

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4398075号
(P4398075)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl.	F I
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 I O I
C08G 59/42 (2006.01)	C08G 59/42
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-215820 (P2000-215820)	(73) 特許権者	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成12年7月17日(2000.7.17)	(73) 特許権者	000004341 日油株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(65) 公開番号	特開2001-91732 (P2001-91732A)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(43) 公開日	平成13年4月6日(2001.4.6)	(74) 代理人	100087343 弁理士 中村 智廣
審査請求日	平成18年10月13日(2006.10.13)	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
(31) 優先権主張番号	特願平11-207782	(72) 発明者	風間 伸吾 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内 最終頁に続く
(32) 優先日	平成11年7月22日(1999.7.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

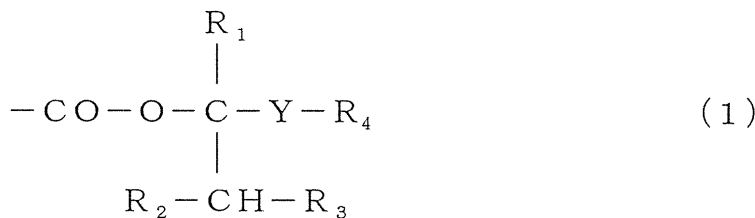
(54) 【発明の名称】 カラーフィルター保護膜用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 1分子中に下記一般式(1)、

【化1】

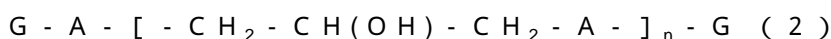


10

(但し、式中の R₁、R₂及び R₃は水素原子又は炭素数1~18の有機基、R₄は炭素数1~18の有機基であって、R₃とR₄は互いに結合してYをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Yは酸素原子又はイオウ原子である。)で表される官能基2個以上を有するブロック化カルボン酸化合物、(B) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化合物を必須成分として含有することを特徴とするカラーフィルター保護膜用組成物。

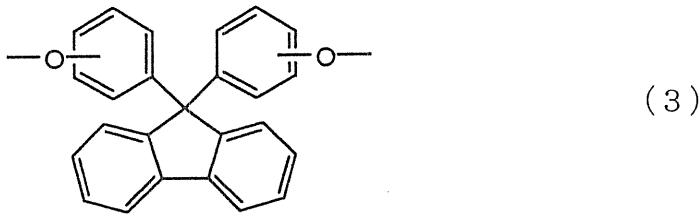
【請求項2】

(B) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化合物の5~95wt%が、下記一般式(2)、



20

(但し、式中Gはグリシジル基、Aは下記式(3)、
【化2】

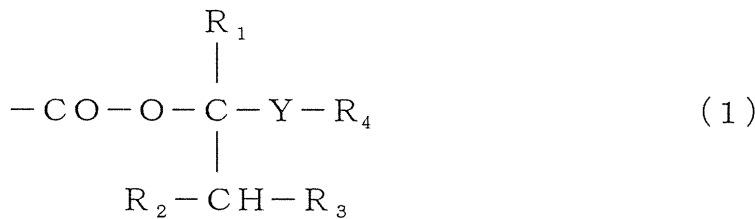


で示されるフルオレン環含有基であり、nは繰り返し数を示す。)で表されるエポキシ化
化合物である請求項1記載のカラーフィルター保護膜用組成物。 10

【請求項3】

(D) 1分子中に下記一般式(1)、

【化3】



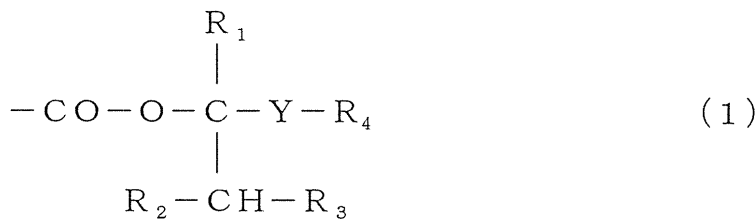
20

(但し、式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は炭素数1~18の有機基、 R_4 は炭素数1~18
の有機基であって、 R_3 と R_4 は互いに結合してYをヘテロ原子とする複素環を形成してい
てもよく、Yは酸素原子又はイオウ原子である。)で表される官能基1個以上とエポキシ基1
個以上とを有する自己架橋型化合物を必須成分として含有することを特徴とするカラーフ
ィルター保護膜用組成物。

【請求項4】

(A) 1分子中に下記一般式(1)、

【化4】



30

(但し、式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は炭素数1~18の有機基、 R_4 は炭素数1~18
の有機基であって、 R_3 と R_4 は互いに結合してYをヘテロ原子とする複素環を形成してい
てもよく、Yは酸素原子又はイオウ原子である。)で表される官能基2個以上を有するプロッ
ク化カルボン酸化合物及び/又は(B) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化
化合物を更に含有させてなる請求項3記載のカラーフィルター保護膜用組成物。 40

【請求項5】

多価カルボン酸類及び多価カルボン酸類の酸無水物から選ばれる1種以上の多価カルボ
ン酸化合物を更に含有させてなる請求項1又は2記載のカラーフィルター保護膜用組成物
。

【請求項6】

(C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性触媒を更に含有させてなる請求項1~5のいづ
れかに記載のカラーフィルター保護膜用組成物。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載のカラーフィルター保護膜用組成物を硬化させてなるカ

50

ラーフィルター保護膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平坦性に優れたカラーフィルター保護膜を与える組成物及びカラーフィルター保護膜に関するものである。更に詳しくは、エポキシ硬化剤とエポキシ化合物を含むLCDカラーフィルター保護膜及びその材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液晶ディスプレイ（LCD）用のカラーフィルター保護膜には、下地のカラーインキ画素、ブラックマトリックスで生じる表面の凹凸を隠蔽しうる高い平坦化性が要求されている。平坦化性が悪いと、LCDパネルに組み込んだ際に、色むら等の表示品位の低下を生じる。

