



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0031230
(43) 공개일자 2014년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/20 (2006.01) C09B 23/00 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7027966
- (22) 출원일자(국제) 2012년04월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년10월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/061462
- (87) 국제공개번호 WO 2012/147954
국제공개일자 2012년11월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-101862 2011년04월28일 일본(JP)

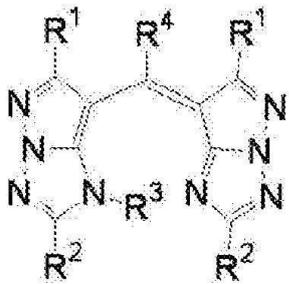
- (71) 출원인
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
후지타 아키노리
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200 후지필름 가부시킴가이사 나이
모로즈미 카즈마사
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200 후지필름 가부시킴가이사 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 14 항

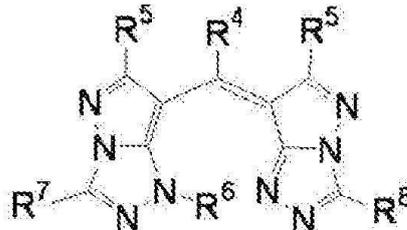
(54) 발명의 명칭 컬러필터용 착색 경화성 조성물, 착색 경화막, 컬러필터의 제조 방법, 컬러필터 및 표시 장치

(57) 요약

(A) 하기 일반식(I) 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제와, (B) 상기 (A) 착색제와는 다른 색상을 갖는 착색제와, (C) 중합성 화합물을 함유하는 착색 경화성 조성물을 제공한다. 식 중 R¹~R⁸은 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 카르보닐아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.



(I)



(II)

(72) 발명자

이시지 요우헤이

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200 후
지필름 가부시키키가이샤 나이

코다마 토모히로

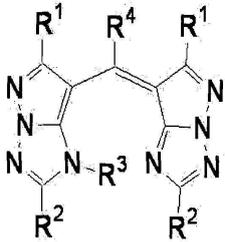
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200 후
지필름 가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

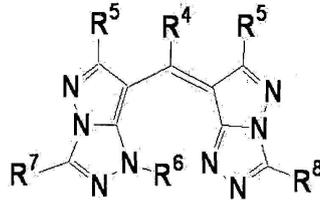
청구항 1

하기 (A), (B) 및 (C)의 각 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

(A) 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제



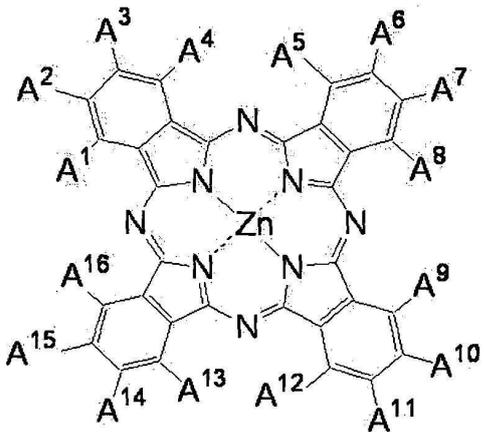
일반식(I)



일반식(II)

[상기 일반식(I) 중 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R¹ 및 R²는 각각 서로 동일하여도 달라도 된다. 상기 일반식(II) 중 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 술포닐아미노기, 카르보닐아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R⁵는 서로 동일하여도 달라도 된다]

(B) 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 아연프탈로시아닌 화합물



일반식(III)

[상기 일반식(III) 중 A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, A⁷, A⁸, A⁹, A¹⁰, A¹¹, A¹², A¹³, A¹⁴, A¹⁵, 및 A¹⁶은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 티오알콕시기를 나타내고, A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, A⁷, A⁸, A⁹, A¹⁰, A¹¹, A¹², A¹³, A¹⁴, A¹⁵, 및 A¹⁶ 중 적어도 1개는 할로젠원자를 나타낸다]

(C) 중합성 화합물

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 일반식(III)으로 나타내어지는 아연프탈로시아닌 화합물이 380nm 이상 800nm 이하의 파장 영역에 있어서의 최대 흡수 피크 파장이 500nm 이상 800nm 이하의 범위에 있는 착색제인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착

색 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(D) 광중합 개시제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (D) 광중합 개시제는 옥심 화합물인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

청구항 5

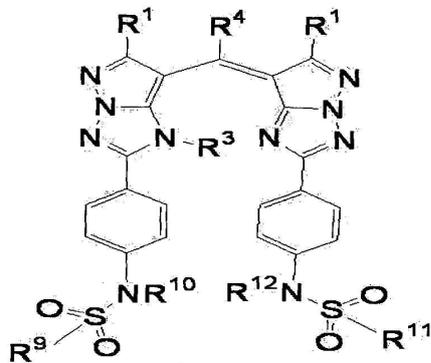
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

지방족 다관능 메르캡토 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(IV)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.



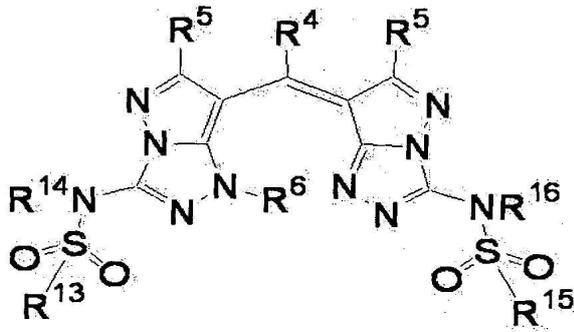
일반식 (IV)

[상기 일반식(IV) 중 R¹, R³ 및 R⁴는 각각 상기 일반식(I)에 있어서의 R¹, R³ 및 R⁴와 같다. R⁹, 및 R¹¹은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R¹⁰ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타낸다]

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(V)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.



