

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 5/20 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610063922.2

[43] 公开日 2007 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1982922A

[22] 申请日 2006.12.8

[21] 申请号 200610063922.2

[30] 优先权

[32] 2005.12.9 [33] JP [31] 2005-355721

[71] 申请人 东洋油墨制造株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 横手凉 土田纯一 佐藤威
濑川信之

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 雒纯丹

权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 1 页

[54] 发明名称

滤色器用着色组合物及滤色器

[57] 摘要

本发明提供一种能使用在短时间内有效微细化且整粒的颜料，形成对比度系数高的滤色器的滤色器用着色组合物。该滤色器用着色组合物的特征在于其是含有由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体以及颜料的滤色器用着色组合物，上述颜料是通过将含有有机颜料、食盐、水溶性有机溶剂的混合物捏合而微细化的微细有机颜料，上述食盐体积基准的中间粒径(D50)为1~50 μm，95%粒径(D95)为80 μm以下，Mg含量为0.002~0.08重量%。

1. 一种滤色器用着色组合物，其特征在于，其是含有由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体以及颜料的滤色器用着色组合物，上述颜料是通过将含有有机颜料、食盐、水溶性有机溶剂的混合物捏合而微细化的微细有机颜料，上述食盐体积基准的中间粒径（D50）为 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，95% 粒径（D95）为 $80\mu\text{m}$ 以下，Mg 含量为 0.002~0.08 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的滤色器用着色组合物，其特征在于上述食盐的水分含量为 0.5 重量% 以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的滤色器用着色组合物，其特征在于上述食盐的 Mg 含量为 0.005~0.05 重量%。

4. 一种滤色器用着色组合物的制造方法，其特征在于，其是将有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂混合而获得混合物，通过将混合物捏合而使有机颜料微细化，从混合物中回收微细化的有机颜料，将回收的有机颜料与由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体混合的滤色器用着色组合物的制造方法，上述食盐体积基准的中间粒径（D50）为 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，95%（D95）为 $80\mu\text{m}$ 以下，Mg 含量为 0.002~0.08 重量%。

5. 一种滤色器，其特征在于具有使用权利要求 1—3 任一项所述的着色组合物形成的滤色器节。

滤色器用着色组合物及滤色器

技术领域

本发明涉及滤色器用着色组合物、滤色器用着色组合物的制备方法和使用滤色器用着色组合物形成的滤色器。

背景技术

液晶显示装置是通过挟持在 2 张偏光板之间的液晶层控制通过 1 张偏光板的光的偏光程度，而控制通过 2 张偏光板的光量，从而进行显示的显示装置。作为液晶显示装置，使用扭转向列（TN）型液晶的类型称为主流。液晶显示装置可以通过在 2 张偏光板之间设置滤色器而进行彩色显示，近年来，用于电视和个人电脑等中。因此，对滤色器的高亮度化、高对比度化的要求提高了。

在滤色器中，滤色器是在玻璃等透明基板的表面上将两种或更多种不同色彩的微细带（条）状滤色器节（filter segment）进行平行或交叉设置，或将微细的滤色器节按长宽恒定的排列进行设置而形成。滤色器节微细至数微米～数百微米，并且每种色彩按规定的排列进行有序设置。

通常，在彩色液晶显示装置中，用于在滤色器上驱动液晶的透明电极通过蒸镀或溅射形成，进而在其上形成用于使液晶按一定方向取向的取向膜。为了充分获得这些透明电极和取向膜的性能，其形成通常必须在 200℃ 或以上，优选在 230℃ 或以上的高温下进行。因此，目前，作为滤色器的制造方法，大多是将耐光性、耐热性优异的颜料作为着色剂的所谓颜料分散法的方法。

但是，通常分散颜料的滤色器存在由于颜料导致的光散射等，控制液晶的偏光程度发生混乱的问题。即，在必须遮断光时（OFF 状态），光发生泄漏，在必须透过光时（ON 状态），透过光发生衰减，因此存在在 ON 状态和 OFF 状态中，显示装置的亮度比（对比度系数（contrast ratio））降低这样的问题。

为了实现彩色液晶显示装置高对比度化，即，为了获得能抑制光散射等

对比度系数高的滤色器，对滤色器节中所含的颜料进行微细化处理。作为微细化处理颜料的方法，在目前广泛使用的方法中，可以是溶剂盐磨法。

溶剂盐磨法是将粗大的颜料颗粒在作为磨碎助剂的氯化钠或硫酸钠等无机盐类和乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇等粘性高的水溶性有机溶剂的存在下，通过捏合机等机械磨碎而微细化的方法。溶剂盐磨法是能有效将颜料颗粒微细化、整粒的方法，为了在滤色器中获得更高的对比度化，必须使用比目前的溶剂盐磨法中获得的颜料更微细且整粒的颜料。

此外，作为决定溶剂盐磨法中制造的颜料质量的要素，已知有磨碎助剂的量、粒径、水溶性有机溶剂的种类和量。对于溶剂盐磨法中使用的磨碎助剂的粒径，在特表 2004—502855 号公报中记载了“优选具有 5~200 μm 的平均粒度的盐，特别优选具有 10~50 μm 的平均粒度的盐”，在特开 2002—121420 号公报中记载了“更优选使用平均粒径为 0.5~50 μm 的无机盐”。然而，在这些文献中，均没有对在溶剂盐磨法中，只要使用什么质量的磨碎助剂就能在短时间内有效磨碎粗大的颜料颗粒，并有效地获得对比度系数高的可形成滤色器的期望质量的微细颜料的观点进行研究。

发明内容

发明要解决的课题

本发明的目的是提供一种能使用在短时间内有效微细化且整粒的颜料，形成对比度系数高的滤色器的滤色器用着色组合物。此外，本发明的其他目的是提供一种能在短时间内有效制备能形成对比度系数高的滤色器的滤色器用着色组合物。此外，本发明的其他目的是提供一种对比度系数高的滤色器。

用于解决课题的方法

本发明的发明者们发现，通过在溶剂盐磨法中使用特定的食盐，就能在短时间内有效制备微细化且整粒的颜料。

即，本发明涉及一种滤色器用着色组合物，其特征在于，其是含有由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体以及颜料的滤色器用着色组合物，上述颜料是通过将含有有机颜料、食盐、水溶性有机溶剂的混合物捏合而微细化的微细有机颜料，上述食盐体积基准的中间粒径(D50)为 1~50 μm ，95%粒径(D95)为 80 μm 以下，Mg 含量为 0.002~0.08 重量%。

此外,本发明还涉及一种滤色器用着色组合物的制造方法,其特征在于,该制造方法是,将有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂混合而获得混合物,将混合物捏合而使有机颜料微细化,从混合物回收微细化的有机颜料,将回收的颜料与由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体混合的滤色器用着色组合物的制造方法,上述食盐体积基准的中间粒径(D50)为 $1\sim 50\mu\text{m}$,95%粒径(D95)为 $80\mu\text{m}$ 以下,Mg含量为0.002~0.08重量%。

此外,本发明还涉及一种滤色器,其特征在于具有使用上述着色组合物形成的滤色器节。

发明效果

本发明的滤色器用着色组合物是含有目前难以获得的微细且被整粒为均匀粒径的有机颜料的组合物。通过使用本发明的滤色器用着色组合物,能容易地形成具有比目前对比度系数高的滤色器。此外,本发明的滤色器用着色组合物的制造方法是使用特定食盐的方法,因此能有效获得含有微细且被整粒为均匀粒径的有机颜料的滤色器用着色组合物。另外,本发明的滤色器是具有高对比度系数的滤色器。

具体实施方式

实施发明的最佳方式

首先,对本发明中滤色器用着色组合物及其制造方法进行说明。

本发明的滤色器用着色组合物是含有由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体以及颜料的组合物。上述颜料是将含有有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂的混合物捏合而进行微细化处理的微细有机颜料,所述食盐是体积基准的中间粒径(D50)为 $1\sim 50\mu\text{m}$,95%粒径(D95)为 $80\mu\text{m}$ 以下,Mg含量为0.002~0.08重量%的食盐。

此外,本发明的滤色器用着色组合物的制造方法是将有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂混合而获得混合物,将混合物捏合而使有机颜料微细化,从混合物回收微细化的有机颜料,将回收的颜料与由透明树脂、其前体或它们的混合物构成的颜料载体混合的滤色器用着色组合物的制造方法。上述食盐体积基准的中间粒径(D50)为 $1\sim 50\mu\text{m}$,95%粒径(D95)为 $80\mu\text{m}$ 以下,Mg含量为0.002~0.08重量%。

微细有机颜料的平均一次粒径根据微细化处理的条件或有机颜料的种类有所不同，通过设定适当的条件，能在 $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的左右的范围内，控制任意的一次粒径。在本发明中，有机颜料的平均一次粒径可以使用对 1000 个以上有机颜料，使用电子显微镜测定一次粒径，以体积为基准，由所得测定值求得。

本发明中使用的有机颜料是滤色器中使用的公知的有机颜料，可以将 1 种单独使用，或将 2 种以上混合使用。作为有机颜料，如果使用平均一次粒径为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的有机颜料，则能有效地将有机颜料微细化至平均一次粒径为 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 的非常微细的状态，能产生特别高的对比度，因此是优选的。作为有机颜料，还可以使用粗制有机颜料，即通过合成得到原始的 (a) 平均一次粒径为 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 左右尺寸的颗粒或 (b) 平均一次粒径为 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下的非常微细的颗粒非常牢固凝集而成的颗粒（凝集物）。

以下，以颜料索引编号表示本发明滤色器用着色组合物中可以使用的有机颜料的具体例。

在用于形成红色滤色器节的红色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料红 7、9、14、41、48：1、48：2、48：3、48：4、81：1、81：2、81：3、97、122、123、146、149、168、177、178、180、184、185、187、192、200、202、208、210、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、246、254、255、264、272 等红色颜料。在红色组合物中，可以联用黄色颜料、橙色颜料。

在用于形成黄色滤色器节的黄色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料黄 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199 等黄色颜料。

在用于形成橙色滤色器节的橙色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料橙 36、43、51、55、59、61 等橙色颜料。

在用于形成绿色滤色器节的绿色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料绿 7、10、36、37 等绿色颜料。在绿色组合物中可以联用黄色颜料。

在用于形成蓝色滤色器节的蓝色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料蓝 15、15: 1、15: 2、15: 3、15: 4、15: 6、16、22、60、64 等蓝色颜料。在蓝色组合物中，可以联用 C.I.颜料紫 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50 等紫色颜料。

在用于形成青色滤色器节的青色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料蓝 15: 1、15: 2、15: 4、15: 3、15: 6、16、81 等蓝色颜料。

在用于形成洋红色滤色器节的洋红色着色组合物中，可以使用例如 C.I.颜料紫 1、19、C.I.颜料红 144、146、177、169、81 等紫色颜料和红色颜料。在洋红色组合物中，可以联用黄色颜料。

在本发明的滤色器用着色组合物中，为了进行调色，可以在不降低耐热性的范围内包含染料。

在捏合含有有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂的混合物时，为了防止有机颜料的结晶成长和结晶重排，还可以在有机颜料中添加导入取代基的颜料衍生物。作为添加的颜料衍生物，优选以微粉碎的有机颜料为母体的颜料衍生物。也可以是母体不同的颜料衍生物。作为颜料衍生物具有的取代基，可以列举磺酸基、磺酸酰胺基、酞酰亚胺甲基等。

