコン基板、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、芳香族ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、Al基板、GaAs基板などの表面が平坦な基板などを、いずれも好適に用いることができる。これらの基板は、シランカップリング剤などの薬品による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング処理、スパッタリング処理、気相反応処理、真空蒸着処理などの前

50

処理が施されていてもよい。基板としてシリコン基板を用いる場合、当該基板の表面には、電荷結合素子（ＣＣＤ）、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）などが形成されていてもよい。

【００３８】

感光性着色剤分散樹脂組成物を基板上に塗布するには、従来のスピンコーターやスピンレスコーター、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段を用いて実施することができ、次いで、基板に塗布された樹脂組成物からの、溶剤など揮発成分の除去は、加熱により実施することができる。また、本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物は、一旦フィルム等の支持基板上に感光層を形成した後、該感光層を、常法により他の支持基板上に転写することもでき、かかる転写の方法に制限はない。

【実施例】

10

【００３９】

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に限定されるものではない。

〔合成例１〕

【００４０】

バインダー樹脂（Ａ）の合成

内容量が２リットルの５つ口反応容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）８００ｇ、ベンジルメタクリレート（ＢＺＭＡ）３０ｇ、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）１４０ｇ、ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６０ｇ、メタクリル酸（ＭＡＡ）６０ｇ、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）４ｇを加え窒素を吹き込みながら８０℃で８時間加熱し、ポリマー溶液を得た。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによれば、その樹脂分子量は２５０００であった。その固形分酸価は１１８であった。

20

〔合成例２〕

【００４１】

多分枝ポリマー（Ｂ－１）の合成

内容量が１リットルの５つ口反応容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）３００ｇ、トリメチロールプロパントリ（メルカプトアセテート）２５ｇ（メルカプト基０．２１モル）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート１７７ｇ（炭素－炭素二重結合２．０１モル）ハイドロキノン０．１ｇ、ベンジルジメチルアミン１ｇを加え、６０℃で１０時間反応させた。得られた反応物は、ヨードメトリー法にてメルカプト基の消失を確認した。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによれば、その分子量は４４００であった。

30

〔合成例３〕

【００４２】

多分枝ポリマー（Ｂ－２）の合成

内容量が１リットルの５つ口反応容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）３００ｇ、ペンタエリスリトールテトラ（メルカプトアセテート）２０ｇ（メルカプト基０．１９モル）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート／ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物２１２ｇ（炭素－炭素二重結合２．１２モル）、ハイドロキノン０．１ｇ、ベンジルジメチルアミン１ｇを加え、６０℃で１０時間反応させた。得られた反応物は、ヨードメトリー法にてメルカプト基の消失を確認した。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによれば、その分子量は１１０００であった。

40

〔合成例４〕

【００４３】

多分枝ポリマー（Ｂ－３）の合成

内容量が１リットルの５つ口反応容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＡｃ）３００ｇ、ペンタエリスリトールテトラ（メルカプトアセテート）２０ｇ（メルカプト基０．１９モル）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

50

／ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 212 g（炭素－炭素二重結合 2.12 モル）、ハイドロキノン 0.1 g、ベンジルジメチルアミン 1 g を加え、60℃で 10 時間反応させた。さらにメルカプト酢酸 10 g を追加し、そのまま 8 時間反応を続けた。得られた反応物は、ヨードメトリー法にてメルカプト基の消失を確認した。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによれば、その分子量は 12000 であり、その樹脂固形分酸価は 24 であった。

[参考例 1]

【0044】

合成例 1 で合成したバインダー樹脂 (A) 20 g、合成例 2 で合成した多分枝ポリマー (B-1) 4 g、重合開始剤として Irgacure 907 4 g、着色成分としてカーボンブラック分散液 (CF ブラック EX-1455、24% 濃度、御国色素株式会社製) 30 g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g を加え、よく攪拌して、黒色の感光性着色剤分散樹脂組成物 1 を得た。

[参考例 2]

【0045】

多分枝ポリマーを合成例 3 で合成した多分枝ポリマー (B-2) に変更した以外は、参考例 1 と同様に処理して、黒色の感光性着色剤分散樹脂組成物 2 を得た。

[実施例 3]