일반식(V)

[상기 일반식(V) 중 R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 상기 일반식(II)에 있어서의 R^4 , R^5 및 R^6 과 같다. R^{13} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{14} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타낸다]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 착색 경화성 조성물에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 착색 경화막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 착색 경화성 조성물을 기판 상에 부여하여 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정과, 형성된 상기 착색 경화성 조성물층을 패턴 형상으로 노광하고, 현상하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 컬러필터의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 기재된 착색 경화막을 구비하는 것을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 11

제 9 항에 기재된 컬러필터의 제조 방법에 의해 제작된 것을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 기재된 컬러필터를 구비하는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

파장 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 LED 백라이트를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 14

제 6 항에 있어서,

상기 일반식(IV)에 있어서의 R^9 및 R^{11} 은 각각 독립적으로는 탄소수 2~8의 알킬기, 또는 알킬쇄 상에 (메타)아크릴산기를 갖는 치환 알킬기를 나타내는 것을 특징으로 하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 컬러필터용 착색 경화성 조성물, 상기 컬러필터용 착색 경화성 조성물을 사용하여 이루어지는 착색 경화막, 컬러필터의 제조 방법, 및 상기 착색 경화막을 구비한 컬러필터에 관한 것이고, 또한 상기 컬러필터를

구비하는 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 종래, 휴대전화, 모바일 게임기, PDA 등 소형 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치에서는 백라이트 광원의 사용이 필수이고, 상기 백라이트 광원의 사용시에는 광원의 전원이 되는 이차전지나 건전지 등의 전기 용량에 의한 제한이 있었다. 백라이트 광원을 필요로 하는 표시 장치에 사용되는 컬러필터의 색재현성으로는 휘도가 높고, 백라이트의 휘선을 잘 투과시켜서 색표시할 수 있는 착색제가 유리하게 사용되어 왔다.
- [0003] 최근, 퍼스널 컴퓨터의 표시 모니터나 텔레비전 등의 용도에 있어서의 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치의 대형화가 진행되고, 대형 화면을 갖는 표시 장치에서는 소형 표시 화면을 갖는 표시 장치보다 색재현성이 더욱 중시되고 있다. 그 때문에, 컬러필터 용도에 사용되는 착색제에는 종래부터 요구되고 있는 성능인 휘도 향상에 추가해 보다 고도의 화질, 즉 색순도, 콘트라스트가 더욱 향상되는 것이 요구되고 있다.
- [0004] 상기 요구에 대하여, 안료의 입자지름을 보다 미세화한 안료 조성물에 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 광중합 개시제 및 기타 성분을 더 첨가해서 착색 경화성 조성물로 하고, 이것을 이용하여 포토리소그래피법에 의해 유리 등의 투명 기판 상에 적색, 녹색, 청색 등의 착색 패턴이 형성된 컬러필터가 개발되어, 실용화되어 있다.
- [0005] 한편, 색재현성의 향상, 소비전력의 저감 등을 위하여 종래의 냉음극 형광관(CCFL) 대신에 발광 다이오드(LED)를 백라이트의 광원으로 채용하는 개발이 진행되고 있다. LED 광원은 CCFL 광원에 비하여 응답성이 뛰어나고, 또한 원료에 수은을 사용할 필요가 없기 때문에 환경 오염의 걱정이 없다는 점에 있어서도 뛰어나다는 장점이 있다.
- [0006] LED 광원으로서, 예를 들면 청색 LED와 YAG계 형광체를 조합해서 혼색시킨 백색 LED가 제안되는(예를 들면 일본 특허공개 평 6-75375호 공보, 일본 특허공개 2008-292970호 공보 참조) 등 다양한 형광체를 이용하여 여러 가지 색을 발광하는 LED 광원이 개발되어 있다.
- [0007] 이러한 LED의 개발에 있어서도, 색재현성의 향상, 소비전력의 저감을 위한 고휘도가 요구되고 있지만, 종래 사용되고 있었던 CCFL에서 사용되는 컬러필터를 그대로 백색 LED에 사용해도 광원의 특성이 다르기 때문에 표시 장치에 있어서 원하는 색상을 얻는 것은 곤란하고, 이 때문에 백색 LED에 매칭된 색상을 갖는 컬러필터의 개발이 요구되고 있는 것이 현재의 상태이다.
- [0008] 종래, 컬러필터의 착색 영역을 형성하기 위한 착색 경화성 조성물(이하, 적당히 레지스트 조성물이라고 칭한다)에 사용되는 착색제에 있어서의 색상 형성의 주축으로서 사용되는 안료 분산계, 즉 착색제로서의 안료, 안료 분산제 및 분산매를 포함하는 안료 분산 조성물에 있어서는 안료의 조대 입자에 의한 광산란의 발생, 분산 안정성 불량에 의한 점도 상승 등의 문제가 일어나기 쉽고, 또한 안료를 이용하여 원하는 색상을 얻는다는 색상 조정이 본질적으로 곤란하기 때문에 백색 LED를 백라이트에 사용했을 경우의 컬러필터 용도에 적절한 색상을 실현하는 안료 분산 조성물을 얻는 것은 곤란했다.
- [0009] 이 때문에, 백색 LED와 병용하기 위해서 적절한 컬러필터에 있어서, 백색 LED 광원과의 매칭 적성이 높고, 색상 조정이 용이한 염료를 착색제로서 사용하는 검토가 진행되고 있다. 착색제로서 염료를 사용함으로써 염료 자체의 색순도나 그 색상의 선명함에 의해 표시 장치에 있어서 화상 표시시켰을 때의 표시 화상의 색상이나 휘도를 높일 수 있고, 또한 안료에 기인하는 조대 입자의 걱정이 없어 콘트라스트를 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0010] 컬러필터용 착색 경화성 조성물에 사용되는 염료의 예로서는 디피로메텐 염료, 피리미딘아조 염료, 피라졸아조 염료, 크산텐 염료 등, 트리아릴메탄 염료, 다중 다양한 염료 모체를 갖는 화합물이 제안되어 있다(예를 들면 일본 특허공개 2008-292970호 공보, 일본 특허공개 2007-039478호 공보, 일본 특허공개 평 06-230210호 공보, 일본 특허공개 2010-256598호 공보 등 참조).

