

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4938539号
(P4938539)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/027 515

C08G 59/42 (2006.01)

C08G 59/42

G02F 1/1339 (2006.01)

G02F 1/1339 500

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2007-113978 (P2007-113978)

(22) 出願日

平成19年4月24日 (2007.4.24)

(65) 公開番号

特開2008-268702 (P2008-268702A)

(43) 公開日

平成20年11月6日 (2008.11.6)

審査請求日

平成22年3月18日 (2010.3.18)

(73) 特許権者 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(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20

号

(72) 発明者 斎藤 匠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 出町 泰之

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカリ現像型樹脂、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物、及びこれを用いた液晶表示装置用基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1分子に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、1分子に2個のカルボキシル基を持つジカルボン酸化合物との交互共重合体から成るアルカリ現像型樹脂であり、しかも、前記エポキシ基と前記カルボキシル基との反応により得られる交互共重合体から成るアルカリ現像型樹脂であって、前記ジカルボン酸化合物はジスルフィド基を持つジカルボン酸化合物である交互共重合体に酸無水物を付加させてなることを特徴とするアルカリ現像型樹脂。

【請求項 2】

請求項1に記載のアルカリ現像型樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、及び溶剤を含有してなることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

請求項2に記載のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を用いて基板上にフォトスペーサを形成したことを特徴とする液晶表示装置用基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置を構成する液晶表示装置用基板に設けられるフォトスペーサを形成する材料として好適な感光性樹脂組成物用のアルカリ現像型樹脂、及び該アルカリ現像型樹脂を用いたフォトスペーサ用感光性樹脂組成物、並びに液晶表示装置用基板に関する

20

る。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示装置においては、カラーフィルタ側基板と薄膜トランジスタ(TFT)側基板の両基板間に液晶層の厚みを保つために、スペーサと呼ばれるガラス又は樹脂製の球状体粒子(ビーズ)あるいは棒状体をセル内部に散布していた。このスペーサは液晶に対して異物として存在することから、スペーサ粒子近傍の液晶分子の配向が乱され、この部分で光漏れを生じ、液晶表示装置のコントラストが低下し表示品質に悪影響を及ぼすといった問題を有している。

【0003】

10

このような問題を解決する技術として、例えば、感光性樹脂組成物を用い、部分的なパターン露光、現像というフォトリソグラフィー法により、所望の位置、例えば、画素間に位置する格子パターン状のブラックマトリクス上に、柱状の樹脂製スペーサを形成する方法が提案されている(特開2001-91954、特開2001-92128参照)。このようなスペーサを以下フォトスペーサという。このフォトスペーサは、画素間の位置に形成できるので、表示品質の向上が望める。フォトスペーサは一般に、感光性樹脂組成物を基板に塗布、乾燥した後に所定の微細パターンを持つフォトマスクを通した光で露光し、現像して形成する。

【0004】

20

近年、液晶表示装置を製造する際のマザーガラスが大きくなるに従い、従来の液晶流入方法(真空吸引方式)に代わって滴下方式(ODF:One Drop Fill)が提案されている。ODF方式では、所定量の液晶を滴下した後、基板で挟持することによって液晶を注入するため、従来の方式に比べ、工程数および工程時間の短縮が可能である。しかしながら、ODF方式では液晶滴下、基板の狭持をした後に真空引き又は基板に機械的圧力をかけて内部に気泡が入らないように追い出すこと、及び液晶注入ムラをなくす必要がある(以下、気泡やムラを発生しないマージンをパネル化マージンと呼ぶ)。

【0005】

30

この時、気泡を追い出すためにフォトスペーサに圧力をかける事になるが、その際にフォトスペーサの変形量が十分でないと液晶パネル中に気泡が残るといった不良が発生してしまう。また、液晶パネルを-30程度の低温下に置いた際に液晶セル内に気泡が生じる低温発泡という問題もある。これは、セル内に満たされている液晶が低温下で収縮するが、フォトスペーサが硬い場合、液晶の収縮に追従できず気泡が生じるもので、色抜け、色むら等の表示不良の原因となる。すなわちフォトスペーサには小さな圧力に対しても大きく変形する柔軟性が求められる。