本发明中使用的食盐是体积基准的中间粒径(D50)为 1~50 μm ，95%粒径(D95)为 80 μm 以下，Mg 含量为 0.002~0.08 重量%的食盐，在将有机颜料微细化时起到磨碎助剂的功能。食盐的体积基准的中间粒径(D50)优选为 1~20 μm ，95%粒径(D95)优选为 30 μm 以下。此外，尤其是在要求对比度系数高的滤色器的情况下，有机颜料的微细化处理中使用的食盐优选也是微细的，适合使用体积基准的中间粒径(D50)为 1~10 μm ，95%粒径(D95)为 20 μm 以下的食盐。

体积基准的中间粒径(D50)为 1~50 μm ，95%粒径(D95)为 80 μm 以下的食盐可以通过将市售的食盐等原料食盐粉碎进行制备。

如果食盐的中间粒径(D50)大于 $50\text{ }\mu\text{m}$, 则无法获得期望的微细且均匀整粒的微细有机颜料。另一方面, 食盐的中间粒径不足 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的话, 就必须在特殊的粉碎机中花费较大的能量, 获得该食盐本身是困难的。此外, 如果食盐的 95%粒径(D95)超过 $80\text{ }\mu\text{m}$, 则粗大的食盐颗粒增加, 成为粉碎效率降低的要因, 难以获得期望的微细颜料。另外, 食盐 95%粒径(D95)的下限是中间粒径(D50)。

食盐的体积基准的中间粒径和 95%粒径由使用激光衍射式微痕粒度分析计测定的粒度分布计算出, D50、D95 粒径是分别指具有在其以下粒径的颗粒以体积基准计, 存在全部颗粒的 50%、95%。

作为影响有机颜料微细化的因素, 除了食盐的粒径以外, 还有食盐的形状。从制造微细且整粒成均匀粒径的微细有机颜料的观点出发, 与丸状的食盐相比, 优选棱角形状的食盐。

体积基准的中间粒径(D50)为 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$, 95%粒径(D95)为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下的食盐通过将粒径较大的原料食盐粉碎获得, 粉碎食盐的形状根据原料食盐中的 Mg 含量有所不同。

在原料食盐中 Mg 含量多于 0.08 重量%的情况下, 形成没有棱角、丸状、表面光滑的食盐颗粒。另一方面, 如果将 Mg 含量为 0.08 重量%以下的原料食盐粉碎, 则能形成棱角形状的表面粗糙的食盐颗粒。此外, Mg 含量少于 0.002 重量%的食盐是试剂级别的食盐, 高价格, 难以在工业上使用。

因此, 本发明中使用食盐的 Mg 含量为 0.002~0.08 重量%, 优选 Mg 含量在 0.005~0.05 重量%范围的食盐。

此外, 作为食盐的质量, 优选水分含量较低。在工业用盐中, 通常含有 1.0 重量%以上的水分, 如果不干燥水分含量为 1.0 重量%以上的食盐, 直接进行粉碎, 则粉碎食盐的粘附性强, 如果放置会很快变硬。变硬的食盐会导致微细化处理的效率降低, 无法进行微粉碎。为了使粉碎的食盐保持粉碎时的粒径, 优选将食盐干燥至水分含量为 0.5 重量%以下, 更优选干燥至水分含量为 0.3 重量%以下。特别优选将食盐在高温下烧结, 使水分含量为 0.2 重量%以下。对水分含量的下限没有特别的限定, 优选为 0 重量%。

在本发明中, 优选在粉碎前对食盐进行干燥, 也可以在粉碎后对食盐进

行干燥。干燥时的温度优选为 100~400℃，干燥的时间可以根据粉碎中使用的粉碎机的种类进行适当设定。

作为用于微粉碎食盐的粉碎机，通常使用锤磨机、针磨机等高速旋转碾磨机，对粉碎机的种类没有限定。可以进行适当设定粉碎时的旋转速度、时间等，以获得期望的食盐。

食盐的使用量根据有机颜料的种类有所不同，相对于 1 重量份有机颜料，优选 1~30 重量份食盐，更优选 5~15 重量份食盐。食盐对有机颜料的比率越大，微细化效果越好，但 1 次颜料处理量减少，成为高成本的要因。在本发明中，通过使用特定粒径和 Mg 含量的食盐，与以往相比，食盐的使用量没有增加，能有效制造高质量的微细有机颜料。

本发明中使用的水溶性有机溶剂用于使有机颜料和食盐的混合物形成适度的固态面团（dough），优选使用能在水中溶解，且基本上不溶解食盐的溶剂。作为水溶性有机溶剂，优选使用乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇等粘性高的水溶性有机溶剂。

水溶性有机溶剂的使用量根据有机颜料的种类、食盐的量有所不同，相对于 1 重量份有机颜料，通常为 0.1~5 重量份，优选为 1~2 重量份。

微细化处理有机颜料时的温度从微细化有机颜料的效率出发，优选为 120℃ 以下，特别优选为 20~70℃。此外，处理时间根据有机颜料的种类、食盐的粒径有所不同，为 2~20 小时左右。

捏合含有有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂的混合物的装置，只要是能将有机颜料机械磨碎的装置即可，作为代表性的装置，可以列举捏合机。除此之外，还可以使用超级混合机（株式会社カワタ制）、トリミックス（株式会社井上制作所制）这样的间歇型捏合机、KCK 碾磨机（浅田铁供株式会社制）这样的连续捏合机。此外，也可以使用除此之外的装置。

在将含有有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂的混合物捏合前或捏合中，根据需要，还可以添加树脂、表面活性剂等。作为使用的树脂，没有特别的限定，可以列举松香、松香衍生物、松香改性马来酸树脂、松香改性酚醛树脂、橡胶衍生物、蛋白质衍生物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、环氧树脂、丙烯酸树脂、马来酸树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯一

马来酸共聚树脂、丁缩醛树脂、聚酯树脂、蜜胺树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、醇酸树脂、橡胶类树脂、纤维素类、苯并胍胺树脂、脲树脂和上述树脂的低聚物、单体类。树脂可以将 1 种单独使用，或将 2 种以上混合使用。

从将含有有机颜料、食盐和水溶性有机溶剂的混合物的捏合结束所得到的面团(dough)取出微细化的有机颜料颗粒(优选平均一次粒径为 0.01~0.5 μm 左右)，为了除去食盐和水溶性有机溶剂，通常进行过滤·水洗等。首先将面团投入水中，加热使食盐完全溶解。加热温度和温水量只要是能完全溶剂食盐，就没有限定。此时，使用高速混合器等搅拌投入水中的面团，形成淤浆状。然后，通过压滤机等过滤机过滤、水洗淤浆，充分除去食盐和水溶性有机溶剂。在洗净时，可以通过过滤液的电导率等调整洗净程度。通过过滤、水洗，从而获得颜料滤饼。

使用箱型干燥机或撞击干燥机将由压滤机等过滤机取出的滤饼干燥，再使用锤磨机等进行粉碎，从而能形成粉末的微细有机颜料。此外，再加水使滤饼淤浆化，然后使用喷雾干燥器等进行干燥，也能获得粉末的微细有机颜料。

本发明的滤色器用着色组合物中所含的分散微细有机颜料的颜料载体通过透明树脂、其前体或它们的混合物构成。透明树脂是在可见光区域的 400~700nm 的全波长区域中，透过率优选为 80% 以上，更优选为 95% 以上的树脂。对透过率的上限没有特别的限定，优选为 100%。在透明树脂中，包括热塑性树脂、热固性树脂和活性能量线固化型树脂，在其前体中，包括通过照射活性能量线而固化，从而生成透明树脂的单体或低聚物，这些物质能单独使用，或将 2 种以上组合使用。

颜料载体相对于 100 重量份着色组合物中的颜料，可以以 30~700 重量份，优选 60~450 重量份的量使用。此外，在将透明树脂和其前体的混合物用作颜料载体的情况下，透明树脂相对于 100 重量份着色组合物中的颜料，可以以 20~400 重量份，优选 50~250 重量份的量使用。此外，透明树脂的前体相对于 100 重量份着色组合物中的颜料，可以以 10~300 重量份，优选 10~200 重量份的量使用。

作为热塑性树脂，可以列举例如丁缩醛树脂、苯乙烯—马来酸共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、氯乙烯—乙酸乙烯酯共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、橡胶类树脂、环化橡胶类树脂、纤维素类、聚乙烯（HDPE、LDPE）、聚丁二烯、聚酰亚胺树脂等。此外，作为热固性树脂，可以列举例如环氧树脂、苯并胍胺树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、蜜胺树脂、脲树脂、酚醛树脂等。

作为活性能量线固化性树脂，可以使用使具有羟基、羧基、氨基等反应性取代基的线状高分子与具有异氰酸酯基、醛基、环氧基等反应性取代基的（甲基）丙烯酸化合物或桂皮酸反应，从而在该线状高分子中导入（甲基）丙烯腈基、苯乙烯基等光交联性基团的树脂。此外，还可以使用将苯乙烯—马来酸酐共聚物或 α -烯烃—马来酸酐共聚物等含有酸酐基的线状高分子通过具有羟烷基（甲基）丙烯酸酯等具有羟基的（甲基）丙烯酸化合物半酯化的树脂。

作为单体、低聚物，可以列举（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸2-羟基丙酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸 β -羧基乙酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二缩水甘油醚二（甲基）丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二缩水甘油醚二（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、三环癸基（甲基）丙烯酸酯、酯丙烯酸酯、羟甲基化蜜胺的（甲基）丙烯酸酯、环氧（甲基）丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯等各种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸、苯乙烯、乙酸乙烯酯、羟乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚（甲基）丙烯酰胺、N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、丙烯腈等，这些物质可以单独使用，或将2种以上混合使用。

在滤色器用着色组合物中，在通过紫外线照射使该组合物固化时，添加光聚合引发剂等。

作为光聚合引发剂,可以使用4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉丙烷-1-酮等苯乙酮类光聚合引发剂、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苄基二甲基缩酮等苯偶姻类光聚合引发剂、苯酮、苯甲酰苯甲酸、苯甲酰苯甲酸甲酯、4-苯基二苯酮、羟基二苯酮、丙烯酸化二苯酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物等二苯酮类光聚合引发剂、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类光聚合引发剂、2,4,6-三氯-均三嗪、2-苯基-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲氧苯基)-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、二-胡椒酰基-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2,4-二(三氯甲基)-6-苯乙烯基-均三嗪、2-(萘并-1-甲酰基)-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基-萘并-1-甲酰基)-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪、2,4-三氯甲基-(胡椒基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪等三嗪类光聚合引发剂、硼酸酯类光聚合引发剂、咪唑类光聚合引发剂等。相对于100重量份着色材料中的颜料,光聚合引发剂可以优选以5~200重量份、更优选以10~150重量份的量使用。

上述光聚合引发剂可以单独使用,或将2种以上混合使用,作为增敏剂,也可以联用 α -酰氧基酯、酰基磷化氧、甲基苯基乙醛酸酯、苄基-9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌、4,4'-二乙基-间苯二甲酰基苯酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯酮、4,4'-二乙胺基二苯酮等化合物。相对于100重量份着色组合物中的光聚合引发剂,增敏剂可以优选以0.1~60重量份的量使用。