발명의 내용

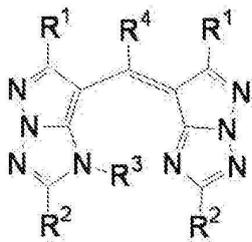
- [0011] 그러나, 상술한 공지의 염료를 착색제로서 사용했을 경우에는 2종 이상을 병용해도 컬러필터에 적합한 녹색 화소로서의 색상이 얻어지지 않고, 얻어진 착색 화소는 백색 LED를 사용한 백라이트와의 조합에 있어서 원하는 색재현성이 달성되지 않는 것이었다. 이 때문에, CCFL뿐만 아니라 백색 LED를 사용한 백라이트에 적용했을 경우에 있어서도 바람직한 색상, 콘트라스트, 및 휘도를 갖는 컬러필터를 제공할 수 있는 착색 경화성 조성물이 요망되고 있었다.

[0012] 본 발명은 상기한 문제를 감안하여 이루어진 것이고, 본 발명의 과제로 하는 것은 백색 LED 광원에 대하여도 색상이 양호하고 높은 휘도를 갖는 청색 화소를 형성할 수 있는 컬러필터용 착색 경화성 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 과제는 상기 착색 경화성 조성물을 이용하여 얻어진, 색특성이 양호한 착색 경화막 및 그 제조 방법, 또한 상기 착색 경화막을 구비하는 컬러필터, 및 상기 컬러필터를 구비하는 액정 표시 장치를 제공하는 것이다.

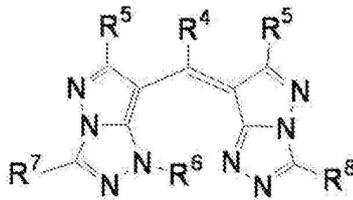
[0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의검토한 결과, 하기의 수단, 즉 특정한 대칭 구조를 갖는 디피라졸로트리아졸 화합물을 착색제로서 사용함으로써 상기 과제가 해결되는 것을 찾아내고, 본 발명에 도달했다.

[0014] <1> 하기 (A), (B) 및 (C)의 각 성분을 함유하는 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

[0015] (A) 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제



일반식(I)



일반식(II)

[0016]

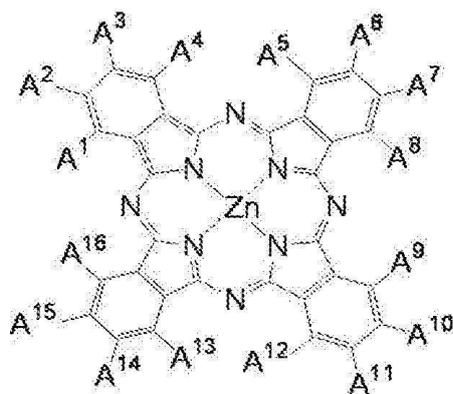
[0017] [상기 일반식(I) 중 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술폰아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R¹ 및 R²는 각각 서로 동일하여도 달라도 된다. 상기 일반식(II) 중 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술폰아미노기, 술폰아미노기, 카르보닐아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R⁵는 서로 동일하여도 달라도 된다]

[0018] (B) 상기 (A) 착색제와는 다른 색상을 갖는 착색제

[0019] (C) 중합성 화합물

[0020] <2> 상기 (B) 착색제가 380nm 이상 800nm 이하의 파장 영역에 있어서의 최대 흡수 피크 파장이 500nm 이상 800nm 이하의 범위에 있는 착색제인 <1>에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.

[0021] <3> 상기 (B) 착색제가 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 아연프탈로시아닌 화합물인 <1> 또는 <2>에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.



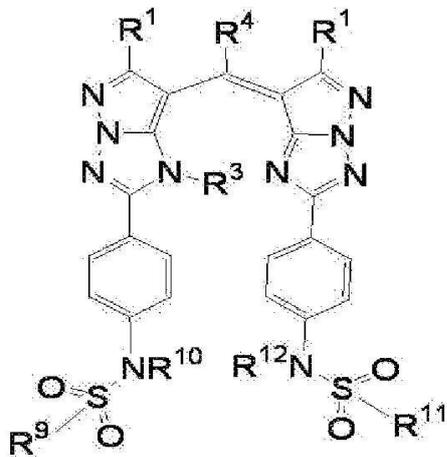
일반식(III)

[0022]

[0023] [상기 일반식(III) 중 A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶, A⁷, A⁸, A⁹, A¹⁰, A¹¹, A¹², A¹³, A¹⁴, A¹⁵, 및 A¹⁶은 각각 독립적으로

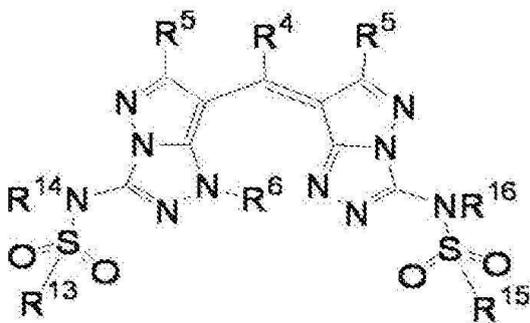
할로젠원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 티오알콕시기를 나타낸다]

- [0024] <4> 상기 (B) 착색제가 할로겐화된 프탈로시아닌아연 착체 화합물인 것을 특징으로 하는 <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.
- [0025] <5> (D) 광중합 개시제를 더 함유하는 <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 컬러필터 착색 경화성 조성물.
- [0026] <6> 상기 (D) 광중합 개시제가 옥심 화합물인 <5>에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.
- [0027] <7> 지방족 다관능 메르캡토 화합물을 더 함유하는 <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.
- [0028] <8> 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물이 하기 일반식(IV)으로 나타내어지는 화합물인 <1>~<7> 중 어느 하나에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.



