

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-242584

(P2012-242584A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1	2 H 0 4 8
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	2 H 1 2 5
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 1 9 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-112254 (P2011-112254)	(71) 出願人	000003193
(22) 出願日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		凸版印刷株式会社
			東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72) 発明者	井 亀 匡 敦
			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	萩原 英 聡
			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	清水 美 絵
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		Fターム(参考)	2H048 BA02 BA42 BB02 BB32 BB44
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ及びそれを具備した液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】色再現域が広く高精細であっても耐熱性に優れるカラーフィルタ、および当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示装置を提供することにある。

【解決手段】透明基板上に少なくとも青色画素を含む複数の着色画素が形成され、その該着色画素上に透明電極が形成されているカラーフィルタであって、該透明電極の形成時における該青色画素の応力変化が18～23MPaの範囲にあり、また該カラーフィルタを備えることを特徴とするカラーフィタである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板上に少なくとも青色画素を含む複数の着色画素が形成され、さらに該着色画素上に透明電極が形成されてなるカラーフィルタであって、該透明電極の形成時における該青色画素の応力変化が $18 \sim 23 \text{ MPa}$ の範囲にあることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカラーフィルタを備えることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、青色感光性樹脂組成物、液晶表示装置用のカラーフィルタに関するものであり、特に、高色度域、高コントラストを達成する青色感光性樹脂組成物、および当該青色感光性樹脂組成物を用いた高精細な着色画素が形成されたカラーフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

20

カラーフィルタはカラー液晶表示装置などで広く用いられており、一例としては、ブラックマトリクスを設けた透明基板上に複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）からなる着色画素が配置され、その上に液晶表示装置の電極となる透明導電膜（透明電極）を積層して提供される。カラーフィルタの製造方法については、形成される着色画素の耐光性、耐熱性および耐溶剤性に優れていることから、感光性樹脂溶液中に顔料を分散させたカラーレジストを用いたフォトリソグラフィによって画素を形成する顔料分散法が主流となっている。

【0003】

30

近年、液晶表示装置に対する高精細化、高輝度化、および高色再現性の要求はますます高まっており、カラーフィルタについても更なる高精細化、高明度化、高色純度化が望まれ、着色画素を形成するカラーレジストについては、カラーフィルタの色特性向上のために、組成物の高顔料濃度化や画素膜厚の厚膜化が必要となっている。また、高精細化の例としては、情報端末やテレビ視聴端末として用途を広げつつあるモバイル機器に関して、2.4インチ型の携帯電話で従来の解像度が $QVGA (320 \times 240 \text{ 画素})$ であったものが、 $VGA (640 \times 480 \text{ 画素})$ のものが望まれるようになり、そのような場合、着色画素の1画素の幅が約 $75 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ にまで狭くなることになる。

【0004】

従来のカラーフィルタにおいて、青色画素はその透過域が短波長側にあることに起因して、画素を形成する樹脂の加熱時の黄変により色特性が低下しやすく、配向膜の形成やその他パネル化の製造過程などにおける耐熱性の担保については、透明電極の存在が不可欠であったが、高精細化したカラーフィルタにおいては、透明電極の存在下であっても色特性の低下が顕著であり、耐熱性としては不十分であった。

【0005】

40

特許文献 1 には、耐熱性の十分でない有機のカラーフィルタ上へ、導電性や透明性ならびに微細パターンニング性が良好な透明電極を形成する方法が開示されている。ここでは、スパッタリング工程における基板温度を 150 以下で、ターゲット基材として酸化錫を $6 \sim 9 \text{ 重量}\%$ 含有する ITO 基材を用い、透明電極を製膜後 $160 \sim 250$ の温度範囲で熱処理する製造方法が示されている。

【0006】

50

また、特許文献 2 には、 ITO 膜を $40 \sim 120$ の基板温度で、アルゴンなどの不活性ガスと酸素の分圧を適当な値に制御してスパッタリングにより形成し、その後 $220 \sim 330$ の温度範囲でアニール処理をする透明電極の形成方法が開示されている。これらは共にカラーフィルタにおける ITO の公知となっている製膜方法のひとつであるが、これら製法に寄らず、近年の高精細化したカラーフィルタ基板において、 200 以上の熱を加える配向膜の焼成時など、透明電極による青色画素の耐熱性の担保は不十分であった