【0006】

一方、液晶パネルを形成した後の問題として、指で押すなど外部から力または衝撃が液晶パネルに加わった際にフォトスペーサが潰れてしまうと、部分的にセルギャップが小さくなり表示不良となることがある。これを防ぐためには塑性変形量が小さく弹性復元率が大きい事がフォトスペーサに求められる。

40

すなわち、パネル形成時およびパネル化後共に良好な特性としては小さな圧力で大きく変形し、かつ圧力を取り除いた時の復元率が大きい塑性変形の小さなフォトスペーサが要求される。このような特性を持たないフォトスペーサではパネル作製時に液晶中に気泡が生じたり、セルギャップが均一にならずに液晶表示装置としては表示品質が劣化し、また、外部からの力や衝撃に対して脆くなるといった不具合が生じる。

【0007】

これまででは、小さな圧力で大きく変形する柔軟なフォトスペーサは弹性復元率が小さくなり、塑性変形量が小さく復元率が高いフォトスペーサは柔軟性に欠けるため柔軟性と高弹性復元率の両立は困難であった。

【特許文献1】特開2001-91954号公報

【特許文献2】特開2001-92128号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ODF方式での液晶注入においても気泡を残さず十分なパネル化マージンを持ち、低温下においても気泡が生じ難く、かつ液晶パネル化後に外部から圧力が液晶パネルに加わった場合にも表示不良を生じ難いフォトスペーサを形成する感光性樹脂組成物用のアルカリ現像型樹脂、及び該アルカリ現像型樹脂を用いたフォトスペーサ用感光性樹脂組成物、並びにそれを用いて形成したフォトスペーサを有する液晶表示装置用基板を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

本発明は、少なくとも1分子に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、1分子に2個のカルボキシル基を持つジカルボン酸化合物との交互共重合体から成るアルカリ現像型樹脂であり、しかも、前記エポキシ基と前記カルボキシル基との反応により得られる交互共重合体から成るアルカリ現像型樹脂であって、前記ジカルボン酸化合物はジスルフィド基を持つジカルボン酸化合物である交互共重合体に酸無水物を付加させてなることを特徴とするアルカリ現像型樹脂である。

【0010】

また、本発明は、請求項1に記載のアルカリ現像型樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、及び溶剤を含有してなることを特徴とするフォトスペーサ用感光性樹脂組成物である。

20

【0011】

また、本発明は、請求項2に記載のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を用いて基板上にフォトスペーサを形成したことを特徴とする液晶表示装置用基板である。

【発明の効果】

【0012】

本発明のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物を用いてフォトスペーサを形成することで、現像性、密着性に優れかつODF方式での液晶注入においても気泡を残さず十分なプロセスマージンを持ち、液晶パネル化後に外部から力または衝撃が液晶パネルに加わった場合にも表示不良を生じ難いフォトスペーサを有する液晶表示装置用基板を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明のアルカリ現像型樹脂、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物、及びそれを用いて形成したフォトスペーサを有する液晶表示装置用基板について、その実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0014】

本発明においてジスルフィド基を持つジカルボン酸としては、3、3'-ジチオジプロピオン酸、2、2'-ジチオジプロピオン酸、ジチオジグリコール酸、L-シスチン等が例示される。

40

【0015】

また、少なくとも1分子に1個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物としては、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルのEO変性物、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3、4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート等の单官能エポキシ化合物や、1、6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1、4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレンポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレンポリプロピレングリコ-

50

ルジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルテレフタレート、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル等の2官能エポキシ化合物や、トリメチロールプロパンオリゴグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリス(2、3-エポキシプロピル)イソシアヌレート等の3官能エポキシ化合物を用いることができ、1分子に3官能以上の多官能エポキシとしてはペントエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂、変性脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を例示することができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0016】