本发明的滤色器用着色组合物可以以溶剂显影型或碱显影型着色光致抗蚀剂的方式制备。着色光致抗蚀剂是在含有热塑性树脂、热固性树脂或活性能量线固化性树脂和单体的颜料载体中分散颜料的物质。着色光致抗蚀剂可以通过使用三辊碾磨机、二辊碾磨机、砂磨机、捏合机、涂料调节器等各种

分散装置，在颜料载体中微细分散 1 种或 2 种以上上述微细有机颜料以及根据需要的光聚合引发剂而制备。此外，本发明的滤色器用着色组合物还可以将在颜料载体中分别分散多种上述微细颜料的组合物混合而制备。

在颜料载体中分散颜料时，可以适当使用树脂型颜料分散剂、表面活性剂、颜料衍生物、蒽醌衍生物、吡啶酮衍生物、三嗪衍生物等分散助剂。分散助剂对颜料分散性优异，分散后防止颜料再凝集具有明显效果，因此在使用通过分散助剂将颜料分散在颜料载体中得到的着色组合物的情况下，得到透明性优异的滤色器。相对于 100 重量份着色组合物中的颜料，分散助剂可以以 0.1~40 重量份，优选以 0.1~30 重量份的量使用。

树脂型颜料分散剂具有以下两种部位：对颜料有吸附性质的颜料亲和性部位和与颜料载体有相溶性的部位，其吸附在颜料上，使得颜料在颜料载体上的分散稳定化。作为树脂型颜料分散剂，可以使用上述透明树脂以外的树脂，具体地说，可以使用聚氨酯、聚丙烯酸酯等聚羧酸酯、不饱和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸（部分）胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸盐、含有羟基的聚羧酸酯和它们的改性物、通过聚（低级烯化亚胺）和具有游离羧基的聚酯反应形成的酰胺及其盐等油性分散基、（甲基）丙烯酸-苯乙烯共聚物、（甲基）丙烯酸-（甲基）丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂和水溶性高分子化合物、聚酯类、改性聚丙烯酸酯类、氧化乙烯/氧化丙烯加成物、磷酸酯类等。这些物质可以单独使用，或将 2 种以上混合使用。

作为表面活性剂，可以列举聚氧化乙烯烷基醚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的碱金属盐、烷基萘磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、十二烷基硫酸单乙醇胺、十二烷基硫酸三乙醇胺、十二烷基硫酸铵、硬脂酸单乙醇胺、硬脂酸钠、十二烷基硫酸钠、苯乙烯-丙烯酸共聚物的单乙醇胺、聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯等阴离子表面活性剂；聚氧化乙烯油烷基醚、聚氧化乙烯十二烷基醚、聚氧化乙烯壬基苯基醚、聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧化乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单十二烷基酯等非离子表面活性剂；烷基季铵盐和其氧化乙烯加成物等阳离子表面活性剂；烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱等烷基甜菜碱、烷基咪唑啉等两性表面活性剂，这些

物质可以单独使用，或将2种以上混合使用。

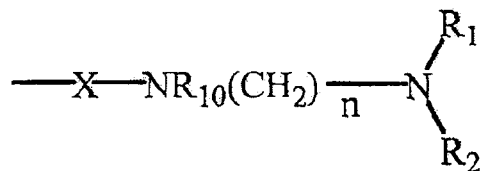
所谓的颜料衍生物，是在有机颜料中导入碱性或酸性取代基后形成的化合物，起到防止颜料凝集、维持颜料微细分散状态的作用。同样，所谓的蒽醌衍生物、吡啶酮衍生物或三嗪衍生物，是分别在蒽醌、吡啶酮或三嗪中导入碱性或酸性取代基后形成的化合物。

为了制造能防止颜料凝集，维持颜料微细分散状态，高对比度系数且颜色纯度高的滤色器，本发明的滤色器用着色组合物是选自颜料衍生物、蒽醌衍生物、吡啶酮衍生物或三嗪衍生物中至少一种的衍生物，优选包括具有选自下式(1)的碱性基团、式(2)的碱性基团、式(3)的碱性基团和式(4)的碱性基团中的至少1种碱性基团（以下称为“特定的碱性基团”）的物质。

相对于100重量份颜料，上述具有特定碱性基团的衍生物优选以1~20重量份的量使用。

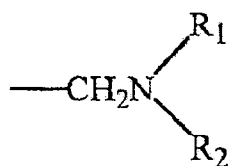
式(1)

【化1】



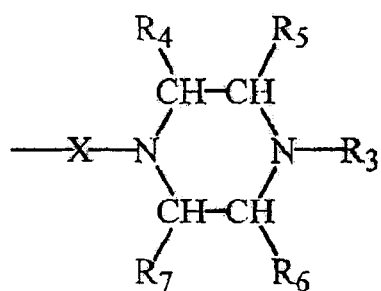
式(2)

【化2】



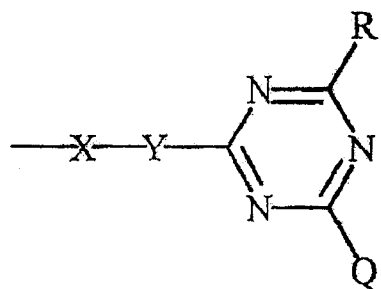
式(3)

【化3】



式(4)

【化4】

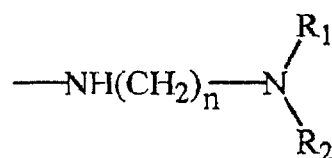


(在上式(1)~(4)中, X表示 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 、 $\text{---CH}_2\text{NHCOCH}_2$ 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 或直接键合, R_{10} 表示氢原子、碳原子数为1~36的任选取代的

烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的烯基或任选取代的苯基, n 表示 1~10 的整数, R_1 和 R_2 各自独立地表示碳原子数为 1~36 的任选取代的烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的烯基或任选取代的苯基, R_1 和 R_2 也可以键合而形成任选取代的杂环, 杂环还可以进一步含有氮、氧或硫原子, R_3 表示碳原子数为 1~36 的任选取代的烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的烯基或任选取代的苯基, R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1~36 的任选取代的烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的烯基或任选取代的苯基, Y 表示 $-NR_8-Z-NR_9-$ 或直接键合, R_8 和 R_9 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1~36 的任选取代的烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的烯基或任选取代的苯基, Z 表示碳原子数为 1~36 的任选取代的亚烷基、碳原子数为 2~36 的任选取代的亚烯基或任选取代的亚苯基, R 表示式 (5) 表示的取代基或式 (6) 表示的取代基, Q 表示羟基、烷氧基、式 (5) 表示的取代基、式 (6) 表示的取代基、蒽醌残基或吡啶酮残基。)

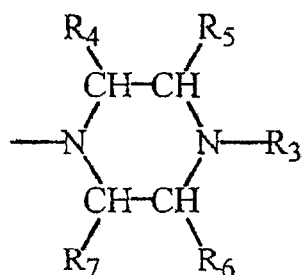
式 (5)

【化 5】



式 (6)

【化 6】



(在上式 (5) ~ (6) 中, $R_1 \sim R_7$ 如在式 (1) ~ (4) 中的定义。)

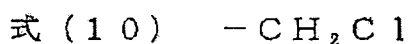
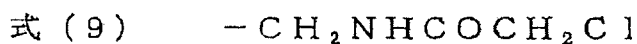
作为构成具有特定碱性基团的颜料衍生物的有机颜料, 可以列举例如二酮吡咯并吡咯类颜料、偶氮、二偶氮、多偶氮等偶氮类颜料、酞菁类颜料、二氨基二蒽醌、蒽素嘧啶、黄烷士林、蒽酮蒽酮、阴丹士林、皮蒽酮、紫蒽酮

等蒽酮类颜料、喹吖酮类颜料、二噁烷类颜料、二萘嵌苯酮类颜料、二萘嵌苯酮颜料、硫靛蓝类颜料、异吲哚满、异吲哚满酮、奎酞酮类颜料、阴丹士林类颜料、金属络合物类颜料。此外，还可以是上述所示着色组合中使用的颜料。

此外，构成具有特定碱性基团的蒽醌衍生物和具有特定碱性基团的吡啶酮衍生物的蒽醌和吡啶酮是任选具有甲基、乙基等烷基、氨基、硝基、羟基或甲氧基、乙氧基等烷氧基或氯等卤素等取代基的蒽醌和吡啶酮。

此外，构成具有特定碱性基团的三嗪衍生物是三嗪是任选具有甲基、乙基等烷基、氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丁基氨基等烷基氨基、硝基、羟基、甲氧基、乙氧基、丁氧基等烷氧基、氯等卤素、任选被甲基、甲氧基、氨基、二甲基氨基、羟基等取代的苯基、任选被甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、硝基、羟基等取代的苯基氨基等取代基的1,3,5-三嗪。

具有特定碱性基团的颜料衍生物、蒽醌衍生物和吡啶酮衍生物可以通过各种合成路线合成。例如，在有机颜料、蒽醌或吡啶酮中导入下式(7)~(10)表示的取代基后，通过与能和该取代基反应形成通式(1)~(4)表示的取代基的胺成分等反应而获得，所述胺成分例如有N,N-二甲基氨基丙基胺、N-甲基哌嗪、二乙基胺或4-[4-羟基-6-[3-(二丁基氨基)丙基氨基]-1,3,5-三嗪-2-基氨基]苯胺。



在有机颜料是偶氮类颜料的情况下，还可以首先将通式(1)~(4)表示的取代基导入二偶氮成分或偶合成分中，然后进行偶合反应而制造具有碱性基团的偶氮类颜料衍生物。

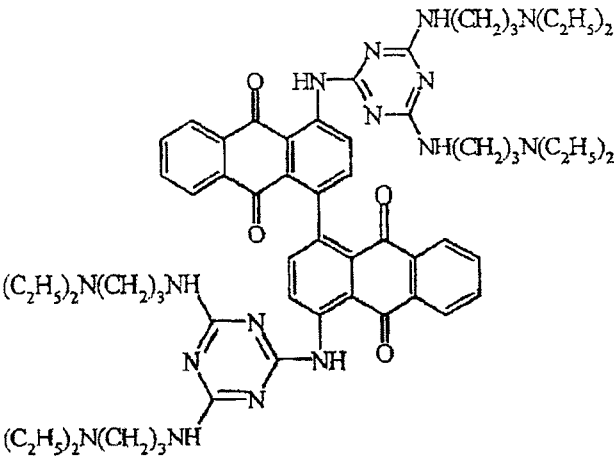
此外，具有特定碱性基团的三嗪衍生物也可以通过各种合成路线合成。例如，以氰尿氯为起始原料、将氰尿氯的至少1个氯与能形成通式(1)~(4)