일반식(IV)

- [0029]
- [0030] [상기 일반식(IV) 중 R¹, R³ 및 R⁴는 각각 상기 일반식(I)에 있어서의 R¹, R³ 및 R⁴와 같다. R⁹, 및 R¹¹은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R¹⁰ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0031] <9> 상기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물이 하기 일반식(V)으로 나타내어지는 화합물인 <1>~<7> 중 어느 하나에 기재된 컬러필터용 착색 경화성 조성물.



일반식(V)

- [0032]
- [0033] [상기 일반식(V) 중 R⁴, R⁵ 및 R⁶은 상기 일반식(II)에 있어서의 R⁴, R⁵ 및 R⁶과 각각 같다. R¹³ 및 R¹⁵는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R¹⁴ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타낸다]
- [0034] <10> <1>~<9> 중 어느 하나에 기재된 착색 경화성 조성물에 의해 형성된 착색 경화막.

- [0035] <11> <1>~<9> 중 어느 하나에 기재된 착색 경화성 조성물을 기판 상에 부여하여 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정과, 형성된 상기 착색 경화성 조성물층을 패턴 형상으로 노광하고, 현상하는 공정을 갖는 컬러필터의 제조 방법.
- [0036] <12> <10>에 기재된 착색 경화막을 구비하는 컬러필터.
- [0037] <13> <11>에 기재된 컬러필터의 제조 방법에 의해 제작된 컬러필터.
- [0038] <14> <12> 또는 <13>에 기재된 컬러필터를 구비하는 표시 장치.
- [0039] <15> 파장 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 LED 백라이트를 더 구비하는 <14>에 기재된 표시 장치.
- [0040] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 착색제로서 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제[이하, (A) 특정 착색제라고 칭하는 경우가 있다]를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제는 황색의 색상을 갖고, 450nm~500nm에 있어서의 흡수 스펙트럼의 깊이가 양호하기 때문에 높은 색순도와 휘도를 발현한 컬러필터를 형성할 수 있는 특성을 갖는다. 이 특성은 (A) 특정 착색제의 분자 구조가 높은 강직성을 갖는 것에 기인한 효과라고 추정된다.
- [0042] 백색 LED를 사용한 컬러필터에서는 광원에 기인하는 480nm의 휘선이 없기 때문에 녹색 화소에 첨가하는 황색 착색제의 첨가량이 적어도 양호한 색상을 발현할 수 있기 때문에 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제의 분자 구조에 기인하고, 동일하거나 또는 유사한 주골격을 갖는 다른 착색제에 비교해서 용해성이 약간 낮지만, 특정 착색제가 갖는 용해성에 있어서도 그 성능이 충분히 발현되기 때문에 용해성이 보다 높은 상기 동일하거나 또는 유사한 주골격을 갖는 다른 착색제를 사용한 경우에 비교해도 높은 색순도와 아울러 고휘도를 달성한 컬러필터용 착색 경화막을 제공할 수 있다고 생각된다.
- [0043] 또한 본 발명에 있어서는 (A) 특정 착색제는 그 강직 구조로부터 유래되는 급준한 흡수 스펙트럼을 갖는 것이며, 형광 강도는 낮고, 높은 콘트라스트가 실현 가능하다. 일반적으로, 색소가 강직 구조인 것에 의해 급준한 흡수 스펙트럼을 부여할 경우 그 강직성으로부터 유래해 형광 강도가 증가하는 것이 알려져 있다. 그러나 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제는 분자 내에 N-N 헤테로 결합을 가짐으로써 N-N 결합의 열진동에 의한 여기 에너지의 실활이 효율적으로 발생할 수 있기 때문에 급준한 흡수 스펙트럼을 가지면서도 형광 강도가 낮은 특징을 갖고, 고휘도, 고콘트라스트를 양립시킨 뛰어난 성능을 나타낸다.
- [0044] (발명의 효과)
- [0045] 본 발명에 의하면, 백색 LED 광원에 대하여도 색상이 양호하고 높은 휘도를 갖는 청색 화소를 형성할 수 있는 컬러필터용 착색 경화성 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 상기 착색 경화성 조성물을 이용하여 얻어진, 색특성이 양호한 착색 경화막 및 그 제조 방법, 또한 상기 착색 경화막을 구비하는 컬러필터, 및 상기 컬러필터를 구비하는 액정 표시 장치를 제공할 수 있다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0046] 이하, 본 발명의 착색 경화성 조성물, 컬러필터, 컬러필터의 제조 방법, 및 상기 컬러필터를 사용한 표시 장치에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0047] 또한, 본 명세서에 있어서는 치환기(원자단)의 표기에 있어서 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는 특별히 기재하지 않는 한 무치환인 것과 함께 치환기를 더 갖는 것을 포함하는 의미로 사용된다. 예를 들면, 「알킬기」라고 기재할 경우 알킬기는 무치환의 알킬기, 및 치환기를 더 갖는 알킬기를 포함하는 의미로 사용된다. 그 이외의 치환기(원자단)도 같다.
- [0048] 본 명세서에 있어서 「~」를 이용하여 나타내어지는 수치 범위는 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 전 고휘분이란 착색 경화성 조성물의 전 조성으로부터 용제를 제외한 성분의 총 질량을 말한다.
- [0050] 또한, 본 명세서에 있어서 “(메타)아크릴레이트”는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타내고, “(메타)아크릴”은 아크릴 및 메타크릴의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타내고, “(메타)아크릴로일

”은 아크릴로일 및 메타크릴로일의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타낸다.

[0051] 또한, 본 명세서에 있어서 “단량체”와 “모노머”는 같다. 본 명세서에 있어서의 단량체는 올리고머 및 폴리머와 구별되고, 중량평균 분자량이 2,000 이하의 화합물을 말한다. 본 명세서에 있어서, 중합성 화합물이란 중합성 관능기를 갖는 화합물을 말하고, 단량체이어도, 폴리머이어도 된다. 중합성 관능기란 중합 반응에 관여하는 기를 말한다.

[0052] 본 명세서에 있어서 「공정」이란 단어는 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이어도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면 본 용어에 포함된다.