また、単官能エポキシ化合物と1分子に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物を混合して用いることで、ジカルボン酸との交互共重合を終了させることができ、かつ交互共重合の分子量を調整することができる。

少なくとも1分子に1個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、1分子に2個のカルボン酸を持つジカルボン酸とのモル比は1/0.9~1/1.3が好ましく、反応温度は80~150が好ましく、90~110が特に好ましい。

【0017】

反応溶剤としては無溶媒でもかまわないと、必要に応じ、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶剤、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類や、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸エステル類等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も使用することができる。また、反応の際には、例えば、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルベンジルアミン等のアミン類およびその4級塩などの触媒を用いることができる。触媒の量は、通常、カルボン酸1モルに対して、0.1から30モル%程度であることが好ましい。

【0018】

反応は必要に応じて、例えば、4-メトキシフェノール、1,4-ヒドロキノン、1,4-ベンゾキノン、ジ第三ブチルパラクレゾールなどの重合防止剤の使用があげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

これら重合防止剤の配合量は、例えば、(メタ)アクリレートエポキシ化合物に対して0.1モル%から10モル%、好ましくは0.1モル%から2モル%配合しても良い。

かくして本発明による少なくとも1分子に1個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、1分子に2個のカルボン酸を持つジカルボン酸化合物との交互共重合体を作成することができる。

【0019】

次に、少なくとも1分子に1個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、1分子に2個のカルボン酸を持つジカルボン酸化合物の交互共重合体との反応で派生した水酸基に酸無水物を付加させる方法について説明する。

酸無水物としては特に限定はしないが、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が例示される。

酸無水物の付加割合は、少なくとも1分子に1個以上のエポキシ基を持つエポキシ化合物と、ジカルボン酸を持つ化合物の交互共重合体との反応で派生した水酸基が無くならない程度であれば特に問題はなく、アルカリ現像型樹脂の固形分換算した理論酸価は50~1

10

20

30

40

50

50KOHmg/gが好ましく、反応温度は50～120が好ましく、60～100が特に好ましい。

【0020】

本発明にて得られるジスルフィド基を持つアルカリ現像型樹脂の分子量は1000～3000が好ましく、分子量はゲル濾過クロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量にて簡便に知ることができる。かくして本発明によるジスルフィド基を持つアルカリ現像型樹脂を作成することができる。

ジカルボン酸化合物が、ジスルフィド基を持つジカルボン酸化合物であると、樹脂の主骨格にS-S結合を有することにより柔軟性に富み、復元性の高い性質が得られる。

【0021】

以下に、本発明によるフォトスペーサ用感光性樹脂組成物、及びそれを用いて形成したフォトスペーサを有する液晶表示装置用基板の一例として、カラーフィルタ上にフォトスペーサを形成する場合について、図1を基にして説明する。

【0022】

図1において、本発明の液晶表示装置用基板としてのカラーフィルタ1は、透明基板2と、この透明基板2上に形成されたブラックマトリックス3および赤色画素(4-1)、緑色画素(4-2)、および青色画素(4-3)からなる着色層4を備え、その上に透明共通電極となるITO(図示せず)を蒸着した。その後、ブラックマトリックス3の所定の位置に本発明のフォトスペーサ用感光性樹脂組成物でフォトスペーサ5を形成している。

上記のカラーフィルタ1を構成する透明基板2としては、ガラスやプラスチック板やフィルムなど用いることができる。近年、透過性、耐薬品性に優れたプラスチック基板の提案もなされているが、一般的には熱膨張率が小さく、高温での寸法精度に優れている無アルカリガラスが広く用いられている。

