

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】令和 1 年 7 月 4 日 (2019.7.4)

【公開番号】特開 2016-224447 (P2016-224447A)

【公開日】平成 28 年 12 月 28 日 (2016.12.28)

【年通号数】公開・登録公報 2016-070

【出願番号】特願 2016-110030 (P2016-110030)

【国際特許分類】

G 0 2 B 5/20 (2006.01)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/12 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 3 F 7/028 (2006.01)

G 0 2 F 1/1335 (2006.01)

C 0 9 B 67/20 (2006.01)

C 0 9 B 67/46 (2006.01)

C 0 8 F 293/00 (2006.01)

【F I】

G 0 2 B 5/20 1 0 1

H 0 5 B 33/14 A

H 0 5 B 33/12 E

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 3 F 7/004 5 0 4

G 0 3 F 7/028

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

C 0 9 B 67/20 L

C 0 9 B 67/46 A

C 0 8 F 293/00

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 5 月 30 日 (2019.5.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

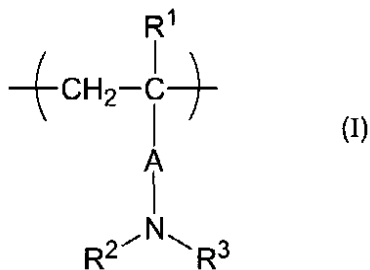
色材と、分散剤と、溶剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤とを含有し、

前記色材が、C・I・ピグメントグリーン 59 を含み、

前記分散剤が、下記一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体であり、

前記光開始剤が、1 - プロパノン, 3 - シクロペンチル - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (o - アセチルオキシム)、及びメタノン, [8 - [[(アセチルオキシ) イミノ] [2 - (2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロポキシ) フェニル] メチル] - 1 1 - (2 - エチルヘキシル) - 1 1 H - ベンゾ [a] カルバゾール - 5 - イル] - , (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) の少なくとも 1 つを含む、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【化 1】



(一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 A は、2 価の連結基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 が互いに結合して環構造を形成してもよい。)

【請求項 2】

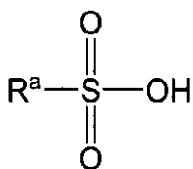
前記分散剤が、前記一般式 (I) で表される構成単位を有するブロック共重合体であり、前記ブロック共重合体のアミン価が $40 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以上 $130 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 以下である、請求項 1 に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項 3】

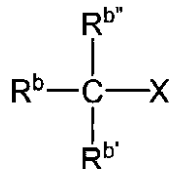
前記分散剤において、前記一般式 (I) で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物よりなる群から選択される 1 種以上の化合物とが塩を形成している、請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【化 2】

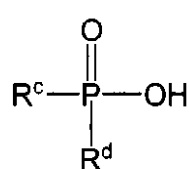
式 (1)



式 (2)



式 (3)



(一般式 (1) において、 R^a は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは $-\text{O}-\text{R}^e$ を表し、 R^e は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を介した (メタ) アクリロイル基を表す。一般式 (2) において、 R^b 、 $\text{R}^{b'}$ 、及び $\text{R}^{b''}$ はそれぞれ独立に、水素原子、酸性基又はそのエステル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは $-\text{O}-\text{R}^f$ を表し、 R^f は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を介した (メタ) アクリロイル基を表し、 X は、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。一般式 (3) において、 R^c 及び R^d はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは $-\text{O}-\text{R}^e$ を表し、 R^e は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を介した (メタ) アクリロイル基を表す。但し、 R^c 及び R^d の少なくとも一つは炭素原子を含む。)

【請求項 4】

前記分散剤が、前記一般式 (I) で表される構成単位を含む A ブロックとカルボキシ基

含有モノマー由来の構成単位を含むＢブロックとを含有するブロック共重合体である、請求項１乃至３のいずれか一項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項５】

前記溶剤が、第１溶剤として沸点が１５０未満の溶剤と、

第２溶剤として、アルコール性水酸基を有する溶剤を全溶剤中０．１質量％以上１０質量％以下含有するか、或いは、

第２溶剤として、沸点１５０以上の溶剤を全溶剤中３質量％以上４０質量％以下含有する、請求項１乃至４のいずれか一項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項６】

透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも１つが請求項１乃至５のいずれか一項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化物である着色層を有することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項７】

前記請求項６に記載のカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項８】

前記請求項６に記載のカラーフィルタと、有機発光体を有することを特徴とする有機発光表示装置。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１７８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１７８】