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平01-259320号公報

【特許文献2】特許第3965716号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】A.Brenner and S.Senderoff:J.Res.Nat.Bur.Stand.42,105(1949)

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、色再現域が広く高精細であっても耐熱性に優れるカラーフィルタ、および当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の課題を解決するために検討した結果、高精細パターンを有するカラーフィルタにおける耐熱性悪化が、着色画素と透明電極における膜の応力変化の違いにより、ITOの被覆効果がなくなること起因することを明らかにし、上記の被覆効果を保持する条件を見出した。

20

【0011】

すなわち、請求項1に記載の発明は、透明基板上に少なくとも青色画素を含む複数の着色画素が形成され、さらに該着色画素上に透明電極が形成されてなるカラーフィルタであって、該透明電極の形成時における該青色画素の応力変化が18～23MPaの範囲にあることを特徴とするカラーフィルタである。

【0012】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のカラーフィルタを備えることを特徴とする液晶表示装置である。

【発明の効果】

30

【0013】

以上の発明により、透明基板上に少なくとも青色画素を含む複数の着色画素が形成され、さらに該着色画素上に透明電極が形成されてなるカラーフィルタにおいて、青色画素の応力変化を制御することにより、下地樹脂と透明電極の熱膨張係数の違いに起因する応力を緩和することができ、ITOによる被覆効果を保持が可能となり、後工程における耐熱性に優れる青色画素を有するカラーフィルタ、および当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、まず本発明を要約し、次いで材料面の詳細、カラーフィルタの製造方法について詳述する。

40

【0015】

上述したように、透明基板上にブラックマトリクスおよび着色画素が形成され、さらにその上に透明電極が形成されてなるカラーフィルタにおいて、青色画素における耐熱性の低下は、高精細であるほど発生しやすく、このとき、青色画素の応力に注目すると、透明電極形成時における応力変化（＝透明電極形成後の青色画素の応力－青色画素形成後の応力）が大きいものほど、低下が容易に発生する傾向が認められる。

【0016】

この現象は、透明電極結晶化のための加熱工程後、室温まで冷やされたときの応力変動において、透明電極に発生する引張り応力に対して、青色画素の応力が変化する場合、透

50

明電極は着色画素に引きずられ熱収縮による寸法変動が面内で均一に収縮することができず、画素の端部などで破綻しているために、透明電極による被覆効果が得られないためと考えられる。

【 0 0 1 7 】

本発明は、透明基板上にブラックマトリクス、着色画素が形成され、さらに該着色画素上に透明電極が形成されてなるカラーフィルタにおいて、透明電極形成時の着色画素における膜応力の変化（＝透明電極形成後の青色画素の応力－青色画素形成後の応力）が18～23MPaである青色画素において、優れた耐熱性を示すことを見出した。変化量が23MPa以上では、透明電極の被覆が十分になされず、以降の熱履歴により耐熱性の低下が確認されてしまう。応力変化は小さいほど耐熱性担保には有効ではあるが、変化量が小さいものほど着色画素単体の応力自体も低くなり、着色画素の形成時において、画素形状がカマボコ形状になりやすく、高精細パターンにおいて画素内の面内均一性が悪化してしまう。

10

【 0 0 1 8 】

本発明における膜応力は次のように測定することができる。樹脂成分から成る着色画素については非晶質であることから、非特許文献1等で示された関係式を利用して、着色画素、および透明電極の成膜前後のシリコン基板曲率半径の変化を測定することにより応力を求める。