【0023】

また、透明基板2上に設けられるブラックマトリックス3は、光漏れによるコントラストの低下を防ぐ目的で各色の画素間や、着色層4の形成領域の外側に設けられている。このようなブラックマトリックス3は、クロム、酸化クロムの多層蒸着薄膜をパターニングして形成する方法やカーボンブラックなどの遮光性顔料を分散させた樹脂ブラックマトリックスレジストを用い、通常のフォトリソグラフィー法によって形成する方法などが知られている。

【0024】

また、各色とも顔料分散レジストを用い、フォリソグラフィー法によって所定のパターン形状に着色層を形成することができる。即ち、1つのフィルタ色の顔料を含んだ顔料分散レジストをガラス等の基板上に塗布し、パターン露光、現像を行うことで1色目のパターン形成を行う。これを3色繰り返すことによって着色層を得ることが可能である。

【0025】

フォトスペーサ5は、カラーフィルタ1と TFT 基板とを貼り合わせた時に液晶セルのギャップを決めるものであり、表示品質にとって重要な役割を果たす。本発明におけるフォトスペーサは一定の高さを持つものであり、その均一性が要求される。また、高さの他、フォトスペーサに要求される形状、大きさ、密度等は液晶表示装置の設計によって適宜決定される。

フォトリソグラフィー法によってフォトスペーサを形成する際の現像は、有機溶剤を用いても構わないが、環境的な配慮から水あるいはアルカリ水溶液を用いることが好ましい。しかし、水現像では用いる樹脂の親水性が高いために作製したフォトスペーサの耐水性が弱いなどの欠点を有する。従って、一般的にはアルカリ水溶液によって行われ、それに適した樹脂および感光性材料組成にするのが一般的である。

【0026】

アルカリ水溶液には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩の水溶液、ヒドロキシテトラメチルアンモニウム、ヒドロキシテ

10

20

30

40

50

トラエチルアンモニウムなどの有機塩の水溶液を用いることができる。これらを単独または2種以上組み合わせて用いてもよい。また、このようなアルカリ現像可能な感光性材料は、一般にアルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、光重合開始剤を主成分とする組成に、必要に応じてレベリング剤、溶剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、粘度調整剤などの添加剤を加えて調製することができる。

【0027】

重合性モノマーとしては、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、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、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オクタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(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ヘキサ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ヘキサヒドロタル酸ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコールテトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコールテトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、シリコーンジ(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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ(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トリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸トリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、H P A変性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、トリメチロールプロパンベンゾエート(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、アルコキシ変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができ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 50

種以上を併用してもよい。

【0028】

光重合開始剤としては、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、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2,4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン等の硫黄化合物、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-(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-(ピペロニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン類、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられるが、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種以上を併用することもできる。 10

【0029】

また、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物に100nm以下の微粒子を添加することによって弾性復元率を向上することもできる。使用することができる微粒子としてはAl₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃、ZnO、CeO₂、Y₂O₃、Mn₃O₄、SiO₂などの真球状、球状、多面体形状のものを挙げることができる。 20

【実施例】

【0030】

以下に実施例をもって、より詳細に本発明を説明するが、この内容に限定されるものではない。

【0031】

30

<実施例1>

[着色材料作製]

カラーフィルタ作製に用いる着色材料を着色する着色剤には以下のものを使用した。

・赤色用顔料：C.I. Pigment Red 254(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガーフォーレッド B-CF」)およびC.I. Pigment Red 177(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「クロモフタールレッド A2 B」)

・緑色用顔料：C.I. Pigment Green 36(東洋インキ製造製「リオノールグリーン 6YK」)、およびC.I. Pigment Yellow 150(バイエル社製「ファンチョンファーストイエロー Y-5688」) 40

・青色用顔料：C.I. Pigment Blue 15(東洋インキ製造製「リオノールブルーES」) C.I. Pigment Violet 23(BASF社製「パリオゲンバイオレット 5890」)

それぞれの顔料を用いて赤色、緑色、青色の着色材料を作製した。

<赤色着色材料>

下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径1mmのガラスビースを用いて、サンドミルで5時間分散した後、5μmのフィルタで濾過して赤色顔料の分散体を作製した。