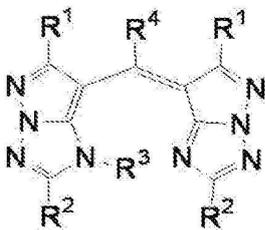
[0053] <컬러필터용 착색 경화성 조성물>

[0054] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 적어도 (A) 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제, (B) 상기 (A) 착색제와는 다른 색상(구조)을 갖는 착색제, 및 (C) 중합성 화합물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

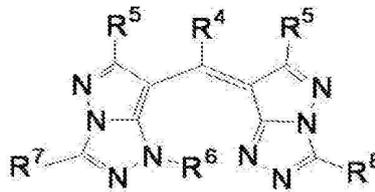
[0055] 이하, 본 발명의 컬러필터용 착색 경화성 조성물에 함유되는 각 성분에 대해서 기술한다.

[0056] <성분(A) : 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제(특정 착색제)>

[0057] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 착색제 [(A) 특정 착색제]를 함유한다. 상기 (A) 특정 착색제는 황색의 색상을 갖는 착색제이다.



일반식(I)



일반식(II)

[0058]

[0059] 상기 일반식(I) 중 R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R¹ 및 R²는 각각 서로 동일하여도 달라도 된다.

[0060] 상기 일반식(II) 중 R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 술포닐아미노기, 카르보닐아미노기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 분자 내에 복수 존재하는 R⁵는 서로 동일하여도 달라도 된다.

[0061] (A) 특정 착색제의 구조로서 보다 바람직한 치환기에 대하여 설명한다. 일반식(I)에 있어서의 R¹ 및 일반식(II)에 있어서의 R⁵로서는 알킬기, 아릴기, 또는 시아노기가 바람직하고, 알킬기, 및 아릴기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 여기에서, 알킬기 및 아릴기에 도입 가능한 치환기로서는 알콕시기, 티오알콕시기, 시아노기, 및 할로겐원자 등을 들 수 있다.

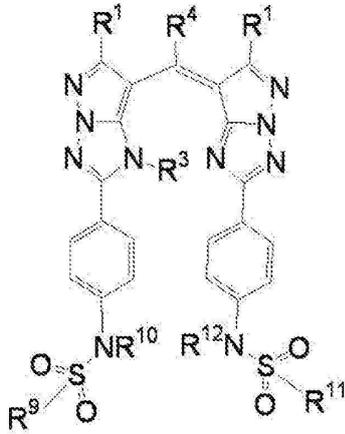
[0062] R¹ 및 R⁵로서는 보다 바람직하게는 t-부틸기, 페닐기, 또는 o-메틸페닐기를 들 수 있다.

[0063] 일반식(I)에 있어서의 R³로서 보다 바람직하게는 수소원자이고, 일반식(I) 및 일반식(II)에 있어서의 R⁴로서 바람직하게는 수소원자, 또는 메틸기이며, 보다 바람직하게는 수소원자이다.

[0064] R², R⁷, 및 R⁸은 각각 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포아미노기, 카르보닐아미노기, 시아노기, 아릴기, 및 헤테로아릴기 중 어느 것이라도 되지만, 그 구조 중에 치환 알킬기, PEO쇄(폴리에틸렌글리콜), PPO쇄(폴리프로필렌글리콜), 암모늄염, 및 중합성 기로부터 선택되는 부분 구조

를 갖는 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 술포모일기, 술포닐아미노기, 또는 카르보닐아미노기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 상기 부분 구조를 갖는 술포닐아미노기이다. 분자 내에 복수 존재하는 R²는 서로 동일하여도 달라도 되지만, 합성 적성상은 같은 것이 바람직하다.

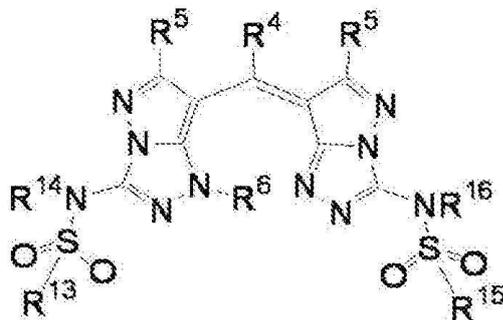
[0065] (A) 특정 착색제 중 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(IV)으로 나타내어지는 화합물인 것이, 또한 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(V)으로 나타내어지는 화합물인 것이 보다 바람직한 형태이다.



일반식(IV)

[0066] [0067] 상기 일반식(IV) 중 R¹, R³ 및 R⁴는 상기 일반식(I)에 있어서의 R¹, R³ 및 R⁴와 각각 같고, 바람직한 예도 같다. R⁹, 및 R¹¹은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R¹⁰ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

[0068] R¹⁰ 및 R¹²로서는 각각 수소원자가 바람직하다. R⁹, 및 R¹¹로서는 각각 치환 또는 비치환의 알킬기이거나, 또는 PEO쇄(폴리에틸렌글리콜), PPO쇄(폴리프로필렌글리콜)쇄, 암모늄염, 및 중합성 기로부터 선택되는 부분 구조를 갖는 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 2~8의 알킬기, 또는 알킬쇄 상에 (메타)아크릴산기를 갖는 치환 알킬기가 바람직하다.