表示的取代基的胺成分，例如 N,N-二甲基氨基丙基胺或 N-甲基哌嗪等反应，接着将氰尿氯剩余的氯与各种胺或醇等反应而获得。

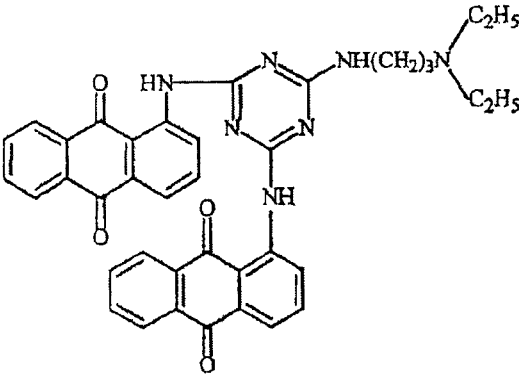
用于形成特定碱性基团的胺成分，可以列举例如二甲基胺、二乙基胺、N,N-乙基异丙基胺、N,N-乙基丙基胺、N,N-甲基丁基胺、N,N-甲基异丁基胺、N,N-丁基乙基胺、N,N-叔丁基乙基胺、二异丙基胺、二丙基胺、N,N-仲丁基丙基胺、二丁基胺、二仲丁基胺、二异丁基胺、N,N-异丁基仲丁基胺、二戊基胺、二异戊基胺、二己基胺、二（2-乙基己基）胺、二辛基胺、N,N-甲基十八烷基胺、二癸基胺、二烯丙基胺、N,N-乙基-1,2-二甲基丙基胺、N,N-甲基己基胺、二油基胺、二硬脂酰基胺、N,N-二甲基氨基甲基胺、N,N-二甲基氨基乙基胺、N,N-二甲基氨基戊基胺、N,N-二甲基氨基丁基胺、N,N-二乙基氨基乙基胺、N,N-二乙基氨基丙基胺、N,N-二乙基氨基己基胺、N,N-二乙基氨基丁基胺、N,N-二乙基氨基戊基胺、N,N-二丙基氨基丁基胺、N,N-二丁基氨基丙基胺、N,N-二丁基氨基乙基胺、N,N-二丁基氨基丁基胺、N,N-二异丁基氨基戊基胺、N,N-甲基-月桂基氨基丙基胺、N,N-乙基-己基氨基乙基胺、N,N-二硬脂酰基氨基乙基胺、N,N-二油基氨基乙基胺、N,N-二硬脂酰基氨基丁基胺、哌啶、2-哌胆碱、3-哌胆碱、4-哌胆碱、2,4-二甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶、3,5-二甲基哌啶、3-哌啶甲醇、哌胆碱酸、六氢异烟酸、六氢异烟酸甲酯、六氢异烟酸乙酯、2-哌啶乙醇、吡咯烷、3-羟基吡咯烷、N-氨基乙基吡咯烷、N-氨基乙基-4-哌胆碱、N-氨基乙基吗啉、N-氨基丙基哌啶、N-氨基丙基-2-哌胆碱、N-氨基丙基-4-哌胆碱、N-氨基丙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-丁基哌嗪、N-甲基高哌嗪、1-环戊基哌嗪、1-氨基-4-甲基哌嗪、1-环戊基哌嗪等。