【0003】

カラーフィルター保護膜用組成物としては、例えば、特開昭63-218771号公報には、オルガノアルコキシシランの加水分解物、部分分解物を含有する保護膜形成用組成物が開示されている。また、特公平8-30167号公報には、加水分解性基を有するケイ素原子を含有するアミド酸化合物、イミド化合物、ジシラザン化合物を含有する硬化性組成物が開示されている。更に、特開平4-345608号公報には、ビスフェノールフルオレン骨格を有する化合物を含むカラーフィルター用材料及びその硬化物が開示されている。

【0004】

これらの組成物は、下地のカラーインキ画素、ブラックマトリックスで生じる表面の段差を平坦化する作用を有しており、LCD用の保護膜に供することが可能である。しかし、最近、STN駆動方式、IPS駆動方式で高速駆動を実現するために、更に優れた平坦化性を有する保護膜材料の開発が要求されている。

【0005】

また、エポキシ化合物とエポキシ硬化剤とを含む組成物も特開平9-328534号公報で知られているが、その使用性や凹凸の隠蔽力の点で更なる改良が望まれている。エポキシ硬化剤としては、フェノール類、カルボン酸化合物やアミン化合物が一般的であるが、特開平4-218561号公報には特定構造を有するブロック化カルボン酸化合物が提案されており、これがエポキシ硬化剤等の分野に使用可能であることを教えている。しかし、カラーフィルター保護膜用組成物のような特殊な技術分野への適用を示唆する記載はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、下地のカラーインキ画素、ブラックマトリックス等で生じる表面の凹凸を隠蔽する能力に優れた高平坦化性を有するカラーフィルター保護膜用組成物及び保護膜を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、(A) 1分子中にブロック化されたカルボキシル基を2個以上有するブロック化カルボン酸化合物及び(B) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化合物とを必須成分とする組成物、あるいは(D) 1分子中にブロック化されたカルボキシル基1個以上とエポキシ基1個以上とを有する自己架橋型化合物を必須成分とする組成物を用いることで平坦性が著しく改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、(A) 1分子中に下記一般式(1)、

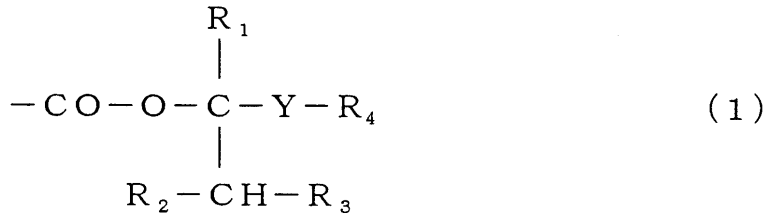
【化4】

10

20

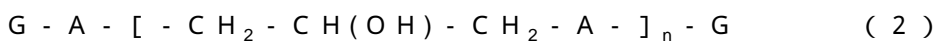
30

40



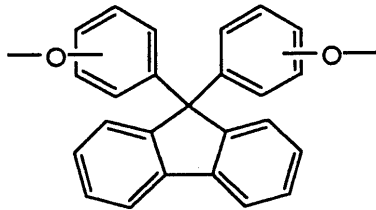
(但し、式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は炭素数 1~18 の有機基、 R_4 は炭素数 1~18 の有機基であって、 R_3 と R_4 は互いに結合して Y をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y は酸素原子又はイオウ原子である。) で表される官能基 2 個以上を有するブロック化カルボン酸化合物、(B) 1 分子中にエポキシ基 2 個以上を有するエポキシ化合物を必須成分として含有し、及び必要により用いられる (C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性触媒を任意成分として含有することを特徴とするカラーフィルター保護膜用組成物である。

10



(但し、式中 G はグリシジル基、A は下記式 (3)、

【化 5】



(3)

20

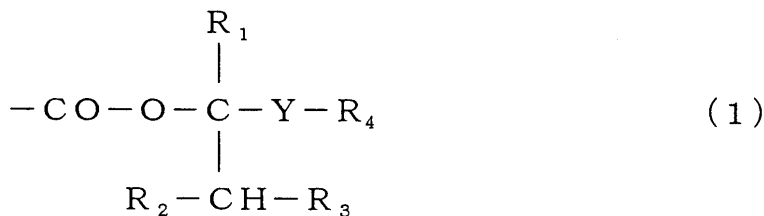
で示されるフルオレン環含有基であり、n は繰り返し数を示す。) で表されるエポキシ化合物である前記カラーフィルター保護膜用組成物である。

【0009】

更に、本発明は、(D) 1 分子中に下記一般式 (1)

30

【化 6】



(但し、式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子又は炭素数 1~18 の有機基、 R_4 は炭素数 1~18 の有機基であって、 R_3 と R_4 は互いに結合して Y をヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、Y は酸素原子又はイオウ原子である。) で表される官能基 1 個以上とエポキシ基 1 個以上とを有する自己架橋型化合物を必須成分として含有し、及び必要により用いられる (C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性触媒を任意成分として含有することを特徴とするカラーフィルター保護膜用組成物である。また、本発明はこれに前記のブロック化カルボン酸化合物及び / 又はエポキシ化合物を更に含有させてなるカラーフィルター保護膜用組成物である。