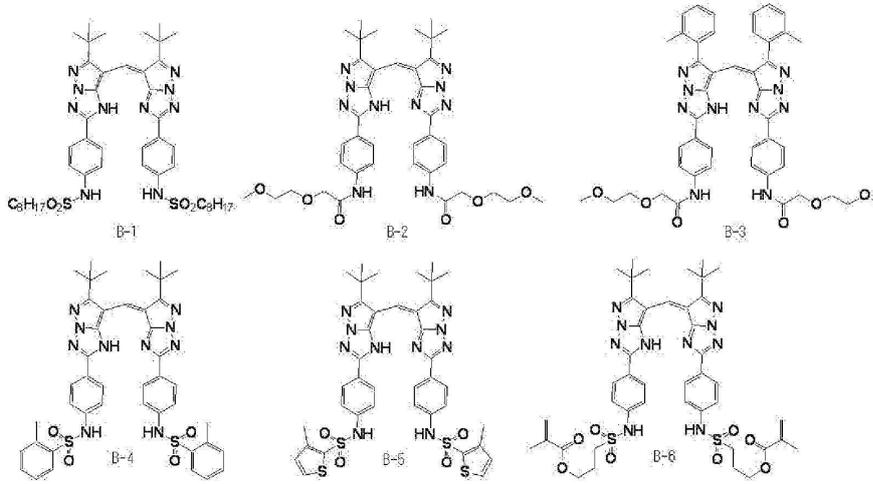
일반식(V)

[0069] [0070] 상기 일반식(V) 중 R⁴, R⁵ 및 R⁶은 상기 일반식(II)에 있어서의 R⁴, R⁵ 및 R⁶과 각각 같고, 바람직한 예도 같다. R¹³ 및 R¹⁵는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R¹⁴ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

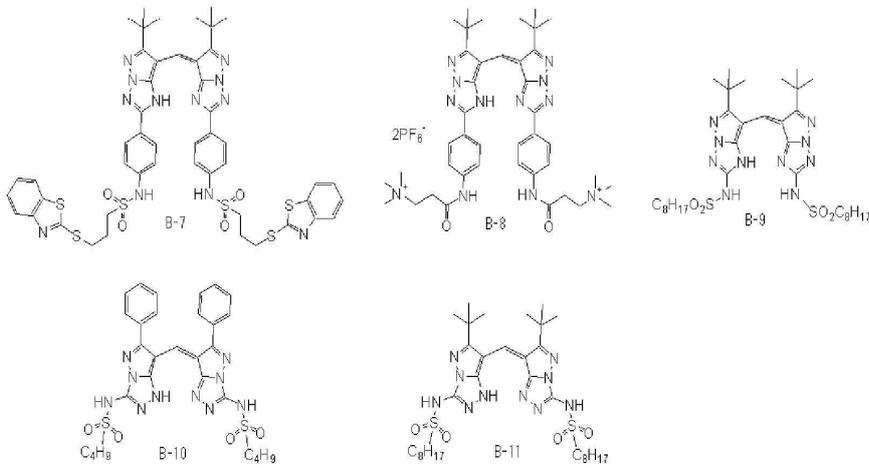
[0071] R¹⁴ 및 R¹⁶로서는 각각 수소원자가 바람직하다. R¹³ 및 R¹⁵로서는 치환 알킬기이거나, 또는 PEO쇄(폴리에틸렌글리콜), PPO쇄(폴리프로필렌글리콜)쇄, 암모늄염, 중합성 기로부터 선택되는 부분 구조를 갖는 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 2~8의 알킬기, 또는 알킬쇄 상에 (메타)아크릴산기를 갖는 치환 알킬기이다.

[0072] 본 발명에서 사용되는 (A) 특정 착색제의 구체예를 이하에 나타낸다.

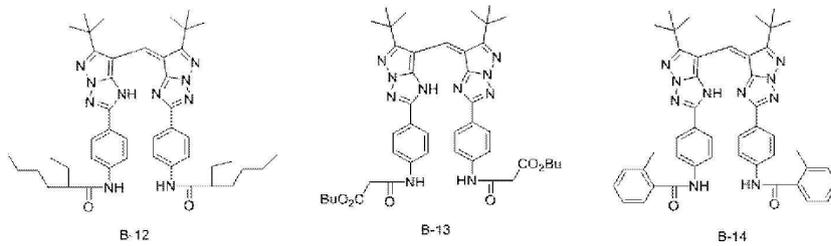
[0073] 일반식(I)으로 나타내어지는 착색제, 및 그 바람직한 형태인 일반식(IV)으로 나타내어지는 착색제의 예로서는 하기 예시 화합물(B-1)~(B-8)을 들 수 있고, 일반식(II)으로 나타내어지는 착색제, 또는 그 바람직한 형태인 일반식(V)으로 나타내어지는 착색제의 예로서는 (B-9)~(B-15)를 각각 들 수 있지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.



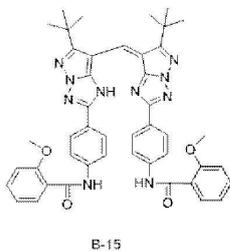
[0074]



[0075]



[0076]