（参考例１）

（１）色材分散液Ｇ１の製造

分散剤として合成例１の分散剤ａ溶液を６．１８質量部、色材としてＣ．Ｉ．ピグメントグリーン５９（ＰＧ５９、商品名ＦＡＳＴＯＧＥＮ GREEN C100 DIC株式会社製）を１３．００質量部、合成例９で得られたアルカリ可溶性樹脂Ａ溶液を１４．６３質量部、ＰＧＭＥＡを６６．１９質量部、粒径２．０μｍジルコニアビーズ１００質量部をマヨネーズビンに入れ、予備解砕としてペイントシェーカー（浅田鉄工（株）製）にて１時間振とうし、次いで粒径２．０μｍジルコニアビーズを取り出し、粒径０．１μｍのジルコニアビーズ２００質量部を加えて、同様に本解砕としてペイントシェーカーにて４時間分散を行い、色材分散液Ｇ１を得た。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１８０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０１８０】

（参考例２～１０及び１３、実施例１１～１２、比較例１～４）

（１）色材分散液Ｇ２～Ｇ１３、ＣＧ１～ＣＧ４の製造

参考例１の（１）において、それぞれ表２に示すように、分散剤ａ溶液の代わりに、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、比較例においては一部色材を変更し、合計が１００質量部になるようＰＧＭＥＡ量を調整した以外は、参考例１の（１）と同様にして、色材分散液Ｇ２～Ｇ１３、ＣＧ１～ＣＧ４を得た。

（２）カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物Ｇ２～Ｇ１３、ＣＧ１～ＣＧ４の製造

参考例２～１０及び１３、実施例１１～１２、比較例１～４では、参考例１の（２）における色材分散液Ｇ１の代わりにそれぞれ上記色材分散液Ｇ２～Ｇ１２及びＣＧ１～ＣＧ

4を用い、且つ、実施例11～12においては、更に光開始剤について表2に示すように、NCI-831：オキシムエステル系光開始剤（アデカアークルズNCI-831、ADEKA製）0.02質量部の代わりに、TR-PBG：オキシムエステル系光開始剤（TR-PBG-304、常州強力電子新材料社製）0.02質量部、又はOXE03：オキシムエステル系光開始剤（イルガキュアOXE-03、BASF製）0.02質量部を用いた以外は、参考例1の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G2～G12、CG1～CG4を得た。

また、参考例13では、参考例1の（2）における色材分散液G1の代わりに上記色材分散液G13を用い、更に、参考例1の（2）におけるエタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)0.02質量部を用いず、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（光開始剤：商品名イルガキュア907、(株)BASF製）0.10質量部、及び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)-ブタノン-1（光開始剤：商品名イルガキュア369、BASF製）0.05質量部に変更した以外は、参考例1の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G13を得た。

（3）着色層の形成

参考例1の（3）において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G2～G13、CG1～CG4を用いた以外は、参考例1の（3）と同様にして、着色層G2～G13、CG1～CG4を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0181

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0181】

（参考例14、比較例5）

参考例14では、参考例1の（3）において、C光源で $y = 0.50$ という色度になるように膜厚を調整して着色層を形成した以外は、参考例1の（3）と同様にして、着色層G14を形成した。

また、比較例5では、参考例1の（3）において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、比較例2で得られた感光性着色樹脂組成物CG2を用いて、C光源で $y = 0.50$ という色度になるように膜厚を調整して着色層を形成した以外は、参考例1の（3）と同様にして、着色層CG5を形成した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0182

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0182】

表2.