以下示出具有特定碱性基团的衍生物的具体例子，但并不限定于这些衍生物。这些衍生物可以单独使用，或将2种以上混合使用。

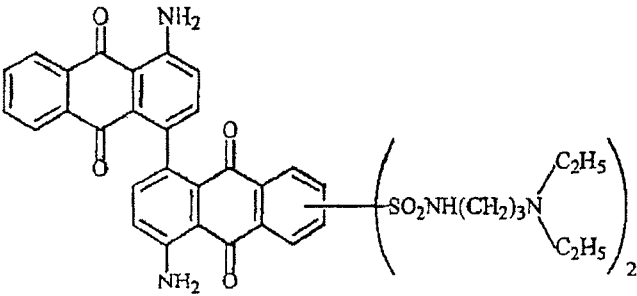
衍生物1



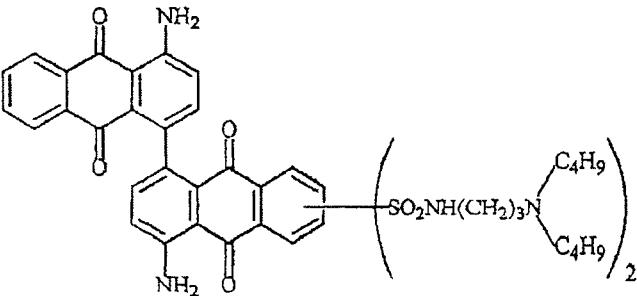
衍生物2



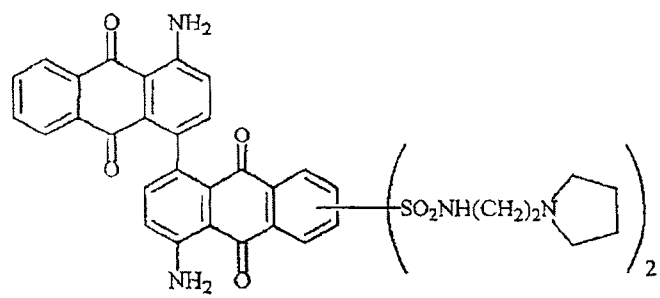
衍生物3



衍生物4

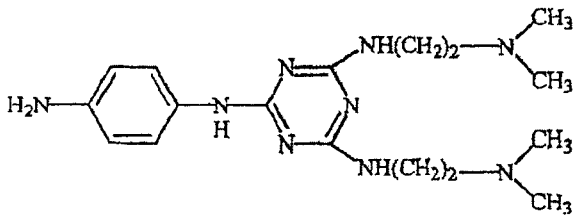


衍生物5

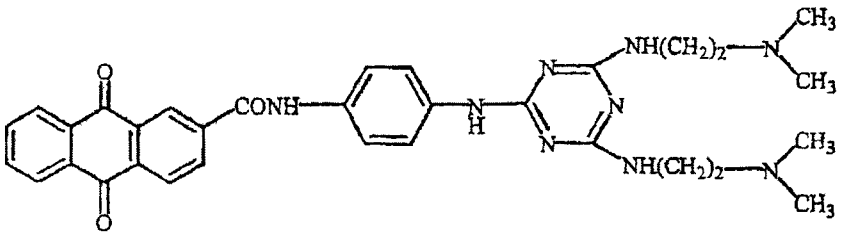


【化 8】

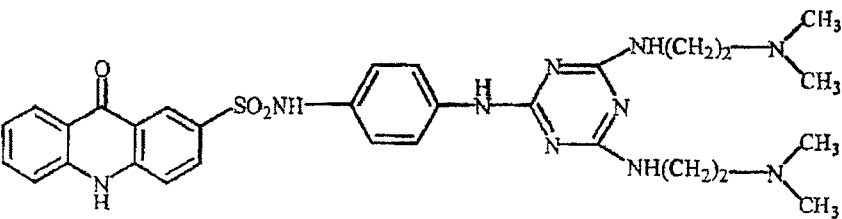
衍生物6



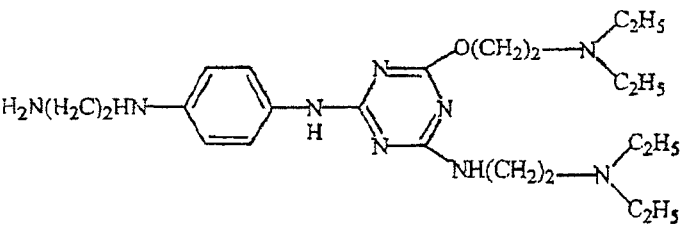
衍生物7



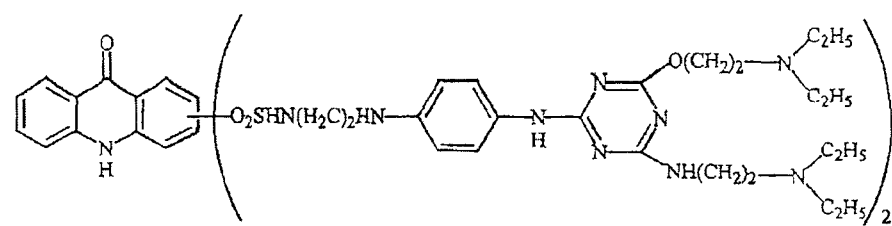
衍生物8



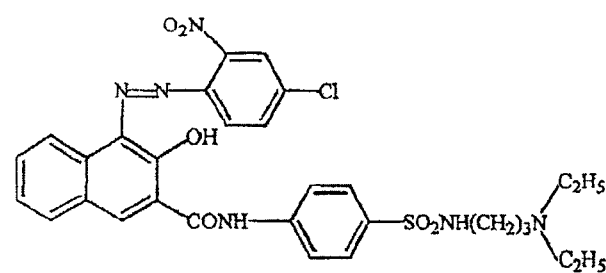
衍生物9



衍生物10

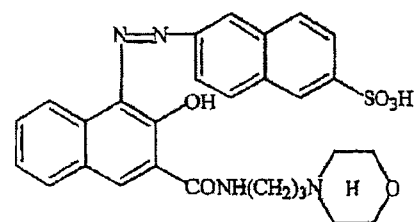


衍生物11

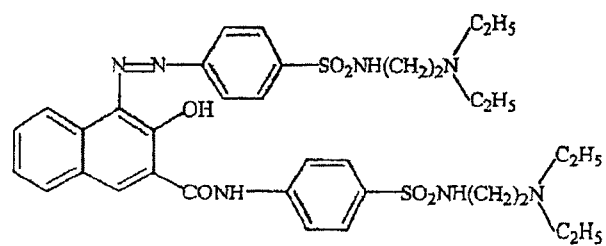


【化9】

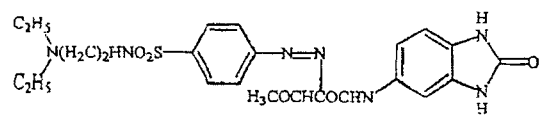
衍生物12



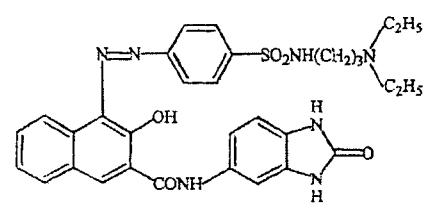
衍生物13



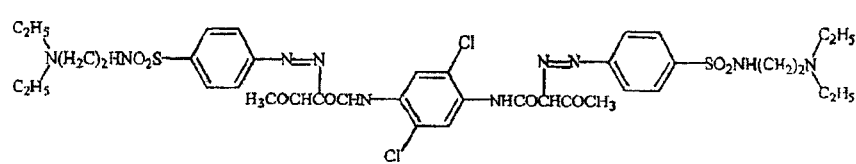
衍生物14



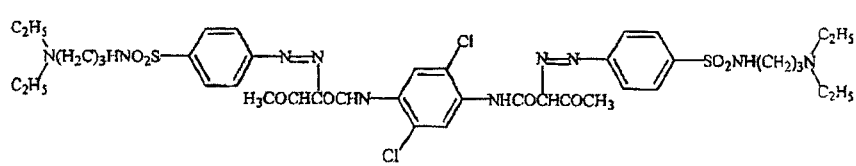
衍生物15



衍生物16

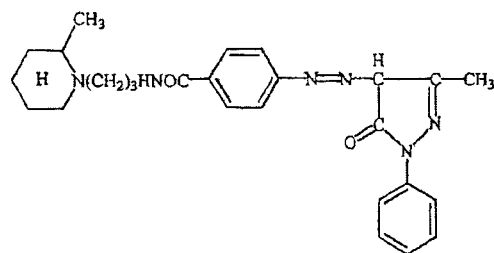


衍生物17

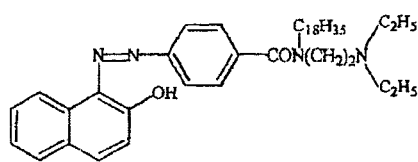


【化 10】

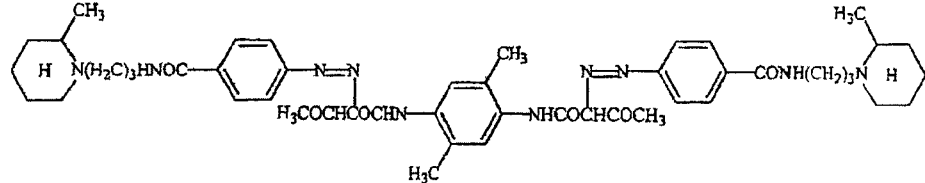
衍生物18



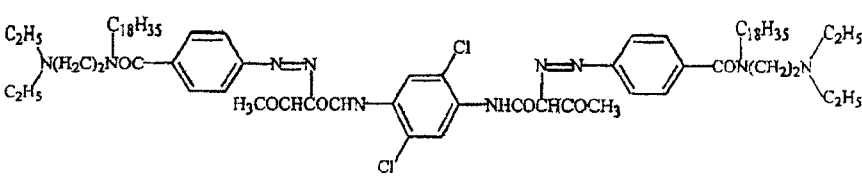
衍生物19



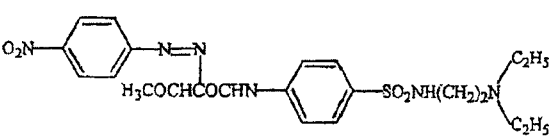
衍生物20



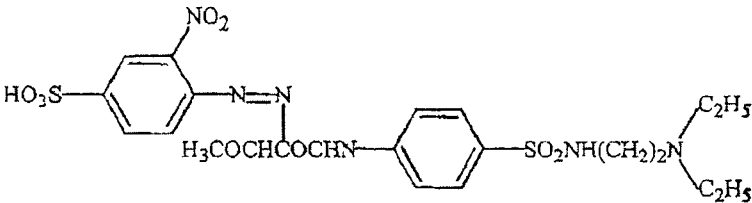
衍生物21



衍生物22

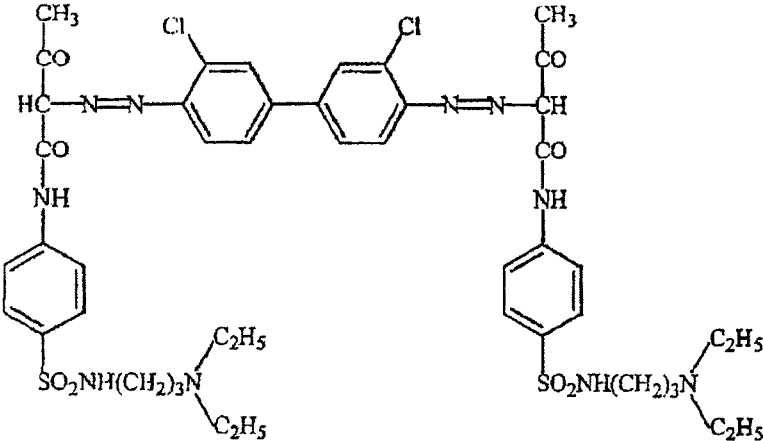


衍生物23

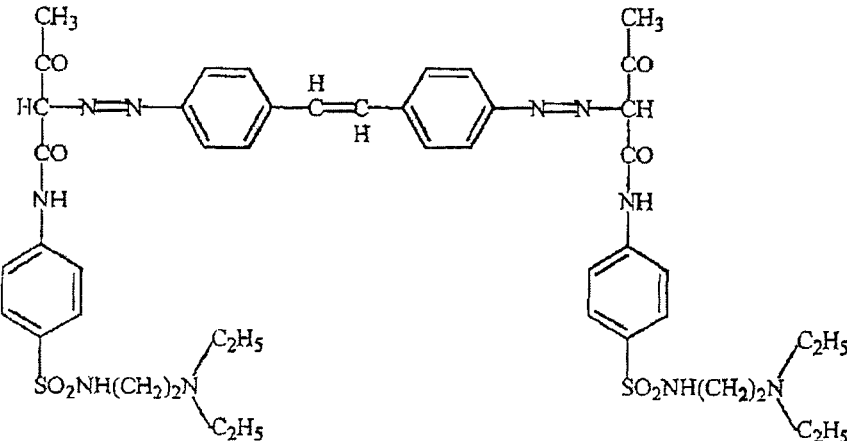


【化 1 1】

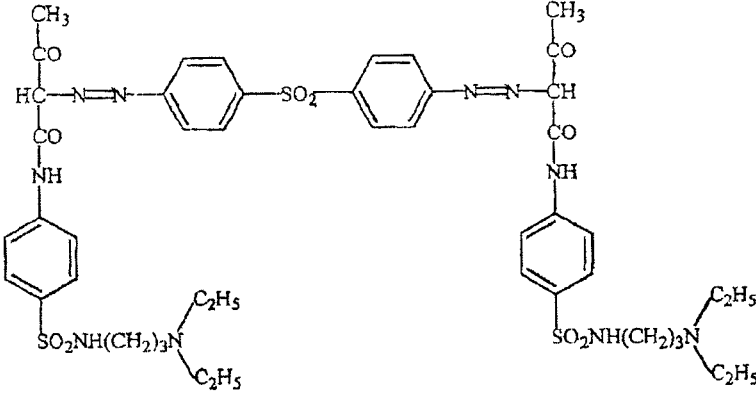
衍生物24



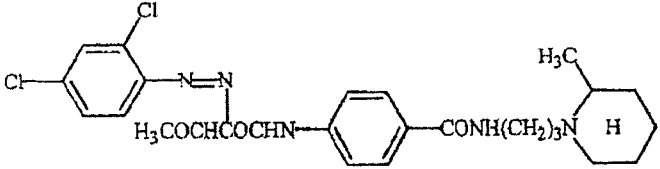