40

【0010】

更に、本発明は、前記のいずれかに記載のカラーフィルター保護膜用組成物を硬化させてなるカラーフィルター保護膜である。

50

【0011】

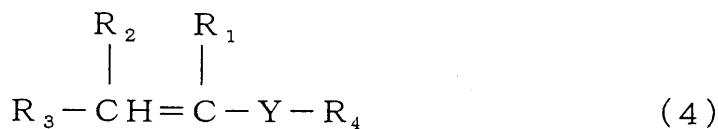
まず、本発明で使用する成分又は化合物について詳細に説明する。

(A) 1分子中に上記一般式(1)で表される官能基2個以上を有するブロック化カルボン酸化合物(以下、(A)成分又はブロック化カルボン酸化合物(A)という。)は、例えば、その化学構造、製造方法が開示されている前記特開平4-218561号公報等に記載されているものを使用できる他、市販品を用いることもできる。このブロック化カルボン酸化合物(A)は、加熱により分解されて遊離のカルボン酸を生成するものである。

【0012】

(A)成分、すなわち、ブロック化カルボン酸化合物(A)は、例えば多価カルボン酸類と、下記一般式(4)、

【化7】



(但し、式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 及びYは、前記一般式(1)と同様なものを表す)で示されるビニルエーテル化合物又はビニルチオエーテル化合物とを、酸触媒の存在下で、室温ないし100程度で反応させることにより得ることができる。

【0013】

この反応で使用される多価カルボン酸類としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸類、テトラヒドロフタル酸等の脂環族多価カルボン酸類、アジピン酸、こはく酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和脂肪族多価カルボン酸類などが挙げられる。また、次のような方法で得られる多価カルボン酸類も有利に使用することができる。(1)ヒドロキシ基を2個以上、有利には2~50個有するポリオールと酸無水物をハーフエステル化し得られる多価カルボン酸類、(2)イソシアネート基を2個以上、有利には2~50個有するポリイソシアネートとヒドロキシカルボン酸又はアミノ酸とを付加反応させて得られる多価カルボン酸類、(3)不飽和カルボン酸を単独又は共重合して得られる多価カルボン酸類、(4)ポリオールと多価カルボン酸を反応させて得られるポリエステル型の多価カルボン酸類。多価カルボン酸類は、1分子中にカルボキシル基を2~50程度、好ましくは2~10程度、より好ましくは3~6程度有することがよい。好ましい多価カルボン酸の具体例としては、カルボキシル基数が3~4のベンゼンカルボン酸を挙げることができる。

【0014】

また、この反応で使用されるビニルエーテル化合物又はビニルチオエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルシクロヘキシルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテル等の脂肪族ビニルエーテル化合物並びにこれらに対応する脂肪族ビニルチオエーテル化合物、更にはジヒドロフラン類、ジヒドロ-2H-ピラン類等の環状ビニルエーテル化合物並びにこれらに対応する環状ビニルチオエーテル化合物が挙げられる。好ましい化合物は、炭素数6以下の低級アルキルビニルエーテルである。

【0015】

本発明で使用するブロック化カルボン酸化合物(A)は、上記製法で得られるものに限定されるものではなく、上記一般式(1)で示される官能基を2以上有するものであればよく、この官能基の数は、通常1分子中に2~10程度、好ましくは3~6程度であり、ブロック化されていないカルボキシル基は存在しないか少ないこと、例えば20%以下であ

ることがよい。なお、上記一般式(1)における $R_1 \sim R_4$ 及びYの例は、前記ビニルエーテル化合物又はビニルチオエーテル化合物の例示から参照することが可能であり、好ましい例も同様である。

【0016】

(B) 1分子中にエポキシ基2個以上を有するエポキシ化合物(以下、(B)成分又はエポキシ化合物(B)という。)は、エポキシ基を2個以上、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個を1分子中に有するエポキシ化合物(エポキシ樹脂とも称されるものを含む)である。エポキシ基は、オキシラン環構造を有する構造であればよく、例えば、グリシジル基、オキシエチレン基、エポキシシクロヘキシル基等を示すことができる。エポキシ化合物(B)としては、カルボン酸により硬化しうる公知の多価エポキシ化合物を挙げることができ、このようなエポキシ化合物は、例えば、新保正樹編「エポキシ樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊(昭和62年)等に広く開示されており、これらを用いることが可能である。具体的には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂等が挙げられる。

10

【0017】

エポキシ化合物(B)として、好ましいものは前記一般式(2)で示されるエポキシ化合物であり、一般式(2)においてnは繰り返し数であり、0~約100の範囲であるが、好ましい平均の繰り返し数は0~5の範囲である。また、Aは前記式(3)で表されるフルオレン環含有基であるが、好ましくはパラ位に酸素原子が置換しているフルオレン-9,9-ビス(4-オキシフェニル)基である。この一般式(2)で示されるエポキシ化合物は、エポキシ化合物(B)の100wt%であってもよいが、ノボラック型エポキシ樹脂と併用することが有利である。この場合、一般式(2)で示されるエポキシ化合物の割合は、エポキシ化合物(B)の5~95wt%、好ましくは30~80wt%の範囲であることがよい。

20

【0018】

(D) 1分子中に上記一般式(1)で表される官能基1個以上とエポキシ基1個以上とを有する自己架橋型化合物(以下、(D)成分又は自己架橋型化合物(D)という)は、この一般式(1)で表される官能基が熱で分解して遊離のカルボキシル基を生じ、このカルボキシル基がエポキシ基と反応して硬化するものである。

30

【0019】

一般式(1)で表される官能基としては、前記(A)成分における官能基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また、エポキシ基としては、前記(B)成分のエポキシ化合物で例示したエポキシ基と同一ものを挙げることができる。この自己架橋型化合物(D)は、1分子中にカルボキシル基1個以上、好ましくは2~50個とエポキシ基1個以上、好ましくは2~50個を有する化合物を出発原料とし、前記(A)成分の化合物の製法で説明したのと同様な方法で製造することができる。あるいは、前記一般式(1)で表される官能基を有する不飽和化合物とエポキシ基を有する不飽和化合物とを共重合させることによっても製造することができる。そして、カルボキシル基とエポキシ基の割合は通常、1/5~5/1(モル比)の範囲である。自己架橋型化合物(D)の有利な製造方法は、前記特開平4-218561号公報に記載されており、この方法に従うことにより容易に製造することができる。また、好適な自己架橋型化合物(D)についても、前記公報に記載されているものを挙げることができる。