【0046】

バインダー樹脂 (A) 20 g を 13 g に、多分枝ポリマー 4 g を合成例 4 で合成した多分枝ポリマー (B-3) 3 g とジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 g の混合物に変更した以外は、参考例 1 と同様に処理して、黒色の感光性着色剤分散樹脂組成物 3 を得た。

[比較例 1]

【0047】

多分枝ポリマーをジペンタエリスリトールヘキサアクリレート／ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物に変更した以外は、参考例 1 と同様に処理して、黒色の感光性着色剤分散樹脂組成物 4 を得た。

[比較例 2]

【0048】

多分枝ポリマーをカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPCA30、日本化薬株式会社製) に変更した以外は、参考例 1 と同様に処理して、黒色の感光性着色剤分散樹脂組成物 5 を得た。

<遮光性>

【0049】

ガラスの基板の上に、r-グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピンコートして良くスピン乾燥させた後、上記で得た感光性着色剤分散樹脂組成物 1～5 の各適量を、それぞれスピンコート (800 rpm、40 秒間) し、乾燥させた。100℃で 3 分間加熱を行った後、画素サイズ 30 μm × 100 μm のマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光 (露光量: 100 mJ) した。次に、2.5% 炭酸ナトリウム水溶液で現像後、良く水洗し、さらに水洗乾燥後、230℃で 60 分加熱処理してパターンを定着させ、ブラックマトリックス 1 (A)～5 (A) を調製した。該ブラックマトリックスの膜厚は、いずれも、約 1 μm であった。

ブラックマトリックス 1 (A)～5 (A) を形成させたガラス板の OD 値を、マクベス濃度計 (TR-927 オルソマチックタイプ) を用いて求めた。

<パターン形状>

マスクとして、線幅 6.0 μm のものを用いる以外は、ブラックマトリックス 1 (A)～5 (A) の調製と同様に処理して、ブラックマトリックス 1 (B)～5 (B) を得た。ブラックマトリックス 1 (B)～5 (B) について、パターン形状を評価した。評価は、現像パターンの端面が順テーパーから垂直なものを○、逆テーパーのものを×とした。

＜現像時の密着性＞

ブラックマトリックス 1 (B) ～ 5 (B) の製造過程において、2.5%炭酸ナトリウム水溶液での現像を20秒以上行うことにより、現像時の密着性を評価した。すなわち、20秒間の現像の後も密着しているものを○、20秒未満で密着しなくなるものを×とした。

【0050】

〔結果〕

遮光性、パターン形状、及び、現像時の密着性についての上記の結果を、表1に示す。

【0051】

【表1】

10

表1

実施例	OD	パターン形状	密着性
参考例1 (ブラックマトリックス1)	3.71	○	○
参考例2 (ブラックマトリックス2)	3.65	○	○
実施例3 (ブラックマトリックス3)	3.60	○	○
比較例1 (ブラックマトリックス4)	3.68	×	×
比較例2 (ブラックマトリックス5)	3.60	×	×

20

【0052】

いずれのブラックマトリックスも、遮光性については高いOD値を示したが、パターン形状及び現像時の密着性については、ブラックマトリックス1～3ではいずれも良好であったが、ブラックマトリックス4～5では劣っていた。ブラックマトリックス4～5では、高い色純度の下感度が十分でないため、膜の深層部でのUV硬化が不足したためと考えられる。

30

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の感光性着色剤分散樹脂組成物は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスパネル、カラービデオカメラ等の画像表示装置に使用されるカラーフィルタの形成、すなわち、RGBの3原色パターンなどやブラックマトリックスの形成に好適に使用することができ、特に、高い遮光性を求められるブラックマトリックスの形成に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335 5 0 5

(72)発明者 森 吉弘
大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学工業株式会社内
(72)発明者 猿渡 欣幸
大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学工業株式会社内
(72)発明者 米澤 誠郎
大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学工業株式会社内

審査官 横川 美穂

(56)参考文献 国際公開第2008/047620 (WO, A1)
特開2004-151691 (JP, A)
特開2003-029406 (JP, A)
特開2009-086563 (JP, A)
特開平10-282325 (JP, A)
特開2012-274448 (JP, A)
特開2007-163890 (JP, A)
特開2012-027448 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 2 B 5/20
C 0 8 G 75/04
G 0 2 B 5/22
G 0 2 F 1/1335
G 0 3 F 7/004
G 0 3 F 7/027
CAplus/REGISTRY (STN)