【 0 0 1 9 】

詳細な手順は以下のとおりである。

20

【 0 0 2 0 】

(1) 薄膜ストレス測定装置FLX2328(Tencor Instruments社製)にて、厚さ525μm、直径6インチのシリコン基板の曲率半径を測定する。

【 0 0 2 1 】

(2) 前記(1)のシリコン基板の片面に青色画素を形成する。

【 0 0 2 2 】

(3) 青色画素形成後のシリコン基板の曲率半径を測定する。

【 0 0 2 3 】

(4) 式1より青色画素の応力を算出する。

【 0 0 2 4 】

$$\text{応力} = E h^2 / [6(1 - \nu) R t] \quad (\text{式1})$$

30

ここで、 E：シリコン基板のヤング率

h：シリコン基板の厚さ

ν：シリコン基板のポアソン比

R：シリコン基板有効曲率半径 [$R = R_1 \times R_2 / (R_1 - R_2)$]

R₁：青色画素成膜前のシリコン基板曲率半径

R₂：青色画素成膜後のシリコン基板曲率半径

t：青色画素の膜厚

である。

【 0 0 2 5 】

(5) 前記青色画素形成後のシリコン基板に透明電極を形成する。

40

【 0 0 2 6 】

(6) 式2より、透明電極を形成した青色画素の応力を算出する。

【 0 0 2 7 】

$$\text{応力} = E h^2 / [6(1 - \nu) R' t'] \quad (\text{式2})$$

ここで、

R'：シリコン基板有効曲率半径 [$R' = R_1 \times R_2' / (R_1 - R_2')$]

R₂'：透明電極形成後の青色画素付きシリコン基板曲率半径

t'：透明電極形成後の青色画素の膜厚

である。

50

【0028】

また、本発明における青色画素は、(A)着色剤、(B)バインダー樹脂、(C)光重合性モノマー、(D)光重合開始剤を含有する青色感光性樹脂組成物を用いて形成される。本発明に係る青色感光性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

【0029】

<着色剤>

本発明の青色感光性樹脂組成物に用いられる着色剤としては、耐熱性や耐候性など、カラーフィルタの要求特性を考慮すると有機顔料が好ましい。用いることのできる有機顔料の具体例を、カラーインデックス番号で示す。青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、80等の青色顔料を用いることができ、C.I.ピグメントブルー15:6が好適に用いられる。また、C.I.ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができ、C.I.ピグメントバイオレット23が好適に用いられる。

10

【0030】

着色剤として顔料を用いる場合には、適宜、樹脂型顔料分散剤、色素誘導体、界面活性剤等の分散剤を用いることができる。分散剤の添加量は特に限定されるものではないが、着色剤100重量%に対して、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは0.1~30重量%、さらに好ましくは1~10重量%の量で用いることができる。

20

【0031】

<バインダー樹脂>

本発明の青色感光性樹脂組成物に用いることのできるバインダー樹脂は、可視光領域の400~700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の透明樹脂であり、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの非感光性樹脂、および感光性樹脂が含まれる。さらには必要に応じて、その前駆体である、放射線照射により硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーを単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0032】

前記非感光性樹脂は、エチレン性不飽和二重結合を有しない樹脂であり、熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド樹脂、スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリブタジエン、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。但し、これらの樹脂はアルカリ可溶性を示さない。

30

【0033】

現在、現像液としては、環境に対する影響の少ないアルカリ現像液が多く使用されている。このため、樹脂バインダーとしてアルカリ可溶型の樹脂を使用することが望ましい。アルカリ可溶型の非感光性透明樹脂とは、アルカリ水溶液に溶解する性質を持つ、エチレン性不飽和二重結合を有しない透明樹脂であり、このようなアルカリ可溶型の非感光性樹脂として具体的には、酸性官能基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン-(無水)マレイン酸共重合体、スチレン-(無水)マレイン酸共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、イソブチレン-(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。なかでも、酸性官能基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン-(無水)マレイン酸共重合体、スチレン-(無水)マレイン酸共重合体およびスチレン-スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂が好適に用いられる。