40

【0020】

(C) 加熱硬化時に活性を示す熱潜在性触媒(以下、(C)成分又は熱潜在性触媒(C)という)は、加熱されたとき、触媒活性を発揮し、硬化反応を促進し、硬化物に良好な物性を与えるものであり、必要により加えられるものである。この熱潜在性触媒(C)は、60以上の温度で酸触媒活性を示すものが好ましく、このようなものとしてプロトン酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とトリアルキルホスフェートの混合物、スルホン酸エステル類、オニウム化合物類等が挙げられ

50

、前記特開平4-218561号公報に記載されているような各種の化合物を使用することができる。具体的には、(イ)ハロゲンカルボン酸類、スルホン酸類、リン酸モノ及びジエステル類などを、アンモニア、モノメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、エタノールアミン類などの各種アミン若しくはトリアルキルホスフィン等で中和した化合物、(ロ)BF₃、FeCl₃、SnCl₄、AlCl₃、ZnCl₂などのルイス酸を前述のルイス塩基で中和した化合物、(ハ)メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などと第一級アルコール、第二級アルコールとのエステル化合物、(ニ)第一級アルコール類、第二級アルコール類のリン酸モノエステル化合物、リン酸ジエステル化合物等を挙げることができる。また、オニウム化合物としては、アンモニウム化合物[R₃NR']⁺X⁻、スルホニウム化合物[R₃SR']⁺X⁻、オキシニウム化合物[R₃OR']⁺X⁻等を挙げることができる。なお、ここでR及びR'はアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ等である。

10

【0021】

次に、本発明のカラーフィルター保護膜用組成物について説明する。

本発明の組成物は前記(A)～(D)成分の1種又は2種以上を使用して得られるが、(A)成分と(B)成分を必須の成分とする組成物と、(D)成分を必須の成分とする組成物とに大別される。

【0022】

(A)成分と(B)成分を必須の成分とする本発明の組成物において、(A)成分であるブロック化カルボン酸化合物(A)と(B)成分であるエポキシ化合物(B)の割合は、得られる保護膜の硬度、耐熱性、耐薬品性等の物性が要求特性を満たすように、それぞれの化合物が有するカルボキシル基(ブロック化されたカルボキシル基を含む。以下、この項において同じ。)とエポキシ基の比率で選択される。ここで、比率の計算は、例えば、ブロック化カルボン酸化合物(A)1分子中のカルボキシル基数がn個、エポキシ化合物(B)1分子中のエポキシ基の数がm個であるとする、それぞれの化合物1モルあたり、n当量のカルボキシル基、m当量のエポキシ基を有するとして計算される。耐熱性に着目すると、カルボキシル基/エポキシ基の当量比が、0.4～1.4、好ましくは、0.6～1.2、より好ましくは、0.8～1.0となるように(A)成分と(B)成分を配合することがよい。当量比が0.4より小さいと、得られる硬化物の耐熱性が低く、更にガラス基板との密着性が低い等の問題が生じ、逆に、1.4より大きいと得られる硬化物の耐熱性が低く、耐アルカリ性が低い等の問題が生じる。その他の特性についても、カルボキシル基/エポキシ基の当量比を、0.4～1.4、好ましくは、0.6～1.2の範囲とすることがよい。

20

30

【0023】

本発明の組成物において、(A)成分及び/又は(B)成分は、1種類のブロック化カルボン酸化合物(A)とエポキシ化合物(B)であってもよく、あるいは2種類以上のブロック化カルボン酸化合物(A)又はエポキシ化合物(B)であることもできる。そして、2種類以上のエポキシ化合物を混合して用いる場合は、未反応のエポキシ基が残らない組み合わせのエポキシ化合物を用いることが好ましい。例えば、カルボキシル基/エポキシ基の当量比が上述の範囲を満たしたとしても、反応性が大きく異なるエポキシを用いると、反応性が高いエポキシが優先的に反応し、反応性が低いエポキシ基が未反応で残ることがあり、未反応で残るエポキシが多いと耐熱性が低下することになる。

40

【0024】

本発明の組成物において、(A)成分であるブロックカルボン酸化合物は単独で用いることに加えて、多価カルボン酸類及び多価カルボン酸類の酸無水物から選ばれる1種以上の多価カルボン酸化合物と共に使用することも有利である。ここで、多価カルボン酸化合物としては、前記ブロックカルボン酸化合物(A)の原料で述べた多価カルボン酸類やその酸無水物を使用することができる。ブロックカルボン酸化合物(A)と多価カルボン酸化合物を共に使用する場合、ブロックカルボン酸化合物(A)と多価カルボン酸化合物の割合は、重量比で5:95～95:5、好ましくは10:90～90:10の範囲とすることがよ

50

い。ブロックカルボン酸化合物(A)の割合が、5 wt%未満では本発明で目的とする平坦性を得ることができず、より良好な平坦性を得るには、10 wt%以上を含有することが好ましい。また、この場合のカルボキシル基の当量は、上述したカルボキシル基/エポキシ基の当量比の範囲とする。

【0025】

(A)成分と(B)成分を必須の成分とする本発明の組成物において、(C)成分である熱潜在性酸触媒(C)を、硬化促進、硬化物の物性改良等の目的で配合することも有利である。(A)成分のブロック化カルボン酸化合物(A)は、ある温度で分解して、遊離のカルボン酸を生ずるが、分解開始温度を調整したり、分解速度を促進するため、この熱潜在性酸触媒(C)は有効である。この場合も(C)成分は1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。その配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、通常0.01~10重量部の範囲で選ばれる。なお、これらの重量計算においては、(A)成分又は(B)成分に含まれることがある溶媒等の非固形分は計算されない。また、この本発明の組成物には上記の成分の他、後記するように各種の成分が配合されうる。