・赤色顔料：C.I. Pigment Red 254 18重量部

・赤色顔料：C.I. Pigment Red 177 2重量部

・アクリルワニス(固形分20%) 108重量部

40

50

その後、下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5 μmのフィルターで濾過して赤色着色材料を得た。

・上記分散体	150	重量部	
・トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業(株)製「TMP3A」)	13	重量部	
・光開始剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「Irgacure 907」)	3	重量部	
・増感剤(保土ヶ谷化学(株)製「EAB-F」)	1	重量部	
・シクロヘキサン	253	重量部	10

<緑色着色材料>

組成がそれぞれ下記組成となるように、赤色着色材料と同様の方法で作製した。

・緑色顔料: C. I. Pigment Green 36	16	重量部	
・黄色顔料: C. I. Pigment Yellow 150	8	重量部	
・アクリルワニス(固形分20%)	102	重量部	
・トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業(株)製「TMP3A」)	14	重量部	
・光開始剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「Irgacure 907」)	4	重量部	
・増感剤(保土ヶ谷化学(株)製「EAB-F」)	2	重量部	20
・シクロヘキサン	257	重量部	

<青色着色材料>

組成がそれぞれ下記組成となるように、赤色着色材料と同様の方法で作製した。

・青色顔料: C. I. Pigment Blue 15	50	重量部	
・紫色顔料: C. I. Pigment Violet 23	23	重量部	
・分散剤(ゼネカ社製「ソルスバーズ20000」)	6	重量部	
・アクリルワニス(固形分20%)	200	重量部	
・トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業(株)製「TMP3A」)	19	重量部	
・光開始剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「Irgacure 907」)	4	重量部	30
・増感剤(保土ヶ谷化学(株)製「EAB-F」)	2	重量部	
・シクロヘキサン	214	重量部	

[着色層形成および透明導電膜形成]

得られた着色材料を用いて着色層を形成した。ガラス基板に、赤色着色材料をスピノコートにより仕上り膜厚が1.8 μmとなるように塗布した。90 5分間乾燥の後、着色層形成用のストライプ状フォトマスクを通して高圧水銀灯の光を300 mJ / cm² 照射し、アルカリ現像液にて60秒間現像して、ストライプ形状の赤色の着色層を得た。その後、230 30分焼成した。

次に、緑色着色材料も同様にスピノコートにより仕上り膜厚が1.8 μmとなるように塗布した。90 5分間乾燥した後、前述の赤色着色層と隣接した位置にパターンが形成されるようにフォトマスクを通して露光し現像することで、緑色着色層を得た。その後、230 30分焼成した。

【0032】

さらに、赤色、緑色と全く同様にして、青色着色材料についても仕上り膜厚が1.8 μmで赤色、緑色の着色層と隣接した青色着色層を得た。その後、230 30分焼成した。これで、透明基板上に赤、緑、青3色のストライプ状の着色層を持つカラーフィルタが得られた。なお、アルカリ現像液は以下の組成からなる。

・炭酸ナトリウム	1.5	重量%	
・炭酸水素ナトリウム	0.5	重量%	50

- ・陰イオン系界面活性剤(花王・ペリレックスNBL) 8.0重量%
- ・水 9.0重量%

このカラーフィルタに透明電極として、酸化インジウム-スズ(ITO)を一般的なスパッタリング法により1500オングストロームの厚さで形成した。

【0033】

[フォトスペーサ用感光性樹脂組成物1の調製]

<樹脂Aの合成>

内容量が2リットルの四つ口フラスコ内に、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)937g、3,3'-ジチオジプロピオン酸300g、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル326g、グリシジルメタクリレート81g、メトキノン0.2g、トリフェニルホスフィン2gを入れ、100で24時間反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸を230g入れ、80で10時間反応させ、樹脂A溶液を得た。ゲル濾過クロマトグラフィーによれば、重量平均分子量は5000であった。