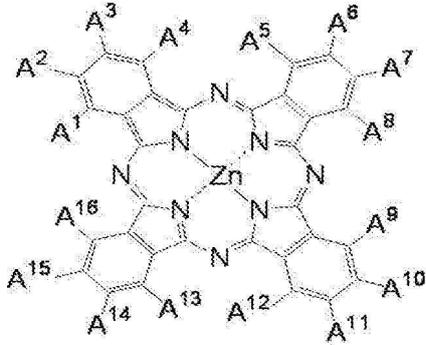


- [0077] 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 상기 (A) 특정 착색제는 1종만을 포함해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0078] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서의 (A) 특정 착색제의 함유량은 목적에 따라서 적당하게 선택되지만, 컬러필터의 착색 화소를 형성할 목적으로 사용할 경우 착색 경화성 조성물의 전 고형분에 대하여 0.5질량%~70질량%인 것이 바람직하고, 10질량%~40질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] <성분(B) : 상기 (A) 특정 착색제와는 다른 색상을 갖는 착색제>
- [0080] 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 상기 (A) 특정 착색제에 더해 (A) 특정 착색제와는 구조가 다르고, 다른 색상을 갖는 착색제[이하, 적당히 (B) 다른 착색제라고 칭한다]를 함유한다. (B) 다른 착색제로서는 가시광 파장 영역에 흡수를 갖는 공지의 염료, 염료 유도체, 안료 및 안료 분산물로부터 선택하면 좋다.
- [0081] 또한, (A) 특정 착색제는 최대 흡수 피크 파장(λ_{max})을 420nm~480nm에 갖기 때문에 (B) 다른 착색제로서는 가시광의 파장 영역인 380nm 이상 800nm 이하에 있어서의 최대 흡수 피크 파장이 420nm 미만이거나, 480nm를 초과하는 착색제, 즉 (A) 특정 착색제와는 색상이 다른 착색제를 가리킨다.
- [0082] 본 명세서에 있어서는, 착색제의 최대 흡수 피크 파장은 측정 대상이 되는 착색제를 포함하는 염료 용액 또는 안료 분산액을 측정 가능한 농도(예를 들면 흡광도 0.8~1.0이 되는 농도)가 되도록 용제를 이용하여 조정하고, CARY5/UV-가시분광광도계(시판품 : 베리안제)를 이용하여 측정된 값을 채용하고 있다.
- [0083] (B) 다른 착색제로서 사용되는 상기 (A) 착색제와는 색상 및 구조가 다른 염료 화합물로서는 착색 화상의 색상에 영향을 주지 않는 것이라면 어떤 구조라도 되고, 예를 들면 안트라퀴논계(예를 들면 일본 특허공개 2001-10881호 공보에 기재된 안트라퀴논 화합물), 프탈로시아닌계(예를 들면 미국 특허 2008/0076044A1에 기재된 프탈로시아닌 화합물), 크산텐계[예를 들면 씨 아이 애시드 레드 289(C. I. Acid Red 289)], 트리아릴메탄계(예를 들면 씨 아이 애시드 블루 7(C. I. Acid Blue 7), 씨 아이 애시드 블루 83(C. I. Acid Blue 83), 씨 아이 애시드 블루 90(C. I. Acid Blue 90), 씨 아이 솔벤트 블루 38(C. I. Solvent Blue 38), 씨 아이 애시드 바이올렛 17(C. I. Acid Violet 17), 씨 아이 애시드 바이올렛 49(C. I. Acid Violet 49), 씨 아이 애시드 그린 3(C. I. Acid Green 3), 메틴 염료 등을 들 수 있다.
- [0084] (B) 다른 착색제로서 사용되는 상기 (A) 착색제와는 색상이 다른 안료 화합물로서는, 예를 들면 페릴렌, 페리논, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논, 안트라퀴논, 안트안트론, 벤즈이마다졸론, 디스아조 축합, 디스아조, 아조, 인단트론, 프탈로시아닌, 트리아릴카르보늄, 디옥사진, 아미노안트라퀴논, 디케토피롤로피롤, 인디고, 티오인디고, 이소인돌린, 이소인돌리논, 피란트론 또는 이소비올란트론 등을 들 수 있다. 더욱 상세하게는, 예를 들면 피그먼트 레드 190, 피그먼트 레드 224, 피그먼트 바이올렛 29 등의 페릴렌 화합물 안료, 피그먼트 오렌지 43, 또는 피그먼트 레드 194 등의 페리논 화합물 안료, 피그먼트 바이올렛 19, 피그먼트 바이올렛 42, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 192, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 207, 또는 피그먼트 레드 209의 퀴나크리돈 화합물 안료, 피그먼트 레드 206, 피그먼트 오렌지 48, 또는 피그먼트 오렌지 49 등의 퀴나크리돈퀴논 화합물 안료, 피그먼트 옐로 147 등의 안트라퀴논 화합물 안료, 피그먼트 레드 168 등의 안트안트론화합물 안료, 피그먼트 브라운 25, 피그먼트 바이올렛 32, 피그먼트 오렌지 36, 피그먼트 옐로 120, 피그먼트 옐로 180, 피그먼트 옐로 181, 피그먼트 오렌지 62, 또는 피그먼트 레드 185 등의 벤즈이마다졸론 화합물 안료, 피그먼트 옐로 93, 피그먼트 옐로 94, 피그먼트 옐로 95, 피그먼트 옐로 128, 피그먼트 옐로 166, 피그먼트 오렌지 34, 피그먼트 오렌지 13, 피그먼트 오렌지 31, 피그먼트 레드 144, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 220, 피그먼트 레드 221, 피그먼트 레드 242, 피그먼트 레드 248, 피그먼트 레드 262, 또는 피그먼트 브라운 23 등의 디스아조 축합 화합물 안료,
- [0085] 피그먼트 옐로 13, 피그먼트 옐로 83, 또는 피그먼트 옐로 188 등의 디스아조 화합물 안료, 피그먼트 레드 187, 피그먼트 레드 170, 피그먼트 옐로 74, 피그먼트 옐로 150, 피그먼트 레드 48, 피그먼트 레드 53, 피그먼트 오렌지 64, 또는 피그먼트 레드 247 등의 아조 화합물 안료, 피그먼트 블루 60 등의 인단트론 화합물 안료, 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36, 피그먼트 그린 37, 피그먼트 그린 58, 피그먼트 블루 16, 피그먼트 블루 75, 또는 피그먼트 블루 15 등의 프탈로시아닌 화합물 안료, 피그먼트 블루 56, 또는 피그먼트 블루 61 등의 트리아릴카르보늄화합물 안료, 피그먼트 바이올렛 23, 또는 피그먼트 바이올렛 37 등의 디옥사진 화합물 안료, 피그먼트 레드 177 등의 아미노안트라퀴논 화합물 안료, 피그먼트 레드 254, 피그먼트 레드 255, 피그먼트 레드 264, 피그먼트 레드 272, 피그먼트 오렌지 71, 또는 피그먼트 오렌지 73 등의 디케토피롤로피롤 화합물 안료, 피그먼트 레드 88 등의 티오인디고 화합물 안료, 피그먼트 옐로 139, 피그먼트 오렌지 66 등의 이소인돌린 화합물 안료, 피그먼트 옐로 109, 또는 피그먼트 오렌지 61 등의 이소인돌리논 화합물 안료, 피그먼트 오렌지 40, 또는

피그먼트 레드 216 등의 피란트롬 화합물 안료, 또는 피그먼트 바이올렛 31 등의 이소비올란트론 화합물 안료를 들 수 있다.