10

【0026】

次に、成分(D)を必須成分とする本発明の組成物について説明する。(D)成分である自己架橋型化合物(D)化合物におけるブロック化カルボキシル基とエポキシ基の割合、すなわちカルボキシル基/エポキシ基の当量比は、前述の(A)成分と(B)成分を必須成分とする組成物で述べた当量比と同じことがいえるが、後述するようにブロック化カルボン酸化合物(A)及び/又はエポキシ化合物(B)を配合する場合は、全体で計算したときの当量比が前述の範囲になればよいので、更に広範囲に変化させることもできる。

20

【0027】

成分(D)を必須成分とする本発明の組成物には、必要に応じて、(A)成分であるブロック化カルボン酸化合物(A)及び/又は(B)成分であるエポキシ化合物(B)の1種類あるいは2種類以上を配合することができる。この場合も、成分(D)、成分(A)及び成分(B)の割合も、カルボキシル基/エポキシ基の当量比が前述した範囲にあるようにすることが好ましい。また、2種類以上のエポキシ化合物を混合して用いる場合は、未反応のエポキシ基が残らない組み合わせのエポキシ化合物を用いることが好ましい。また、成分(D)10重量部に対する成分(A)及び成分(B)の合計の量は広範囲に変動させることができるが、1~100重量部の範囲が好ましい。更に、成分(D)のカルボキシル基/エポキシ基の当量比が好ましい範囲から外れている場合は、成分(A)及び成分(B)のいずれか一方を多く使用することにより、成分(D)を有利に使用することが可能である。なお、成分(D)が、成分(A)又は成分(B)のいずれにも該当する場合は、成分(D)として扱うものとする。

30

【0028】

成分(D)を必須成分とする本発明の組成物には、必要により、硬化反応を促進し、より良好な平坦化性を付与する目的で、前述の(C)成分である加熱硬化時に活性を示す熱潜在性酸触媒(C)を含有させることができる。この(C)成分は、1種であっても2種以上であってもよい。その配合量は、(D)成分100重量部に対して、(A)成分又は(B)成分を配合した場合は(D)成分と(A)成分及び(B)成分の合計100重量部に対して、通常0.01~10重量部の範囲で選ばれる。

40

【0029】

本発明の組成物には、上記成分の他に、カラーフィルター保護膜用材料に要求される性能を満たすため、各種の添加剤、溶媒等が配合されうる。

本発明の組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター等の塗布装置を用いて塗布する目的で、必要な粘度に調整するための溶媒を用いる。溶媒は、組成物中に含まれる(A)成分、(B)成分及び/又は(D)成分を良好に溶解すること、蒸発むら等がない平滑平坦な塗膜を与えることが必要で、加えて良好な保存安定性を与える溶媒であることが好ましい。このような溶媒として、エーテル系溶媒、アセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒等を挙げることができる。本発明の組成物の固形分濃度は、用いる塗

50

布装置と目的とする塗膜の厚さに合わせて、溶解させるべき各成分が安定に溶解する範囲で任意に調整できる。

【0030】

本発明の組成物には、保護膜用組成物に要求される物性を改善する目的で、必要な添加物を含むことができる。添加物としては、ガラス基板との密着性を向上させるシランカップリング剤、溶媒の蒸発ムラを無くし塗膜の平滑・平坦性を向上させるシリコン系あるいはフッ素系の界面活性剤、組成物の保存安定性を向上させるビニルエーテル化合物等がある。ここでビニルエーテル化合物は、保存時の蒸発を防止する目的で、その沸点は40 以上であることが好ましい。その他、樹脂類等の各種有機化合物、無機化合物等も必要により配合することができる。

10

【0031】

本発明の組成物は反応性のカルボキシル基がブロック化されているため、保存安定性が優れるものであるが、更に、室温での保存安定性を向上させる目的で、(A)成分として用いられるブロック化カルボン酸化合物と(B)成分として用いられるエポキシ化合物をそれぞれ単独で含む2つの組成物で保管して、使用する際に混合して目的とする組成物を得ることが可能である。

【0032】

本発明の組成物の硬化方法は、カラーフィルター保護膜の通常の製造プロセスに従えばよく、限定されない。代表的な硬化方法は、120 以下の温度で溶媒を十分に除去し、塗膜をタックフリーとした後(プレベーク)、150~240 の範囲の温度で5~60分間程度で加熱することで硬化を完了させる(ポストベーク)方法である。ここで、プレベーク温度は、120 より高いと平坦化性が低下する場合があります、好ましくは100 以下である。ポストベーク温度は、150 より低い温度では得られる保護膜の耐熱性が不十分となる場合があります、好ましくは180 以上であり、より好ましくは200 以上である。ポストベーク時間は、ポストベーク温度に依存するが、例えば、ポストベーク温度が200 の場合は15分以上が好ましく、より好ましくは30分以上である。ポストベークは、1つの温度で硬化を完了させてもよいが、平坦化性をより向上させるには、多段ベークを用いることが好ましい。ここで、多段ベークとは、異なる2つ以上の温度で硬化を行うことであり、例えば、150 で硬化後に、200 で硬化を完了させる(2段ベーク)ことをいう。

20

本発明のカラーフィルター保護膜用組成物は、基板上に各色のインキ、ブラックレジスト等の層が所定のパターンで設けられたのち、塗布され、硬化されて本発明のカラーフィルター保護膜となる。