固体分重量で樹脂A50重量部、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート50重量部、および光重合開始剤Irugacure90714重量部、レジスト中の固体分が30重量%になるようにシクロヘキサンで希釈し、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物1を調製した。

【0034】

[フォトスペーサの形成]

フォトスペーサ用感光性樹脂組成物1を上述のITO付きカラーフィルタ上に仕上り膜厚(硬膜後の膜厚)が4μmになるようにスピンドルコートし、90で2分間乾燥した。開口部16μmのフォトスペーサ形成用のフォトマスクを通して高圧水銀灯の光を100mJ/cm²照射した。なお、フォトマスクと基板との間隔(露光ギャップ)は100μmで露光した。その後、着色層の形成と同様の現像液を用いて現像をした。水洗を施したのち、23030分ポストベークを行い、下底の外径がおよそ18μm、上底の外径が16μmのフォトスペーサを形成した。

【0035】

<実施例2>

[フォトスペーサ用感光性樹脂組成物2の調製]

・樹脂Bの合成

内容量が2リットルの四つ口フラスコ内に、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)859g、2,2'-ジチオジプロピオン酸300g、1,6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル263g、フェニルグリシジルエーテル86g、トリフェニルホスフィン2gを入れ、100で24時間反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸を210g入れ、80で10時間反応させ、樹脂B溶液を得た。ゲル濾過クロマトグラフィーによれば、重量平均分子量は6000であった。

固体分重量で樹脂B50重量部、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート50重量部、および光重合開始剤Irugacure90714重量部、レジスト中の固体分が30重量%になるようにシクロヘキサンで希釈し、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物2を調製した。

フォトスペーサ用感光性樹脂組成物2を用いる以外は、実施例1と同様にしてITO付きカラーフィルタ上にフォトスペーサを形成した。

【0036】

<比較例1>

[フォトスペーサ用感光性樹脂組成物3の調製]

・樹脂Cの合成

内容量が2リットルの四つ口フラスコ内に、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)865g、テレフタル酸240g、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル331g、グリシジルメタクリレート82g、メトキノン0.2g

10

20

30

40

50

、トリフェニルホスフィン 2 g を入れ、100 で 24 時間反応させた。次にテトラヒドロ無水フタル酸を 212 g 入れ、80 で 10 時間反応させ、樹脂 C 溶液を得た。ゲル濾過クロマトグラフィーによれば、重量平均分子量は 5000 であった。

固体分重量で樹脂 C 50 重量部、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート 50 重量部および光重合開始剤 I r u g a c u r e 907 14 重量部、レジスト中の固体分が 30 重量% になるようにシクロヘキサンで希釈し、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物 3 を調製した。

フォトスペーサ用感光性樹脂組成物 3 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして ITO 付きカラーフィルタ上にフォトスペーサを形成した。フォトスペーサの下底幅は 17.6 μm であった。

10

【0037】

< 比較例 2 >

[フォトスペーサ用感光性樹脂組成物 4 の調製]

・樹脂 D 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) 800 g、ブチルメタクリレート 140 g、メタクリル酸 30 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 30 g、アゾビスイソブチロニトリル 4 g を加え窒素を吹き込みながら 80 で 6 時間加熱し、樹脂 D 溶液を得た。

固体分重量で樹脂 D 50 重量部、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート 50 重量部および光重合開始剤 I r u g a c u r e 907 14 重量部、レジスト中の固体分が 30 重量% になるようにシクロヘキサンで希釈し、フォトスペーサ用感光性樹脂組成物 4 を調製した。

20

フォトスペーサ用感光性樹脂組成物 4 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして ITO 付きカラーフィルタ上にフォトスペーサを形成した。フォトスペーサの下底幅は 18.3 μm であった。

【0038】

[フォトスペーサの弾性測定]