実施No.		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8	参考例9	参考例10	実施例11	実施例12	参考例13	参考例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
色材分散液No.		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G1	CG1	CG2	CG3	CG4	CG5
分散液組成	顔料種	G59	b59	G59	G59	G59	G59	G59	G59	G59	G59	b	G59	G59	G59	G58	G7	G59	G59	G7
	分散剤タイプ	a	b	c	d	e	f	g	h	byk-2000	N21116	b	b	b	a	a	a	byk-161	PB822	a
	PPA(変性当量)	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.1	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.2
	分散剤A(変性成前)	95	95	120	97	95	94	98	42	10	72.5	95	95	95	95	95	95	37	17	95
	分散剤B(変性成前)	57	57	72	58	-	-	-	34	-	-	57	57	57	57	57	57	-	-	57
	分散剤C(変性成前)	-	8	-	16	8	1	1	4	-	-	-	8	8	8	-	-	-	14	-
	分散剤D(変性成前)	-	8	-	16	-	-	-	4	-	-	-	8	8	8	-	-	-	-	-
	分散剤E(変性成前)	37	38	40	38	38	2	20	55	83	65	38	38	38	37	37	37	43	2	37
	分散剤F(変性成前)	41	42	45	42	-	-	-	58	-	-	42	42	42	41	41	41	-	-	41
	分散剤G(変性成前)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	C	C	-
分散液評価結果	粘度安定性	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369	IRG369
	光開始剤	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907	IRG907
	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	TR-PBG	OXE03	IRG907	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831	NCI831
感光性樹脂組成物 評価結果	色域	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-	A	A	A
	x	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.16	-	0.20	0.20	0.20	0.14
	y	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.50	-	0.40	0.40	0.40	0.50
	y	51.7	51.7	51.7	51.7	51.7	51.7	51.7	51.7	51.4	51.5	51.7	51.7	51.7	33.1	-	46.7	51.1	50.8	24.8
	Y(輝度)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	C	A	A	C
	コントラスト	A	A	A	A	B	B	B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	C	C	C
	再溶解性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	C	C	C	C
	現像残渣	B	A	B	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B	B	C	D	B	C
	現像密着性	B	A	B	A	C	C	C	A	B	B	B	A	A	A	B	B	E	D	B
	水染み	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	B

ここで、表中各略号は、以下の通りである。

G 5 8 : C . I . ピグメントグリーン 5 8 (商品名 : F A S T O G E N G R E E N A 1 1 0 、 D I C 株式会社製)

G 7 : C . I . ピグメントグリーン 7 (商品名 : クロモファイングリーン 6 4 2 8 E C 、 大日精化工業製)

b y k - 2 0 0 0 : D i s p e r b y k - 2 0 0 0 (ビックケミー製 , 一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体であって、一般式 (2) で表される化合物が塩を形成した塩型ブロック共重合体、固形分 4 0 質量 %)

N 2 1 1 1 6 : D i s p e r b y k - L P N 2 1 1 1 6 (ビックケミー製 , 一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体であって、一般式 (2) で表される化合物が塩を形成した塩型ブロック共重合体、固形分 4 0 質量 %)

b y k - 1 6 1 : D i s p e r b y k - 1 6 1 (ビックケミー製 , ウレタン系分散剤、固形分 3 0 質量 %)

P B 8 2 2 : アジスパー P B 8 2 2 (味の素ファインテクノ (株) 製 , ポリエステル系分散剤、固形分 3 0 質量 %)

I R G 3 6 9 : 3 級アミン構造を有する光開始剤 (イルガキュア 3 6 9 、 B A S F 製)

I R G 9 0 7 : 3 級アミン構造を有する光開始剤 (イルガキュア 9 0 7 、 B A S F 製)

N C I 8 3 1 : オキシムエステル系光開始剤 (アデカアークルズ N C I - 8 3 1 、 A D E A K A 製)

T R - P B G : オキシムエステル系光開始剤 (T R - P B G - 3 0 4 、 常州強力電子新材料社製)

O X E 0 3 : オキシムエステル系光開始剤 (イルガキュア O X E - 0 3 、 B A S F 製)

【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 8 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 8 3 】

(実施例 1 5 ~ 2 7)

(1) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 1 5 ~ G 2 7 の製造

実施例 1 1 において、アルカリ可溶性樹脂 A 溶液の代わりに、それぞれ表 3 に示すアルカリ樹脂 B ~ H 溶液を用い、且つ、実施例 1 5 ~ 2 5 においては、更に溶剤を表 3 に記載のものに変更した以外は、実施例 1 1 の (2) と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 1 5 ~ G 2 6 を得た。

また、実施例 2 0 において、光開始剤として、I R G 9 0 7 : 3 級アミン構造を有する光開始剤 (イルガキュア 9 0 7 、 B A S F 製) を 0 . 0 9 質量部、I R G 3 6 9 : 3 級アミン構造を有する光開始剤 (イルガキュア 3 6 9 、 B A S F 製) を 0 . 0 4 質量部、T R - P B G : オキシムエステル系光開始剤 (T R - P B G - 3 0 4 、 常州強力電子新材料社製) を 0 . 0 2 質量部用いる代わりに、T R - P B G : オキシムエステル系光開始剤 (T R - P B G - 3 0 4 、 常州強力電子新材料社製) 0 . 1 5 質量部を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 2 7 を得た。