30

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明を、更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中、別段の断りがない限り、部は重量部を表し、%は重量%を表す。また、カラーフィルター保護膜の作成及び平坦性の評価は別段の断りがない限り、以下の方法による。

【0034】

(カラーフィルター保護膜の作成)

ポストベーク後の膜厚が $2 \pm 0.05 \mu\text{m}$ となるスピンコート条件でカラーフィルター保護膜用組成物を、平坦性評価用のダミーカラーフィルター又は SiO_2 をコーティングしたガラス基板に塗布し、プレベーク80、10分で溶媒を蒸発させた後、ポストベーク200、60分で硬化させ、保護膜を作成した。

40

【0035】

(平坦性の評価)

平坦性評価用のダミーカラーフィルターで、赤色画素と緑色画素の中心部分の高さの差(画素間段差)を求めた。引き続き、前述のカラーフィルター保護膜の作成方法に従い、膜厚が $2 \pm 0.05 \mu\text{m}$ の塗膜を形成したのちに、同一部分の赤色画素と緑色画素の中心部分の

50

高さの差を求めた。下記、式(1)に従って、保護膜塗布前の画素間段差(d1)と保護膜塗布後の画素間段差(d2)の比率Rを求め、下記の基準で保護膜用組成物の平坦化性を1～5の5段階で評価した。

$$R = (d2) / (d1) \quad (1)$$

すなわち、Rが>0.4のときを1、
0.4～0.3のときを2、
0.3～0.2のときを3、
0.2～0.1のときを4、
<0.1のときを5とした。

評価1は平坦化性能が低く、5は平坦化性能が高いことを示す。

10

【0036】

(密着性試験)

前述したカラーフィルター保護膜作成方法に従って、SiO₂をコーティングしたガラス板にカラーフィルター保護膜(塗膜)を作成した。塗膜に少なくとも100個の碁盤目を作るようにクロスカットを入れて、次いでセロハンテープを用いてピーリング試験(クロスカット試験)を行ない、碁盤目の剥離の状態を目視によって評価した。

【0037】

製造例1～3

(A)成分の製造(SK-1～3)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、それぞれ表1の溶媒、原料及び0.8部のリン酸エステル触媒(大八化学工業社製商品名AP-8)を仕込み、50を保ちながら攪拌した。混合物の酸価が5以下になったところで反応を終了し、溶媒及び過剰のビニルエーテルを真空ポンプで留去することにより、ブロック化カルボン酸化合物(A)である3種類の表1記載の特性を有する化合物SK-1～SK-3を得た。なお、酸当量はブロック化カルボン酸化合物(A)の分子量を1分子中のブロック化されたカルボンキシル基の数で割った値である。また、有効分は純度に相当する。

20

【0038】

【表1】

		製造例1	製造例2	製造例3
		SK-1	SK-2	SK-3
原料等 (部)	1,2,4-トリメリット酸	574.4	574.4	457.2
	n-プロピルビニルエーテル	846.7		
	i-プロピルビニルエーテル		846.7	
	シクロヘキシルビニルエーテル			987.4
	メチルエチルケトン	178.1	178.1	154.8
特性値	有効分(wt%)	97.0	98.0	93.7
	酸当量(g/mol)	155.8	158.4	212.0

30

40

【0039】

製造例4、5

(A)成分の製造(SK-4～5)

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、それぞれ表2の原料、溶媒及び0.8部のリン酸エステル触媒(大八化学工業社製商品名AP-8)を仕込み、50を

50

保ちながら攪拌した。混合物の酸価が5以下になったところで反応を終了したのち、溶媒及び過剰のビニルエーテルを真空ポンプで減圧留去することにより、それぞれ表2記載の特性を有する化合物SK-4、SK-5を得た。

【0040】

【表2】

		製造例4	製造例5
		SK-4	SK-5
原料等 (部)	1,2,4,5-ピロメリット酸	475.8	
	1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸		453.4
	n-プロピルビニルエーテル	773.0	799.8
	メチルエチルケトン	350.4	345.9
特性値	有効分 (wt%)	94.0	90.8
	酸当量 (g/mol)	153.4	163.1

10

20

【0041】

製造例6

(A)成分の製造(SK-6)

(1)ポリカルボキシル化合物の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコにペンタエリスリトール102.6部、無水トリメリット酸521.3部、メチルイソブチルケトン415.2部を仕込み、攪拌しながら加熱し、還流温度を6時間保った。この後混合物の酸価(ピリジン/水重量比=9/1混合液で約50倍に希釈し、90で30分間加熱処理した溶液を水酸化カリウム標準溶液で滴定)が305以下になるまで加熱攪拌を継続することによって、ポリカルボキシル化合物溶液を得た。

30

【0042】

(2)化合物SK-6の製造

前記の方法で得られたポリカルボキシル化合物溶液を用いて、前記と同様のフラスコに、ポリカルボキシル化合物溶液1039.1部、n-プロピルビニルエーテル606.9部及び前記と同じリン酸エステル触媒0.8部を仕込み、50で攪拌した。混合物の酸価が12以下となったところで反応を終了したのち、溶媒及び過剰のビニルエーテルを真空ポンプで減圧留去することによって、有効分97.0%、酸当量160.5g/molの特性値を持つ化合物SK-6を得た。

【0043】

製造例7

(D)成分の製造(PSK-1)

(1)、-不飽和化合物の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコにメタクリル酸86.0部、n-プロピルビニルエーテル103.2部、前記リン酸エステル触媒0.1部を仕込み、50を保ちながら攪拌した。混合物の酸価が30以下になったところで反応を終了し、放冷後、分液ロートに生成物を移した。得られた生成物は、分液ロート中で10wt%炭酸水素ナトリウム水溶液100部でアルカリ洗浄後、洗浄液のpHが7以下になるまで200重量部の脱イオン水で水洗を繰り返した。その後、有機層中にモレキュラーシーブ4A1/16(和光純薬(株)製、商品名)を加え、室温で3日間攪拌することによって、有効分95.3%の、-不飽和化合物を得た。なお、有効分はガスクロマトグラフィーによ