実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 2 のフォトスペーサの弾性特性をフィッシャー・インストルメンツ社製：微小膜硬度計 HM 2000 によって評価した。弾性特性は、50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ の平坦圧子を用い、2.2 mN / sec の速度で 60 mN の荷重を負荷し、5 秒間保持した後、2.2 mN / sec の速度で 0.4 mN まで荷重を除去したときの荷重と変形量とのヒステリシス曲線を測定した。

30

ヒステリシス曲線から総変形量、塑性変形量、弾性変形量を求め、弾性復元率の値を算出した。

【0039】

図 2 は、荷重と変形量とのヒステリシス曲線の一例を示したものである。符号 (A - B) は総変形量、符号 (A - C) は塑性変形量であり、弾性復元率は $[(C - B) / (A - B)] \times 100$ で表される。ここで、A はスペーサの初期高さ、B は所定荷重の負荷時ににおける高さである。

【0040】

40

[低温発泡評価]

低温発泡は、-30 環境下で評価し、判定基準は、液晶パネルを 500 時間放置後の気泡発生の有無とした。

[耐圧試験]

耐圧試験は、プッシュプルゲージを用いて、先端が平坦な圧子 (先端部面積 80 cm^2) を液晶パネル面に垂直に押し当て、緩衝用ゴムを介して 3 kgf / cm^2 の圧力を荷重が均一にかかるようにし、1 分間保持したとき輝度ムラの有無を目視で評価した。

【0041】

【表1】

	総変形量 μ m	弾性復元 率%	張り合わせマ ージン	低温発泡	耐圧試験
実施例1	1.31	76.9	○	○	○
実施例2	1.41	74.2	○	○	○
比較例1	0.97	60.8	×	×	×
比較例2	1.01	58.8	×	×	×

実施例1～2および比較例1～2のカラーフィルタについて、液晶パネル張り合わせマージン、低温発泡評価、耐圧試験を行った結果を表1に示す。

フォトスペーサの弾性復元率は耐圧試験の観点から60%以上が望ましく、より望ましくは70%以上である。

フォトスペーサの総変形量はパネル張り合わせマージン、低温発泡試験の観点から0.9 μ m以上が望ましく、より望ましくは1.0 μ m以上である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の液晶表示装置用基板の一例として、カラーフィルタ上にフォトスペーサを形成した液晶表示装置用基板の断面図である。

【図2】荷重と変形量のヒステリシス曲線の一例である。

【符号の説明】

【0043】

1・・・フォトスペーサが形成されたカラーフィルタ

2・・・透明基板

3・・・ブラックマトリクス

4・・・着色層

4-1・・・赤色画素

4-2・・・緑色画素

4-3・・・青色画素

5・・・フォトスペーサ

A・・・スペーサの初期高さ

B・・・所定荷重を負荷時における高さ

C・・・所定荷重を負荷した後、荷重を除去した後の高さ

A-B・・・総変形量

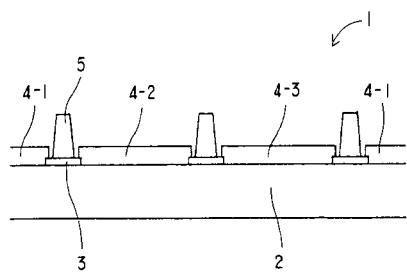
A-C・・・塑性変形量

10

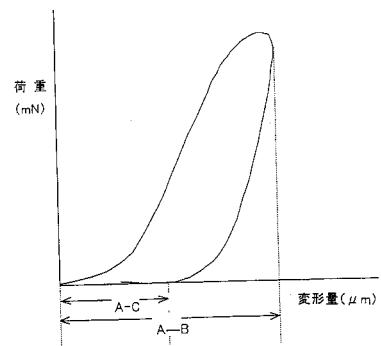
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 順弘

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号 大阪有機化学工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2006-028477 (JP, A)

特表2002-509178 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7/004 - 7/18 ,

C 08 G 59/42