衍生物25



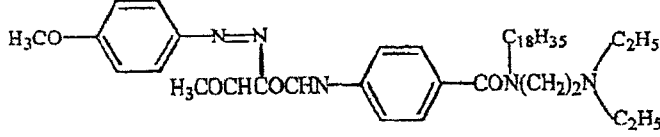
衍生物26



衍生物27

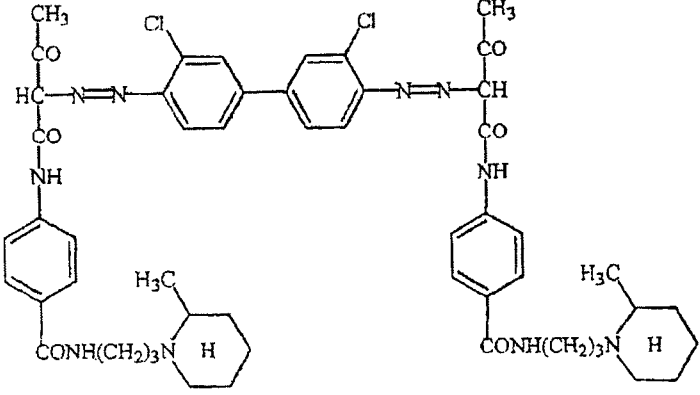


衍生物28

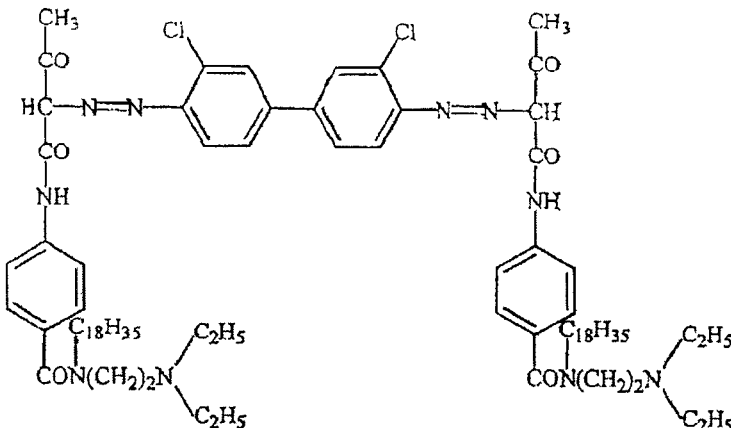


【化 1 2】

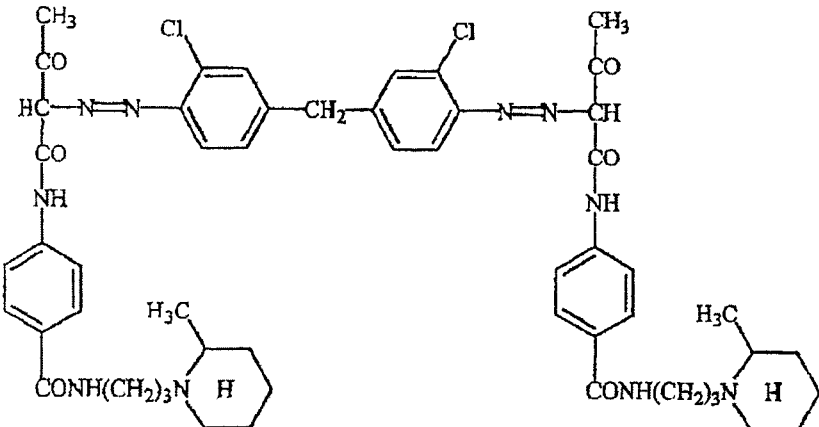
衍生物29



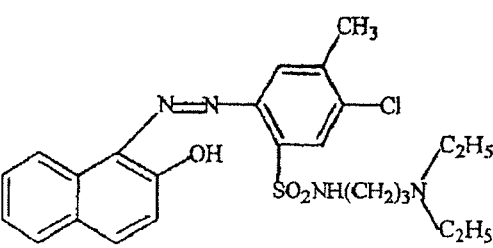
衍生物30



衍生物31

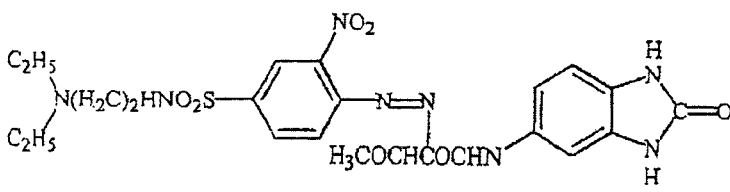


衍生物32

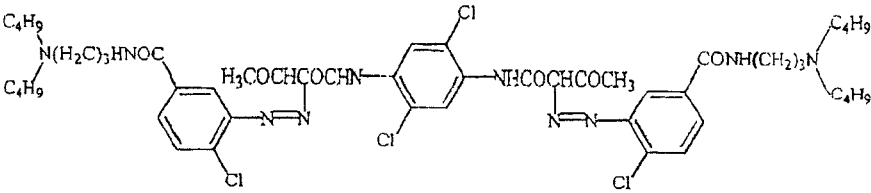


【化 1 3】

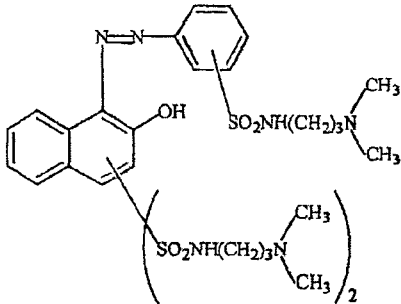
衍生物33



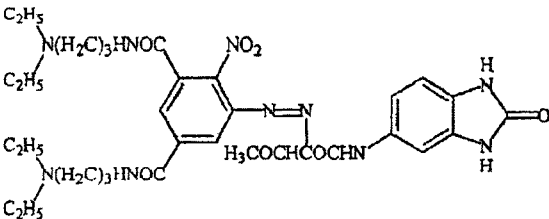
衍生物34



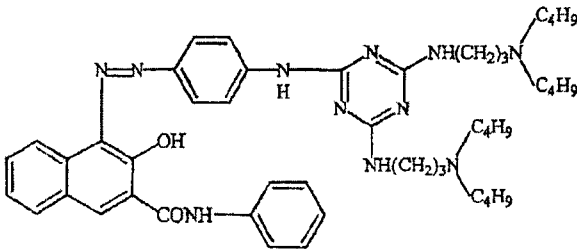
衍生物35



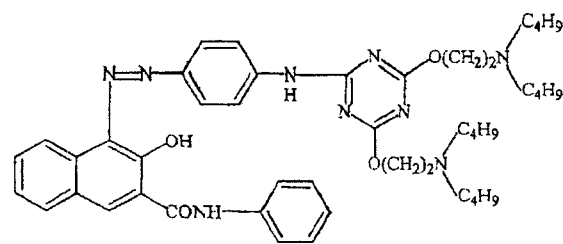
衍生物36



衍生物37

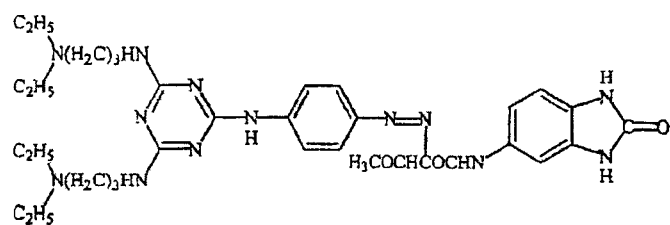


衍生物38

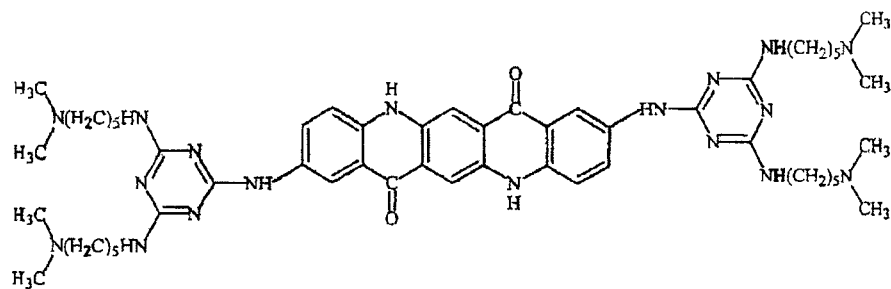


【化 1 4】

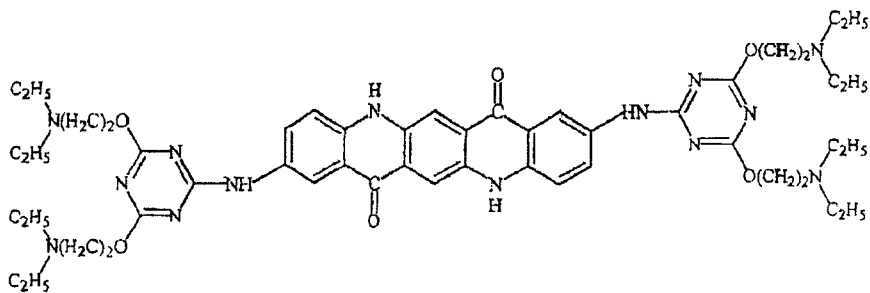
衍生物39



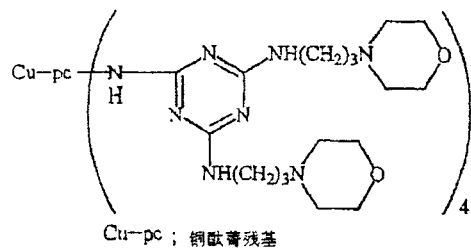
衍生物40



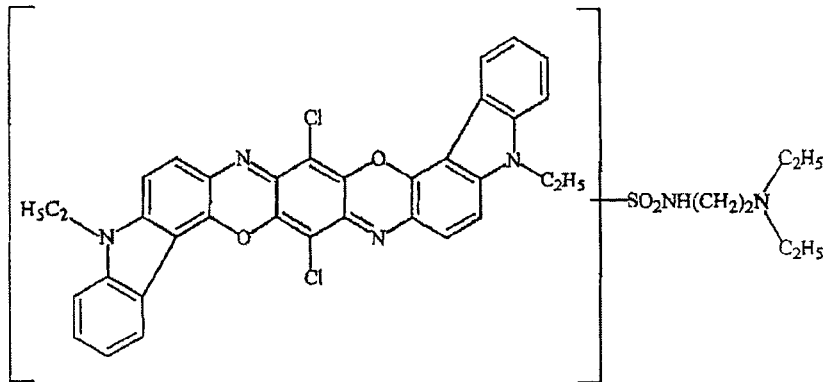
衍生物41



衍生物42

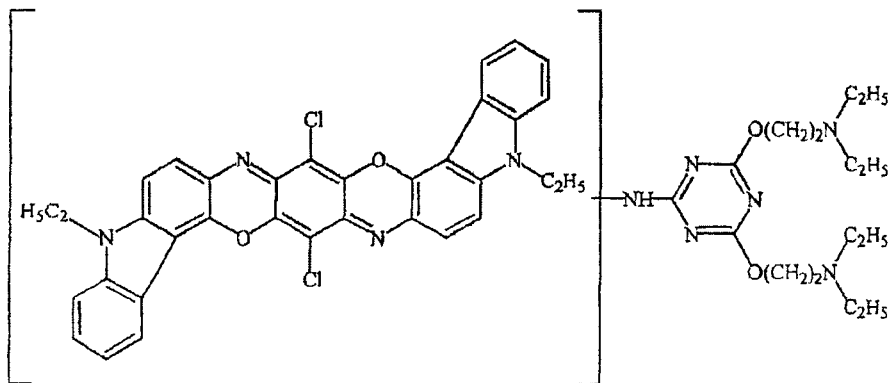


衍生物43

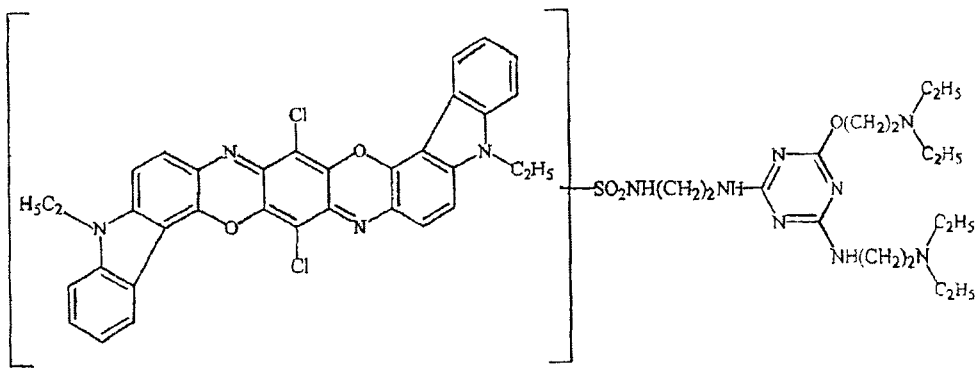


【化 1 5】

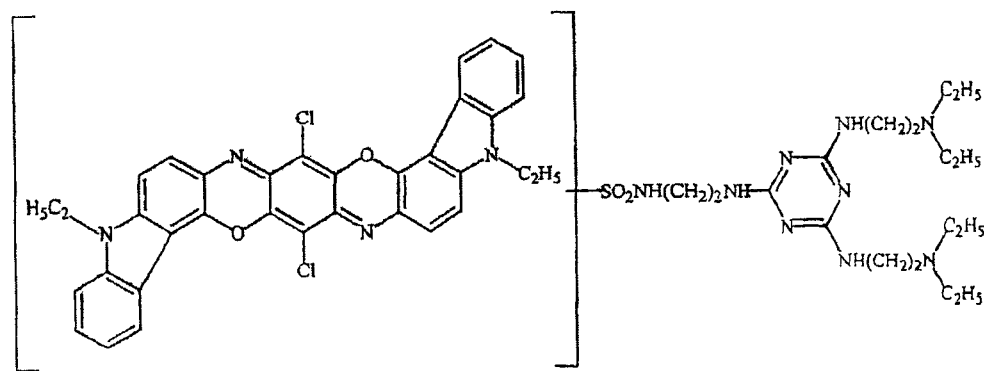
衍生物44



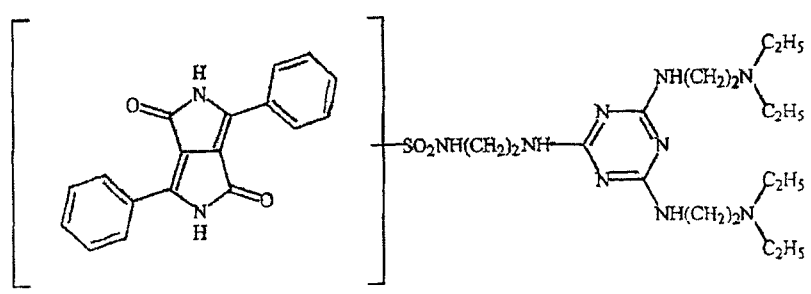
衍生物45



衍生物46

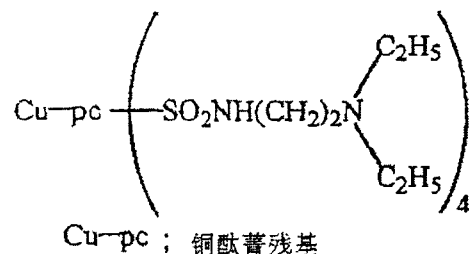


衍生物47

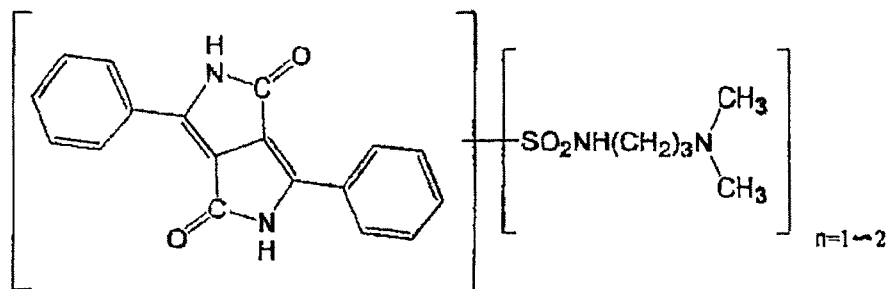


【化 1 6】

衍生物48



衍生物49



此外,为了使本发明的滤色器用着色组合物充分分散在颜料载体中,并将其涂布在玻璃基板等透明基板上,使得干燥膜厚为例如 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$,从而容易地形成滤色器节,在本发明的滤色器用着色组合物中可以含有溶剂。