40

50

り求めた。

【0044】

(2) 化合物PSK-1の製造

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口フラスコに、表3記載の初期仕込み溶剤のキシレン559.2部を仕込み、攪拌下で加熱し、80を保った。次に80の温度で、表3記載の組成の、 α -不飽和化合物、グリシジルメタクリレート及び重合開始剤混合物(滴下成分)を2時間かけて滴下ロートより等速滴下した。滴下終了後、80の温度を1時間保ち、表3記載の重合開始剤溶液(追加触媒)を添加し、更に80の温度を2時間保ったところで反応を終了し、表3記載の特性を有する化合物PSK-1を得た。なお、不揮発分は50、0.1mmHgで3時間の条件で測定を行い、粘度はガードナー粘度(25)であり、JIS K-5400(1979)4.2.2(あわ粘度計)にしたがった。

10

【0045】

【表3】

		製造例7
		PSK-1
滴下成分 (部)	製造例7(1)の α 、 β -不飽和化合物	330.3
	グリシジルメタクリレート	272.6
	2-エチルヘキシルメタクリレート	357.1
	2, 2'-アゾビスメチルブチロニトリル	48.0
追加触媒 (部)	キシレン	32.0
	2, 2'-アゾビスメチルブチロニトリル	0.8
特性	不揮発分 (wt%)	60.5
	粘度 (25°C)	V

20

30

【0046】

製造例8~11

(C)成分の製造(CAT-1、4~7)

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた4つ口フラスコに、2-エチルヘキシル酸亜鉛100.0部を仕込み、室温で攪拌した。その後、表4記載の滴下成分を30分かけて滴下ロートより滴下した。滴下後1時間反応させ、表4記載の特性値を持つ熱潜在性触媒を得た。なお、表4において有効分は、アミンアダクト中の2-エチルヘキシル酸亜鉛の量を示す。

40

【0047】

【表4】

		製造例 8	製造例 9	製造例 10	製造例 11
		CAT-1	CAT-5	CAT-6	CAT-7
2-エチルヘキシル酸亜鉛 (部)		100	100	100	100
滴下成分 (部)	トリエタノールアミン	41.1			
	N-メチルモルホリン		27.9		
	ジメチルエタノールアミン			24.5	
	メチルジエタノールアミン				32.8
有効分 (w t %)		70.9	78.2	80.3	75.3

10

【0048】

20

実施例 1

サンプル瓶 (200ml) にテフロン被覆した回転子を入れ、マグネチックスターラーに設置した。シクロヘキサノン 37g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 52g をサンプル瓶に入れた。攪拌しながら、(B)成分として (B1)エポキシ樹脂; ESF-300 (新日鐵化学(株)製: 前記一般式(2)で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂でエポキシ当量 231g/eq) 8g、(B2)エポキシ樹脂; EHPE3150 (ダイセル化学工業(株)製: 脂環式固形エポキシ樹脂で、分子中のエポキシ基数9個、エポキシ当量 170g/eq) 2g、(B3)エポキシ樹脂; EOCN-1020 (日本化薬(株)製オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 200g/eq) 15g を加え、完全に溶解させた。引き続き、(A)成分として前記製造例で得られたSK-1を 15.1g 加え、十分に攪拌溶解した後、前記製造例で得られた熱潜在性触媒CAT-1を 0.12g 加えた。更に、シランカップリング剤 (チッソ社製S-510) 1.4g、界面活性剤 (住友スリーエム社製; フロラードFC-430) 0.12g を加えて十分に攪拌、溶解後、これをろ過して、目的のカラーフィルター保護膜用組成物 (V-1) を得た。

30

【0049】

得られた保護膜用組成物 (V-1) を用いて、前述の平坦化性の評価方法に従い、平坦性評価用ダミーカラーフィルター上に保護膜を形成した。得られた保護膜の平坦化性は前述の方法で評価した。表5に保護膜用組成物 (V-1) の組成及び平坦性の評価結果を示す。表5から保護膜用組成物 (V-1) の平坦性が優れることが確認される。

40

【0050】

実施例 2 ~ 13

実施例1で述べた方法に従い、前記製造例で得られた(A)成分、(C)成分及び(D)成分の種類、使用量を表5に示すように用いて保護膜用組成物 (V2~V13) を作成した。なお、(B)成分、溶媒、シランカップリング剤及び界面活性剤の種類及び使用量は実施例1と同様とした。得られた保護膜用組成物の平坦性を前述の方法で評価した。結果を表5に示す。表5から、保護膜用組成物 (V2~V13) の平坦性が優れることを確認できる。

【0051】

実施例 14

実施例1で得られた保護膜用組成物 (V-1) を用いて、前述した保護膜の作成方法に従い、SiO₂をコーティングしたガラス板上に塗膜を形成した。得られた塗膜について前述の方

50

法に従い、密着性試験を実施したところ、碁盤目の剥離は皆無であり、密着性に優れることが確認された。また、得られた塗膜を40のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)及び4%水酸化カリウム水溶液に10分間浸漬後、密着性試験を行なった。碁盤目の剥離は皆無であり、耐薬品性に優れることが確認された。更に、得られた塗膜の400nmでの分光透過率は95%以上であり、透明性に優れることが確認された。そして、得られた塗膜の表面硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。以上から、保護膜用組成物(V-1)を用いて作成した塗膜が保護膜材料に要求される密着性、耐薬品性、透明性、表面硬度を有することが確認される。