40

【0034】

また、前記感光性樹脂としては、反応性官能基を有する線状高分子に、この反応性官能

50

基と反応可能な置換基を有する（メタ）アクリル化合物、ケイヒ酸等を反応させて、エチレン不飽和二重結合を該線状高分子に導入した樹脂が挙げられる。また、反応性官能基を有する（メタ）アクリル化合物、ケイヒ酸等に、この反応性官能基と反応可能な置換基を有する線状高分子を反応させて、エチレン不飽和二重結合を該線状高分子に導入した樹脂が挙げられる。前記反応性官能基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等が例示でき、この反応性官能基と反応可能な置換基としては、イソシアネート基、アルデヒド基、エポキシ基等が例示できる。

【0035】

また、スチレン - 無水マレイン酸共重合体や α - オレフィン - 無水マレイン酸共重合体等の酸無水物を含む線状高分子を、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル化合物によりハーフエステル化したものも、感光性樹脂として使用できる。

【0036】

< 光重合性モノマー >

本発明に係る光重合性モノマーとしては、水酸基を有する（メタ）アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタンアクリレートを用いることができる。

【0037】

前記水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、2 - ヒドロキシエチル（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、トリメチロールプロパンジ（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、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トリ（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エチレンオキサイド変性ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールプロピレンオキサイド変性ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールアクリレートメタアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルプロピルメタアクリレート、エポキシ基含有化合物とカルボキシ（メタ）アクリレートの反応物、水酸基含有ポリオールポリアクリレート等が挙げられる。

【0038】

また、多官能イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0039】

なお、本発明に係る青色感光性樹脂組成物においては、組成物中の（A）バインダー樹脂に対する（B）光重合性モノマーとの質量比率（（B）の固形分質量 / （A）の固形分質量）が 0.4 以上 0.7 以下であることが好ましい。当該質量比率が 0.4 より小さい場合は、露光感度や現像性の低下が見られ、0.7 より大きい場合は、バインダー樹脂に対する架橋成分が増加することにより、着色画素の応力および透明電極形成時の着色画素の応力変化量が上昇してしまうからである。

【0040】

< 光重合開始剤 >

本発明に係る光重合開始剤としては、4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1 - （4 - イソプロピルフェニル） - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 [4 - （メチルチオ）フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - （4 - モルフォリノフェニル） - ブタン - 1 - オン等のアセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安

10

20

30

40

50

息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系光重合開始剤、2, 4, 6 - トリクロロ - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ピペロニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - 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系光重合開始剤、ボレート系光重合開始剤、カルバゾール系光重合開始剤、イミダゾール系光重合開始剤等が用いられる。光重合開始剤の使用量は、光重合性モノマーの5 ~ 50質量%、より好ましくは10 ~ 30質量%とすることが望ましい。

10

【0041】

上記光重合開始剤は、単独あるいは2種以上混合して用いるが、増感剤として、 α - アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。増感剤は、光重合開始剤100重量部に対して、0.1 ~ 60重量部の量で含有させることができる。

20

【0042】

さらに、着色組成物には、連鎖移動剤としての働きをする多官能チオールを含有させることができる。多官能チオールは、チオール基を2個以上有する化合物であればよく、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1, 4 - ブタンジオールビスチオプロピオネート、1, 4 - ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1, 4 - ジメチルメルカプトベンゼン、2, 4, 6 - トリメルカプト - s - トリアジン等が挙げられる。

30

【0043】

また、本発明に係る青色感光性樹脂組成物には、必要に応じて有機溶剤を含有することができる。有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル - nアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルケトン、石油系溶剤等が挙げられ、これらを単独でもしくは混合して用いる。

40

【0044】

以下に、本発明のカラーフィルタを得るための方法を記述する。本発明のカラーフィルタは、透明基板上に青色画素以外に少なくとも複数の着色画素を備えており、当該複数の着色画素はそれぞれの着色感光性樹脂組成物から構成されている。複数色には赤、緑、青(加法混色型)の組み合わせやイエロー、マゼンダ、シアン(減法混色型)の組み合わせが挙げられるが、本発明のカラーフィルタは青色画素を有するカラーフィルタに対して特