作为溶剂,可以列举例如环己酮、乙基纤维素醋酸酯、丁基纤维素醋酸酯、丙二醇一甲基醚醋酸酯、二甘醇二甲醚、乙苯、乙二醇二乙醚、二甲苯、乙基纤维素、甲基正戊基酮、丙二醇单甲醚、甲苯、甲乙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁酮、石油类溶剂等,这些物质可以单独或混合使用。相对于 100 重量份着色组合物中的颜料,溶剂可以优选以 $800 \sim 4000$ 重量份,更优选以 $1000 \sim 2500$ 重量份的量使用。

此外,为了使组合物的经时变化粘度保持稳定,在本发明的滤色器用着色组合物中可以含有贮藏稳定剂。作为贮藏稳定剂,可以列举例如苄基三甲基氯化铵等季铵氯化物、乳酸、草酸等有机酸及其甲醚、叔丁基邻苯二酚、三甲基磷、三苯基磷等有机磷、亚磷酸盐等。相对于 100 重量份着色组合物

中的颜料，贮藏稳定剂可以以 0.1~10 重量份的量使用。

优选采用离心分离、烧结过滤器、膜式过滤器等装置从本发明的滤色器用着色组合物中将 5 μm 以上的粗大颗粒、优选 1 μm 以上的粗大颗粒、更优选 0.5 μm 以上的粗大颗粒及混入的灰尘除去。

以下，对本发明的滤色器进行说明。

本发明的滤色器在透明或反射基板上形成 R（红）、G（绿）、B（蓝）3 色滤色器节，或形成 Y（黄）、M（洋红）、C（青）3 色滤色器节等。各色滤色器节可以通过印刷法或光刻蚀法，使用本发明的滤色器用着色组合物形成。

作为透明基板，可以使用玻璃板、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂板。作为反射基板，可以使用在硅或上述透明基板上形成铝、银、银/铜/钯合金薄膜等的基板。

通过印刷法形成各色滤色器节，可以仅重复印刷作为上述各种印刷油墨制备的滤色器用着色组合物并干燥而图案化。作为滤色器的制造法，印刷法是低成本的，且量产性优异。此外，由于印刷技术的发展，可以进行具有高尺寸精度和平滑度的微细图案的印刷。为了进行印刷，优选在印刷的版上或在覆盖层上形成油墨不会干燥、固化这样的组成。此外，油墨在印刷机上流动性的控制也是重要的，还可以根据分散剂或填充颜料调整油墨粘度。

在采用光刻蚀法形成各色滤色器节的情况下，可以通过喷涂、旋涂、狭缝涂布、辊涂等涂布方法，将作为上述溶剂显影型或碱性显影型着色光抗蚀剂材料制备的着色组合物涂布在透明基板上，使得干燥膜厚为例如 0.2~5 μm 。根据需要，在干燥的膜中，通过在与该膜接触或非接触的状态下设置的具有预定图案的掩模进行紫外线曝光。其后，将其浸渍于溶剂或碱显影液中，或通过喷雾器等将显影液喷雾以除去未固化部分，从而形成所需图案。其后可以对其他颜色反复进行同样的操作，制得滤色器。此外，为了促进着色抗蚀材料的聚合，还可以根据需要进行加热。通过光刻蚀法就能够制造出比上述印刷法精度高的滤色器。

在显影时，使用碳酸钠、氢氧化钠等的水溶液作为碱性显影液，也可以使用二甲基苄基胺、三乙醇胺等有机碱。此外，也可以在显影液中添加消泡剂或表面活性剂。

另外，为了提高紫外线曝光敏感度，也可以在涂布干燥上述着色抗蚀剂材料后，涂布干燥水溶性或碱水溶性树脂，例如聚乙烯醇或水溶性丙烯酸树脂等，形成可防止由于氧导致的阻聚的膜后，进行紫外线曝光。

除了上述方法以外，本发明的滤色器可以通过电沉积法、转印法等制造，本发明的着色组合物还可以用于任意的的方法中。另外，电沉积法是利用在透明基板上形成的透明导电膜，通过胶体颗粒的电泳而在透明导电膜上电沉积形成各色滤色器节，从而制造滤色器的方法。此外，转印法是首先在剥离性的转印基片的表面上形成滤色器层，然后将该滤色器层转印至期望的透明基板上的方法。

本发明的滤色器可以优选用于彩色液晶显示装置、彩色显象管元件等中。

实施例

以下通过实施例对本发明进行更详细的说明，但以下的实施例并不对本发明的权利要求范围进行任何的限定。另外，实施例中的“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。

在实施例中，先对颜料的平均一次粒径、比表面积、抗蚀剂涂膜的对比度系数的测定方法进行说明。

颜料的平均一次粒径通过从电子显微镜照相中直接测定一次颗粒尺寸的通常方法测定。具体地说，测定各个颜料一次颗粒的短轴径和长轴径，将其平均值作为该颜料颗粒的粒径。然后，对于 100 个以上的颜料颗粒，各个颗粒的体积（重量）以近似求得粒径的立方体而求得，将体积平均粒径作为平均一次粒径。另外，电子显微镜使用透过型（TEM）或扫描型（SEM）的任一种，均能获得相同的结果。

颜料颗粒的比表面积通过氮气吸附的 BET 法求得。另外，在测定中使用自动蒸汽吸附量测定装置（日本ベル社制“BELSORP18”）。

然后，对于使用抗蚀剂制备的涂膜的对比度系数的测定方法，使用图 1 进行说明。由液晶显示器用背光单元（7）发出的光通过偏光板（6）而产生偏光，通过在玻璃基板（5）上涂布的着色组合物的干燥涂膜（4）到达偏光板（3）。如果偏光板（6）与偏光板（3）的偏光面是平行的，则光透过偏光板（3），在偏光面垂直的情况下，光被偏光板（3）遮断。然而，如果在通过

偏光板（6）偏光的光通过着色组合物的干燥涂膜（4）时，由于颜料颗粒产生散射等，在部分偏光面上产生偏移，则在偏光板平行时，透过偏光板（3）的光量减少，在偏光板垂直时，部分光透过偏光板（3）。将该透过光作为偏光板上的亮度测定，计算出偏光板平行时亮度和垂直时亮度的比（对比度系数）。

（对比度系数）＝（平行时的亮度）／（垂直时的亮度）

因此，如果由于着色组合物干燥涂膜（4）的颜料引起散射，则平行时的亮度降低，且垂直时的亮度增加，因此对比度系数降低。

另外，作为亮度计（1），使用彩色亮度计（トプコン社制“BM-5A”）、作为偏光板（3）和（6），使用偏光板（日东电工社制“NPF-G1220DUN”）。另外，在测定时，为了遮断不需要的光，在测定部分放置有1cm边长孔的黑色掩模（2）。

（用于分散颜料的树脂溶液的制造例）

在反应容器中加入800份环己酮、在容器中注入氮气并加热至100℃，在相同温度下，在1小时内滴入下述单体和热聚合引发剂，进行聚合。

苯乙烯	60.0 份
甲基丙烯酸	60.0 份
甲基丙烯酸甲酯	65.0 份
甲基丙烯酸丁酯	65.0 份
偶氮二异丁腈	10.0 份

滴入后，再在100℃下反应3小时，然后添加在50份环己酮中溶解2.0份偶氮二异丁腈得到的溶液，再继续反应1小时，获得重均分子量为约40000（通过GPC测定）的丙烯酸树脂溶液。

冷却至室温后，将部分树脂溶液作为试样，在180℃下加热干燥20分钟，测定不挥发成分，在得到的树脂溶液中添加环己酮，使得不挥发成分为20重量%，从而制备丙烯酸树脂溶液。另外，丙烯酸树脂在400～700nm的全波长区域的透过率为80%以上。

[实施例1]

采用高速旋转碾磨机（ホソカワミクロン株式会社制“ACM-10A型”，

旋转速度 6800rpm), 以 100kg/小时的供应量粉碎烧结干燥的食盐(株式会社味食研制“ソフト盐 S-50”、Mg 含量 0.03%、水分含量 0.11%)。使用微痕粒度分析计(日机装株式会社), 测定粉碎的食盐的粒度分布, 体积基准的中间粒径为 $6.2\mu\text{m}$, 95%粒径为 $12.8\mu\text{m}$ 。此外, 通过扫描型电子显微镜观察粉碎盐, 其为棱角形状粗糙表面的食盐颗粒。

在 1 加仑捏合机(株式会社井上制作所制)中加入 1200 份得到的粉碎盐、100 份奎酞酮颜料(C.I.颜料黄 138, BASF 制“パリオトールイエロー K0961HD”)和 120 份二乙二醇, 在 40°C 下捏合 10 小时。然后, 将捏合 10 小时得到的面团投入温水中, 加热至约 80°C 并使用高速混合器搅拌 1 小时, 从而形成淤浆状。过滤淤浆, 水洗, 从而除去食盐和二乙二醇, 然后将滤渣在 80°C 下干燥一昼夜, 粉碎, 得到 94 份微细化的奎酞酮颜料。

接着, 将下述组成的混合物充分搅拌后, 使用直径 1mm 的铅珠, 采用アイガー碾磨机(アイガー ジャパン社制“ミニモデル M-250 MKII”)分散 5 小时后, 用 $5\mu\text{m}$ 的过滤器过滤, 制备黄色颜料分散体。

微细化奎酞酮颜料	1.0 份
颜料衍生物 39	1.0 份
丙烯酸树脂溶液	50.0 份
环己酮	40.0 份

此外, 将下述组成的混合物搅拌混合均匀后, 用 $1\mu\text{m}$ 的过滤器过滤, 得到碱显影型黄色抗蚀剂。

黄色颜料分散体	60.0 份
丙烯酸树脂溶液	11.0 份
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学社制“NK 酯 ATMPT”)	4.2 份
光聚合引发剂 (チバガイキー社制“イルガキユア-907”)	1.2 份
增敏剂(保土, 化学社制“EAB-F”)	0.4 份
环己酮	23.2 份

[比较例 1]

与实施例 1 同样，使用高速旋转碾磨机将烧结干燥的食盐（富田制药株式会社制“鸣门的烧盐”，Mg 含量 0.10%，水分含量 0.15%）粉碎，得到体积基准的中间粒径为 $5.7\ \mu\text{m}$ ，95% 粒径为 $12.6\ \mu\text{m}$ 的粉碎盐。通过扫描型电子显微镜观察粉碎盐，为无棱角的丸状。

使用得到的粉碎盐在与实施例 1 同样的条件下将奎酞酮颜料微细化，使用所得微细化的奎酞酮颜料，与实施例 1 同样，获得碱显影型黄色抗蚀剂。

[实施例 2]