【0052】

比較例1

実施例1の方法に従い、サンプル瓶(200ml)にテフロン被覆した回転子を入れ、マグネチックスターラーに設置した。シクロヘキサノン28g、ジエチレングリコールジメチルエーテル39gをサンプル瓶に入れた。攪拌しながら、(B)成分のエポキシ樹脂として、(B1)エポキシ樹脂;ESF-300(新日鐵化学(株)製)8g、(B2)エポキシ樹脂;EHPE3150(ダイセル化学工業(株)製)2g、(B3)エポキシ樹脂;EOCN-1020(日本化薬(株)製)15gを加え、完全に溶解させた。引き続き、無水トリメリット酸(TMA)6.2gを加え十分に攪拌溶解したのち、更に、シランカップリング剤;S-510(チッソ(株)製)1.4g、界面活性剤;フロラードFC-430(住友スリーエム(株)製)0.12gを加えて十分に攪拌して、組成物(R-1)を得た。得られた組成物(R-1)の平坦性を前述の方法で評価した。結果を表5に示す。表5から、組成物(R-1)が平坦性に劣ることが確認される。

【0053】

比較例2

比較例1において、無水トリメリット酸に変えて、1,2,4-トリメリット酸(TMA)6.8gを加えた。1,2,4-トリメリット酸は、実施例1で用いたブロック化カルボン酸のカルボン酸種である。十分に攪拌し、溶解させることを試みたが、1,2,4-トリメリット酸はかなりの部分が溶解せずに残り、目的の組成物を得ることはできなかった。

【0054】

表5に実施例及び比較例の組成及び結果をまとめて示す。表5において、C/E当量比は、ブロック化されたカルボキシル基を含むカルボキシル基(C)とエポキシ基(E)との当量比を示す。また、溶媒の量は、固形分濃度が31%となるように調整した。

【0055】

【表5】

10

20

30

実施例 組成物 No V -, R-	(A)、(D)成分又 は硬化剤		(B) 成分	(C)成分		C/E 当量比	平坦性 評価
	種類	g	g	種類	g		
1	SK-1	15	25	CAT-1	0.12	0.8	④
2	SK-1	15	25	—	0	0.8	③
3	SK-2	15	25	CAT-1	0.12	0.8	④
4	SK-3	15	25	CAT-1	0.12	0.8	④
5	SK-4	15	25	CAT-1	0.12	0.8	③
6	SK-5	15	25	CAT-1	0.12	0.8	③
7	SK-6	15	25	CAT-1	0.12	0.8	③
8	PSK-1	15	25	CAT-1	0.12	0.8	③
9	SK-2	15	25	CAT-2	0.12	0.8	④
10	SK-1	15	25	CAT-2	0.12	0.8	③
11	SK-1	15	25	CAT-5	0.12	0.8	④
12	SK-1	15	25	CAT-6	0.12	0.8	③
13	SK-1	15	25	CAT-7	0.12	0.8	⑤
比較例							
1	TMA _n	6.2	25		-	0.8	①
2	TMA	6.8	25		-	0.8	—

10

20

【0056】

実施例15

実施例1の方法に従い、前記製造例で得られた(A)成分であるSK-1と無水トリメリット酸(TMA_n)の使用量を表6に示すように用いて保護膜用組成物(V 14~V 17)を作成した。なお、(B)成分、溶媒、シランカップリング剤及び界面活性剤の種類及び使用量は実施例1と同様とした。また、(C)成分は使用しなかった。得られた保護膜組成物の平坦性を前述の方法で評価した。結果を表6に示す。エポキシ樹脂の硬化剤として(A)成分と多価カルボン酸化合物を併用する場合、(A)成分をその合計に対して5wt%以上含有する保護膜用組成物(V 14~V 17)で平坦性が優れることを確認できる。

30

【0057】

実施例16

実施例1の方法に従い、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び多価カルボン酸化合物の種類、使用量を表6に示すように用いて保護膜組成物(V 18~V 19)を作成した。但し、(B)成分としてB2及びB3を、それぞれ10g及び15g使用した。得られた保護膜組成物の平坦性を前述の方法で評価した。結果を表6に示す。表6から、保護膜用組成物(V 18~V 19)の平坦性が優れることを確認できる。

40

【0058】

【表6】

組成物 V -	(A)成分又はカルボン酸化合物		(B)成分	(C)成分		C/E 当量比	平坦性 評価
	種類	g	g	種類	g		
14	SK-1 TMA _n	0.34 6.4	25	-	0	0.8	②
15	SK-1 TMA _n	0.69 6.2	25	—	0	0.8	③
16	SK-1 TMA _n	1.4 5.6	25	-	0	0.8	③
17	SK-1 TMA _n	4.6 4.6	25	-	0	0.8	④
18	SK-1 TMA _n	17 -	25	CAT- 7	0.12	0.8	④
19	SK-1 TMA _n	0.37 7.0	25	-	0	0.8	③

10

【 0 0 5 9 】

20

【発明の効果】

本発明によれば、平坦化性に優れるLCDカラーフィルター保護膜用組成物を供給することが可能となる。また、同保護膜用組成物を用いた硬化後の保護膜は、平坦化性に優れた硬化物であり、上述した平坦化性に優れるLCDカラーフィルターの製作を可能とする。

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 博之
東京都品川区西五反田七丁目2番11号 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 佐々木 健了
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内
- (72)発明者 佐藤 浩史
愛知県知多郡武豊町字熊野21-1-34
- (72)発明者 佐藤 篤
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町447-1 エリ-ルカネヨシ102
- (72)発明者 石戸谷 昌洋
神奈川県茅ヶ崎市南湖5-9-5-502

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平04-218561(JP, A)
特開平07-168016(JP, A)
国際公開第97/013809(WO, A1)
国際公開第96/034303(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20
C08G 59/42
C09D 7/12
C09D 163/00