50

に好ましく適用できる。さらには、本発明のカラーフィルタは透明電極が画素電極としてカラーフィルタ層の上部に設けられている。

【0045】

本発明の方法に用いられる透明基板は可視光に対してある程度の透過率を有するものが好ましく、より好ましくは80%以上の透過率を有するものを用いることができる。一般に液晶表示装置に用いられているものでよく、PETなどのプラスチック基板やガラスが挙げられるが、通常はガラス基板を用いるとよい。遮光パターンを用いる場合はあらかじめ該透明基板上にクロム等の金属薄膜や遮光性樹脂によるパターンを公知の方法で付けたものを用いればよい。

【0046】

本発明における透明基板上への着色画素の形成は、フォトリソグラフィ法により下記の方法で行う。すなわち、透明樹脂中に顔料を光開始剤、重合性モノマーと共に適当な溶剤に分散させた着色感光性樹脂組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が0.2~5 μ mとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンマスクを介して、高圧水銀灯などを光源として紫外線露光を行う。その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するか、もしくはスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去し所望のパターンを形成したのち、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。

【0047】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

【0048】

以上の一連の工程を、着色感光性樹脂組成物およびパターンを替え、必要な数だけ繰り返すことで複数色の着色画素を備えるカラーフィルタを得ることができる。

【0049】

画素電極となる透明電極は、カラーフィルタ層の上部に設けられ、透明で導電性があり薄膜状に形成できる物質が用いられ、通常ITO（インジウムと錫の複合酸化物）膜が、他にはIZO（インジウムと亜鉛の複合酸化物）やSnO₂（二酸化錫）膜などが選択され、各々スパッタリング法、真空蒸着法などのPVD法、あるいはCVD法などの一般的な成膜方法により形成することができる。

【実施例】

【0050】

以下に、実施例により具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でこれに限定されるものではない。なお、実施例に示される組成含有量は、全て質量比であり、部は質量部である。

【0051】

<透明樹脂の調整>

[アクリル樹脂溶液1]

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器に、シクロヘキサノン370部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら80に加熱して、同温度でメタクリル酸(MAA)23部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)17部、n-ブチルメタクリレート(BMA)25部、ベンジルメタクリレート(BzMA)22部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(東亜合成社製「アロニックスM110」)13部、および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル12.0部の混合物を1時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに80で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル3.0部をシクロヘキサノン50部に溶解させた溶液を加え、さらに80で1時間反応を続けて、アクリル樹脂溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分

10

20

30

40

50

加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20質量%になるようにシクロヘキサノンを添加して、アクリル樹脂溶液1を調製した。

【0052】

[アクリル樹脂溶液2]

アクリル樹脂溶液1の調整と同様に、反応容器にシクロヘキサノン370部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら80に加熱して、同温度でメタクリル酸(MAA)20.9部、ベンジルメタクリレート(BzMA)20.9部、グリコールメタクリレート(GLM)35.8部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート(M110:東亜合成社製「アロニックスM110」)22.4部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル12.0部の混合物を1時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに80で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル3.0部をシクロヘキサノン50部に溶解させた溶液を加え、さらに80で1時間反応を続けて、アクリル樹脂の溶液を得た。次に該アクリル樹脂溶液を40に調整し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工社製「カレンズMOI」)30部を2時間かけて滴下して反応させた。滴下完了後、40に保ったまま1時間攪拌してアクリル樹脂溶液2を得た。

10

【0053】

[アクリル樹脂溶液3]

アクリル樹脂溶液1の調整と同様に、反応容器にシクロヘキサノン370部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら80に加熱して、同温度でメタクリル酸(MAA)34部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)17部、メタクリル酸メチル(MMA)15部、ベンジルメタクリレート(BzMA)21部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート(東亜合成社製「アロニックスM110」)14部、および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル12.0部の混合物を1時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに80で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル3.0部をシクロヘキサノン50部に溶解させた溶液を加え、さらに80で1時間反応を続けて、アクリル樹脂溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20質量%になるようにシクロヘキサノンを添加して、アクリル樹脂溶液3を調製した。

20

30

【0054】

[青色顔料分散体]

下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径0.5mm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青色顔料分散体を作製した。