在 1 加仑捏合机（株式会社井上制作所制）中加入 1000 份与实施例 1 同样的粉碎盐、100 份 ϵ 型铜酞菁颜料（C.I. 颜料蓝 15: 6，东洋油墨制造社制“リオノールブルーE”）和 110 份二乙二醇，在 60°C 下捏合 10 小时。然后，将捏合 10 小时得到的面团投入温水中，加热至约 80°C 并使用高速混合器搅拌 1 小时，从而形成淤浆状。过滤淤浆，水洗，从而除去食盐和二乙二醇，然后将滤渣在 80°C 下干燥一昼夜，粉碎，得到 94 份微细化的 ϵ 型铜酞菁颜料。

接着，将下述组成的混合物充分搅拌后，使用直径 1mm 的锆珠，采用アイガー碾磨机（アイガー・ジヤパン社制“ミニモデル M-250 MKII”）分散 5 小时后，用 $5\ \mu\text{m}$ 的过滤器过滤，制备蓝色颜料分散体。

微细化 ϵ 型铜酞菁颜料	10.0 份
颜料衍生物 48	1.0 份
磷酸酯类颜料分散剂（ビツクケミー社制造）	1.0 份
丙烯酸树脂溶液	40.0 份
环己酮	48.0 份

此外，将下述组成的混合物搅拌混合均匀后，用 $1\ \mu\text{m}$ 的过滤器过滤，得到碱显影型蓝色抗蚀剂。

蓝色颜料分散体	45.0 份
丙烯酸树脂溶液	15.0 份
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 （新中村化学社制“NK 酯 ATMPT”）	9.0 份
光聚合引发剂	

(チバガイキー社制“イルガキユア-907”) 2.0 份
增敏剂(保土化学社制“EAB-F”) 0.2 份
环己酮 28.8 份

[比较例 2]

除了使用与比较例 1 同样的粉碎盐代替与实施例 1 同样的粉碎盐以外，在与实施例 2 同样的条件下将 ϵ 型铜酞菁颜料微细化。使用得到的微细化 ϵ 型铜酞菁颜料，与实施例 2 同样获得碱显影型蓝色抗蚀剂。

[实施例 3]

使用高速旋转碾磨机(使用不二パウダル株式会社“锤磨机”)，在旋转速度 5000rpm，2t/小时的供应量下将烧结干燥的食盐(株式会社味食研制“ソフト盐 S-50”，Mg 含量 0.03%，水分含量 0.11%)粉碎。使用微痕粒度分析计(日机装株式会社)，测定粉碎食盐的粒度分布，体积基准的中间粒径为 $17.5\mu\text{m}$ ，95%粒径为 $38.6\mu\text{m}$ 。此外，通过扫描型电子显微镜观察粉碎盐，其为棱角形状粗糙表面的食盐颗粒。

在 1 加仑捏合机(株式会社井上制作所制)中加入 1000 份得到的粉碎盐、100 份粗制铜酞菁颜料(C.I.颜料蓝 15:3，珠海东洋制“T-95 クルードブルー”)和 110 份二乙二醇，在 60°C 下捏合 10 小时。然后，将捏合 10 小时得到的面团投入温水中，加热至约 80°C 并使用高速混合器搅拌 1 小时，从而形成淤浆状。过滤淤浆，水洗，从而除去食盐和二乙二醇，然后将滤渣在 80°C 下干燥一昼夜后，粉碎，得到 94 份微细化 β 型铜酞菁颜料。

使用得到的微细化 β 型铜酞菁颜料，与实施例 2 同样得到碱显影型蓝色抗蚀剂。

[比较例 3]

与实施例同样，使用高速旋转碾磨机将烧结干燥的食盐(富田制药株式会社制“鸣门的烧盐”，Mg 含量 0.10%，水分含量 0.15%)粉碎，得到体积基准的中间粒径为 $16.9\mu\text{m}$ ，95%粒径为 $36.3\mu\text{m}$ 的粉碎盐。通过扫描型电子显微镜观察粉碎盐，为无棱角的丸状。

使用得到的粉碎盐，在与实施例 3 同样的条件下将粗制铜酞菁颜料微细化，使用所得微细化的 β 型铜酞菁颜料，与实施例 2 同样，获得碱显影型蓝

黄色抗蚀剂。

[实施例 4]

在连续捏合机(株式会社井上制作所制“15L トリミックス”)中加入 1500 份与实施例 1 同样的粉碎盐、100 份二酮吡咯并吡咯颜料(C.I.颜料红 254, チバスペシヤリテイーケミカルズ制“イルガフオアレッド B-CF”)和 1000 份乙二醇,在 40℃下捏合 20 小时。然后,将捏合 20 小时得到的面团投入温水中,加热至约 80℃并使用高速混合器搅拌 1 小时,从而形成淤浆状。过滤淤浆,水洗,从而除去食盐和乙二醇,然后将滤渣在 80℃下干燥一昼夜后,粉碎,得到 94 份微细化二酮吡咯并吡咯颜料。

接着,将下述组成的混合物充分搅拌后,使用直径 1mm 的铅珠,采用アイガー碾磨机(アイガー・ジャパン社制“ミニモデル M-250 MKII”)分散 5 小时后,用 5 μm 的过滤器过滤,制备红色颜料分散体。

微细化二酮吡咯并吡咯颜料	10.8 份
颜料衍生物 49	1.2 份
丙烯酸树脂溶液	40.0 份
环己酮	48.0 份

此外,将下述组成的混合物搅拌混合均匀后,用 1 μm 的过滤器过滤,得到碱显影型红色抗蚀剂。

红色颜料分散体	45.0 份
丙烯酸树脂溶液	15.0 份
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (新中村化学社制“NK 酯 ATMPT”) 9.0 份	
光聚合引发剂 (チバガイキー社制“イルガキユア-907”) 2.0 份	
增敏剂(保土,化学社制“EAB-F”) 0.2 份	
环己酮	28.2 份

[比较例 4]

除了使用与比较例 1 同样的粉碎盐代替与实施例 1 同样的粉碎盐以外,在与实施例 4 同样的条件下将二酮吡咯并吡咯颜料微细化。使用得到的微细化二酮吡咯并吡咯颜料,与实施例 4 同样获得碱显影型红色抗蚀剂。

在表 1 中示出实施例和比较例中得到的微细化处理颜料的比表面积和粒径的测定结果。

此外，使用实施例和比较例中得到的抗蚀剂，制备膜厚不同的 3 种涂布基板，测定各自的膜厚和对比度系数。通过一次相关法，由 3 点的数据求得膜厚为 2 μm 中的对比度系数。结果在表 1 中示出。另外，涂布基板使用旋涂法，通过改变旋转数在基板上涂布抗蚀剂，使得干燥膜厚为约 1 μm 左右，然后在 80℃下在热风烘箱中干燥 30 分钟而制备。

使用实施例 1~4 得到的抗蚀剂制备的涂布基板与使用比较例 1~4 得到的抗蚀剂制备的涂布基板相比，对比度系数较高。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
颜料	黄色颜 料 1	蓝色颜 料 1	蓝色颜 料 3	红色颜 料 4	黄色颜 料 2	蓝色颜 料 2	蓝色颜 料 4	红色颜 料 2
比表面 积(m ² /g)	113	120	88	125	90	100	77	110
平均一 次粒径 (μm)	0.04	0.04	0.05	0.03	0.07	0.06	0.07	0.05
对比度 系数	400	1550	800	2300	200	1250	500	1800

附图说明

图 1 是用于测定对比度系数的测定装置的概念图。

符号说明

- 1 亮度计
- 2 掩模
- 3 偏光板
- 4 着色组合物干燥涂膜
- 5 玻璃基板
- 6 偏光板
- 7 背光单元

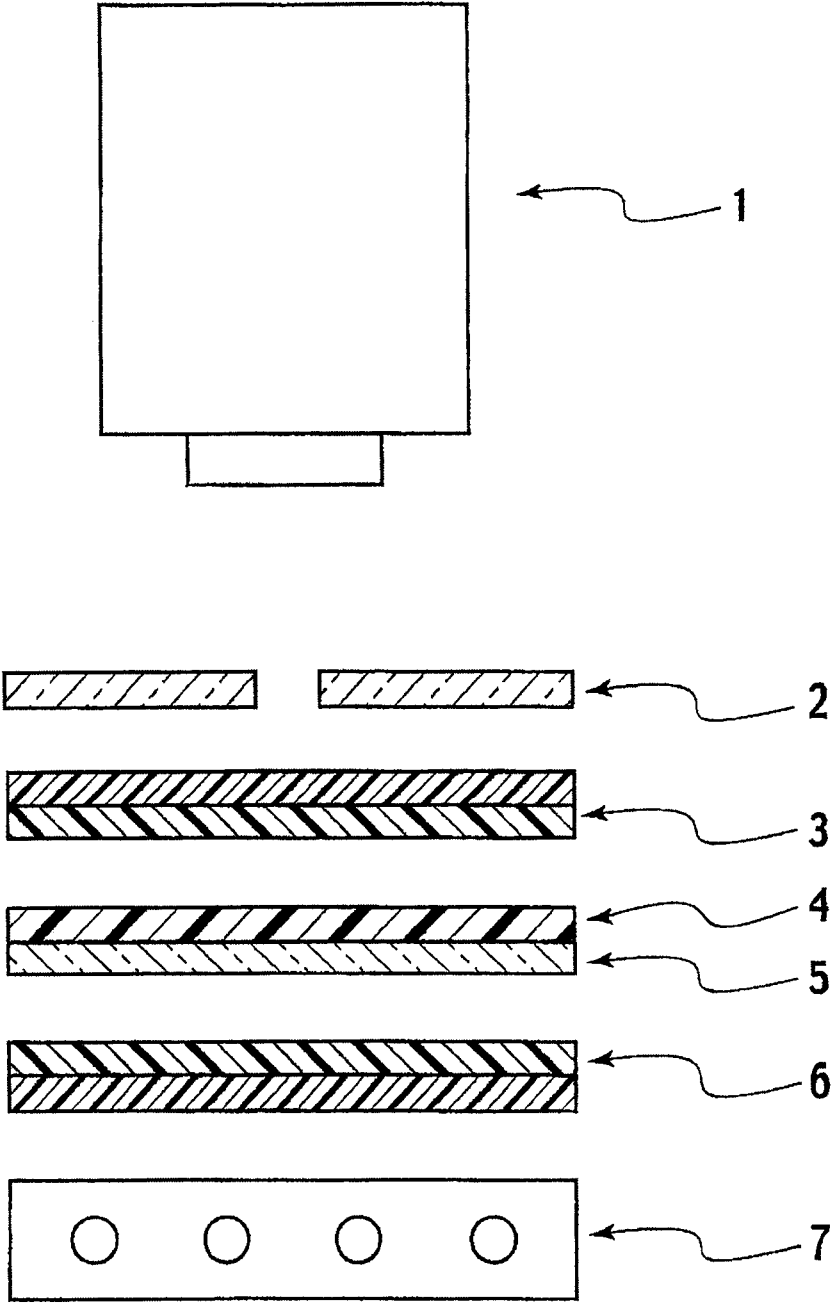


图1