(2) 着色層の形成

参考例 1 の (3) において、感光性着色樹脂組成物 G 1 の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物 G 1 5 ~ G 2 7 を用いた以外は、参考例 1 の (3) と同様にして、着色層 G 1 5 ~ G 2 7 を得た。

【 手続補正 7 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 9 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 9 4 】

〔結果のまとめ〕

表2の結果から、C・I・ピグメントグリーン59に、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた参考例1～10、13、14及び実施例11～12の色材分散液は、粘度安定性が良好であることが明らかにされた。一方、C・I・ピグメントグリーン59に、ウレタン系分散剤や、ポリエステル系分散剤を組み合わせた比較例3～4の色材分散液は、粘度安定性が悪いことが明らかにされた。また、C・I・ピグメントグリーン7に、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた比較例2の色材分散液は、粘度安定性が悪いことが明らかにされた。

C・I・ピグメントグリーン59に、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた参考例1～10、13、14及び実施例11～12のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、 $y = 0.40$ の時に、 $x = 0.20$ の領域、又は $y = 0.50$ の時に、 $x = 0.16$ の領域を表示可能な青味の緑色でありながら、輝度が高いことが明らかにされた。また、C・I・ピグメントグリーン59に、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた参考例1～10、13、14及び実施例11～12のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、色材分散安定性が良好であり、コントラストに優れ、溶剤再溶解性に優れ、更に現像残渣の発生が抑制されるものであることが明らかにされた。

中でも、分散剤として、前記一般式(I)で表される構成単位を含むAブロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含み親溶剤性を有するBブロックとを含有するブロック共重合体、又は当該一般式(I)で表される構成単位が有する窒素部位の少なくとも一部と塩を形成した塩型ブロック共重合体であって、当該分散剤の酸価が 1 mg KOH/g 以上 18 mg KOH/g 以下で、当該分散剤のガラス転移温度が 30 以上である分散剤を用いた参考例2、4、5、8、13、及び実施例11～12では、特に現像残渣の発生が抑制され、且つ現像密着性に優れるものであった。

一方、比較例1に示されるようにC・I・ピグメントグリーン58を用いると、 $y = 0.4$ の時に、 $x = 0.2$ の領域を表示できなかった。また、比較例2に示されるようにC・I・ピグメントグリーン7を用いると、 $y = 0.4$ の時に、 $x = 0.2$ の領域を表示できるものの、輝度が低いものであった。比較例5に示されるようにC・I・ピグメントグリーン7を用いると、 $y = 0.50$ の時に、 $x = 0.16$ の領域を表示できるものの、輝度が低いものであった。なお、表には示さないが、C・I・ピグメントグリーン58では、 $y = 0.50$ の時に、 $x = 0.16$ の領域を表示できなかった。

また、比較例2に示されるようにC・I・ピグメントグリーン7を用いると、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせても分散性が悪い、コントラストが低く、再溶解性、残渣も劣るものであった。

また、一方、C・I・ピグメントグリーン59に、ウレタン系分散剤や、ポリエステル系分散剤を組み合わせた比較例3～4のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、分散性に劣るため、実施例及び参考例に比べて輝度が低くなり、また、コントラストが低く、再溶解性、残渣も劣るものであった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0195】

また、実施例及び参考例の中でも、光開始剤として、オキシムエステル系光開始剤を用いた実施例では、現像耐性と水染み発生抑制効果が高くなることが明らかにされた。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

また、表3の結果から、実施例及び参考例の中でも、第1溶剤として沸点150 未満の溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に、第2溶剤として沸点150 以上の溶剤を組み合わせ用いた実施例及び参考例では、乾燥ムラが発生し難くなること、更に全溶剤中に沸点150 以上の溶剤を10質量%以上含有すると溶解再溶解性が向上し易いことが明らかにされた。

また、実施例及び参考例の中でも、アルカリ可溶性樹脂として、炭化水素環を有するマレイミド構造を含む実施例及び参考例では、現像速度が速く、現像残渣がより残り難い着色層が形成されることが明らかにされた。

また、実施例及び参考例の中でも、アルカリ可溶性樹脂として、炭化水素環を有するマレイミド構造とスチレン構造の両方を含む実施例及び参考例では、輝度が向上した着色層が形成されることが明らかにされた。