青色顔料：リオノールブルーES(東洋インキ製造社製)	14.0部
分散剤：ソルスパーズ20000(日本ルーブリゾール社製)	2.0部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	20.0部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	64.0部

40

【0055】

[紫色顔料分散体]

下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径0.5mm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紫色顔料分散体を作製した。

紫色顔料：リオノゲンバイオレットR-6200(東洋インキ製造社製)	10.0部
分散剤：ソルスパーズ20000(日本ルーブリゾール社製)	1.2部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	44.0部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	45.0部

【0056】

<実施例1>

50

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のフィルタで濾過して青色感光性樹脂組成物1を得た。

上記青色顔料分散体	34.2部
上記紫色顔料分散体	12.0部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	20.0部
光重合性モノマー(東亜合成社製 アロニックスM402)	4.5部
光開始剤(チバ・ジャパン社製 イルガキュア379)	1.8部
光増感剤(保土ヶ谷化学社製 EAB-F)	0.5部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	27.5部

【0057】

10

<実施例2>

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のフィルタで濾過して青色感光性樹脂組成物2を得た。

上記青色顔料分散体	34.2部
上記紫色顔料分散体	12.0部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	18.2部
光重合性モノマー(東亜合成社製 アロニックスM402)	4.9部
光開始剤(チバ・ジャパン社製 イルガキュア379)	1.8部
光増感剤(保土ヶ谷化学社製 EAB-F)	0.5部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	28.4部

20

【0058】

<実施例3>

光重合性モノマーを、東亜合成社製：アロニックスM450に変更した以外は、実施例1と同様にして青色感光性樹脂組成物3を得た。

【0059】

<比較例1>

アクリル樹脂溶液1を、アクリル樹脂溶液2に変更した以外は、実施例1と同様にして青色感光性樹脂組成物4を得た。

【0060】

<比較例2>

アクリル樹脂溶液1を、アクリル樹脂溶液3に変更した以外は、実施例1と同様にして青色感光性樹脂組成物5を得た。

【0061】

<比較例3>

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のフィルタで濾過して青色感光性樹脂組成物6を得た。

上記青色顔料分散体	34.2部
上記紫色顔料分散体	12.0部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	16.2部
光重合性モノマー(東亜合成社製 アロニックスM402)	5.3部
光開始剤(チバ・ジャパン社製 イルガキュア379)	1.8部
光増感剤(保土ヶ谷化学社製 EAB-F)	0.5部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30.0部

40

【0062】

<比較例4>

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のフィルタで濾過して青色感光性樹脂組成物7を得た。

上記青色顔料分散体	34.2部
上記紫色顔料分散体	12.0部
アクリル樹脂溶液1(固形分20%)	28.0部

50

光重合性モノマー（東亜合成社製 アロニックス M 4 0 2 ）	2 . 9 部
光開始剤（チバ・ジャパン社製 イルガキュア 3 7 9 ）	1 . 8 部
光増感剤（保土ヶ谷化学社製 E A B - F ）	0 . 5 部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2 0 . 6 部

【 0 0 6 3 】

< 青色感光性樹脂組成物の評価 >

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で得られた青色感光性樹脂組成物 1 ~ 7 に対して、膜応力、耐熱性および解像性の評価を行った。

【 0 0 6 4 】

（応力評価）

上記青色感光性樹脂組成物 1 ~ 7 を、スピンコーターにて厚さ 5 2 5 μm 、直径 6 インチのシリコン基板に、乾燥膜厚が 2 . 5 μm となるように塗布し、減圧乾燥後、超高圧水銀ランプを用いて積算光量 2 0 0 mJ 、照度 3 0 mW で紫外線露光を行った。その後、クリーンオープンにて 2 3 0 ° で 2 0 分加熱焼成することで、それぞれの感光性樹脂組成物の硬化塗膜を得た。この硬化塗膜上に、酸化インジウムスズ（ITO）からなる透明電極（膜厚 1 4 0 0 $\text{\AA}$ ）をスパッタリング法により形成した。ITO は室温でスパッタリングした後、クリーンオープンにて 2 3 0 ° で 1 時間のアニーリングをした。

応力の測定は前述の測定方法に基づき、青色画素の形成後および透明電極の形成後のそれぞれについて実施し、その変化量を算出した。

【 0 0 6 5 】

（耐熱性評価）

上記青色感光性樹脂組成物 1 ~ 7 を、スピンコーターにてガラス基板（1 0 0 $\text{mm} \times$ 1 0 0 mm 、0 . 7 mm 厚）に、乾燥膜厚が 2 . 5 μm となるように塗布し、減圧乾燥後、1 0 0 μm のストライプパターンおよび 2 5 μm のストライプパターンのネガ像を有するフォトマスクを介して超高圧水銀ランプを用いて、積算光量 2 0 0 mJ 、照度 3 0 mW で紫外線露光を行った。2 5 ° の 0 . 2 重量%の炭酸ナトリウム水溶液にて 6 0 秒間スプレー現像後、イオン交換水で洗浄し、風乾した。その後、クリーンオープンにて 2 3 0 ° で 2 0 分加熱焼成することで、それぞれの感光性樹脂組成物の硬化塗膜を得た。この硬化塗膜上に、酸化インジウムスズ（ITO）からなる透明電極膜（膜厚 1 4 0 0 $\text{\AA}$ ）をスパッタリング法により形成した。ITO は室温でスパッタリングした後、クリーンオープンにて 2 3 0 ° で 1 時間のアニーリングをした。

【 0 0 6 6 】

上記の ITO 付き基板に、追加で 2 3 0 ° 3 時間のベークを行った。この追加ベークの前後において、顕微分光光度計 O S P - S P 2 0 0 （オリンパス光学社製）にて、分光透過率を測定し、C 光源での色度（Y, x, y）を用いて色差 ΔE^*ab （C）を計算した。なお、測定の際にリファレンスはガラスを用いた。耐熱性評価の判定基準については、
○ : $\Delta E^*ab \leq 3$ 、
△ : $3 < \Delta E^*ab \leq 5$ 、
× : $\Delta E^*ab > 5$ 、とした。

【 0 0 6 7 】

評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

【表 1】

	膜応力			耐熱性		解像性
	青色層形成後	透明電極形成後	変化量	100 μ m ストライプ	25 μ m ストライプ	
実施例 1	8.3	28.8	20.5	○	○	○
実施例 2	7.8	27.5	19.7	○	○	○
実施例 3	9.1	31.3	22.2	○	○	○
比較例 1	13.6	38.1	24.6	△	×	○
比較例 2	12.2	36.5	24.3	△	×	○
比較例 3	10.0	33.9	23.9	△	×	○
比較例 4	6.6	23.7	17.1	○	○	×

10

【0069】

< 比較結果 >

表 1 の結果から、以下のことが明らかである。すなわち、実施例 1 ～ 3 による本発明品は、透明電極形成時における応力変化が小さく、ITO の被覆効果が十分であることから、透明電極形成後の耐熱性が良好である結果を示した。

20

【0070】

これに対し、比較例 1 ～ 3 による比較品は規定した範囲よりも応力の変化量が大きく、ITO の被覆効果が失われているために耐熱性が劣る結果を示した。また、比較例 4 においては、応力の変化量は小さく、耐熱性は良好な結果を示しているが、その形状はテーパが非常に伸びたカマボコ形状となっており、高精細な画素形成には不適であった。

【0071】

以上のように、透明電極形成時の青色画素の応力変化を制御することにより、下地樹脂と透明電極の熱膨張係数の違いに起因する応力を緩和することができ、ITO による被覆効果の保持が可能となり、後工程においての耐熱性に優れる青色画素を有するカラーフィルタを得ることができた。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H125 AC36 AC43 AC44 AC47 AD02 AD14 AM25P AM26P AM32P AM68P
AM95P AN42P AN94P BA01P BA16P BA35P CA17 CB05 CC01 CC13
CD11P CD31
2H191 FA02Y FA14Y FB02 FB23 FC10 FC32 FD22 FD26 LA04 LA13