[0086] 상기 황색의 색상, 즉 최대 흡수 피크 파장(λ_{max})을 420nm~480nm에 갖는 (A) 특정 착색제와 조합해서 사용되는 (B) 다른 착색제로서는 컬러필터 용도에 알맞다는 관점으로부터는 380nm 이상 800nm 이하의 파장 영역에 있어서 500nm 이상 800nm 이하의 파장 영역에 최대 흡수 피크 파장을 갖는 것이 바람직하고, 550nm 이상 700nm 이하의 파장 영역에 최대 흡수 피크 파장을 갖는 것이 보다 바람직하며, 녹색의 색상, 즉 600nm 이상 700nm 이하의 파장 영역에 최대 흡수 피크 파장을 갖는 것이 가장 바람직하다. 상기 파장 영역에 최대 흡수 피크 파장을 갖는 착색제로서는 구체적으로는 예를 들면 피그먼트 그린 36이나 피그먼트 그린 58 등을 들 수 있다.

[0087] 또한, 바람직한 안료의 구조에 착안하면 (B) 다른 착색제로서는 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 아연프탈로시아닌 화합물을 바람직하게 들 수 있다.



일반식(III)

[0088]

[0089] 상기 일반식(III) 중 $A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6, A^7, A^8, A^9, A^{10}, A^{11}, A^{12}, A^{13}, A^{14}, A^{15}$, 및 A^{16} 은 각각 독립적으로 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 티오알콕시기를 나타낸다.

[0090] 상기 일반식(III) 중 $A^1 \sim A^{16}$ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 수소원자, 염소원자, 또는 브롬원자를 나타내고, 이것들의 적어도 8개는 브롬원자인 것이 바람직하다.

[0091] 상기 아연프탈로시아닌 화합물에 있어서, $A^1 \sim A^{16}$ 중 8개 이상이 브롬원자인 것에 의해 노란색을 띤 명도가 높은 녹색을 나타내고, 컬러필터의 녹색 화소부의 형성에 사용하는데 최적이다. 본 발명의 (B) 다른 착색제로서는 브롬원자를 10개 이상 갖는 아연프탈로시아닌 화합물이 가장 적합하다.

[0092] 아연프탈로시아닌 화합물의 평균 조성은 매스스펙트로스코피에 근거하는 질량 분석과, 플라스크 연소 이온 크로마토그래프에 의한 할로젠 함유량 분석으로부터 용이하게 구해진다.

[0093] 아연프탈로시아닌 화합물은, 예를 들면 클로르솔폰산법, 할로젠화 프탈로니트릴법, 용융법 등과 같은 공지의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 보다 구체적인 제조 방법에 대해서는 일본 특허공개 2008-19383호 공보, 일본 특허공개 2007-320986호 공보, 일본 특허공개 2004-70342호 공보 등에 상세하게 기재되어 있다.

[0094] 또한, C. I. Pigment Green 58로서 공지의 안료도 본 발명에 있어서의 브롬화 프탈로시아닌 안료에 포함되는 안료이다.

[0095] 컬러필터용 착색 경화성 조성물에 사용되는 아연프탈로시아닌 화합물로서는 평균 1차 입자지름이 10nm~40nm의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위의 평균 1차 입자지름의 아연프탈로시아닌 화합물과 상기 (A) 특정 착색제를 사용함으로써 분산성 안정성이나 착색력이 뛰어나고, 또한 휘도가 높고, 콘트라스트가 높은 컬러필터용 착색 경화성 조성물을 얻을 수 있다.

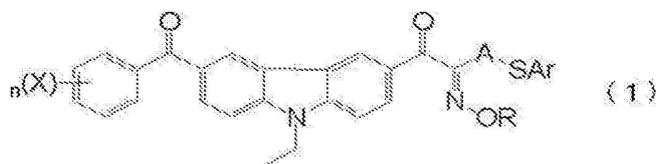
[0096] 또한, 본 발명에 있어서의 평균 1차 입자지름이란 투과형 전자현미경으로 시야 내의 입자를 촬영하고, 2차원 화상 상의 응집체를 구성하는 아연프탈로시아닌계 안료의 1차입자의 100개당 그 긴 쪽의 지름(장경)과 짧은 쪽의 지름(단경)의 평균값을 각각 구하고, 그것을 평균한 값이다.

[0097] 평균 1차 입자지름이 10nm~40nm의 범위인 아연프탈로시아닌계 안료를 얻을 때에는 어느 방법으로 미립자화된 것이라도 좋지만, 용이하게 결정 성장을 억제할 수 있고, 또한 평균 1차 입자지름이 비교적 작은 안료 입자가

언어지는 점에서 솔벤트 솔트 밀링 처리를 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 평균 1차 입자지름이 10nm~40nm의 범위인 브롬화 아연프탈로시아닌 안료는 시판품으로서도 입수 가능하고, DIC(주)로부터 구입하는 것도 가능하다.

- [0098] 상기 (B) 다른 착색제로서 안료를 사용할 경우에는 안료 분산물을 미리 조제해서 사용하는 것이 바람직하다. 안료 분산물은, 예를 들면 일본 특허공개 평 9-197118호 공보나 일본 특허공개 2000-239544 공보의 기재를 따라서 조정할 수 있다.
- [0099] 상기 (B) 다른 착색제로서의 염료 또는 안료를 사용할 경우의 함유량은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 사용하면 되고, 본 발명의 착색 경화성 조성물의 전 고형분에 대하여 0.5질량%~70질량%인 것이 바람직하다. (B) 다른 착색제를 사용할 경우 (A) 특정 착색제 100질량부에 대하여 (B) 다른 착색제는 20질량부~500질량부의 비율로 사용된다.
- [0100] <성분(C) : 중합성 화합물>
- [0101] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 적어도 1종의 중합성 화합물을 함유한다. 중합성 화합물로서는, 예를 들면 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 부가 중합성 화합물을 들 수 있다.
- [0102] 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 중합성 화합물로서는 공지의 성분으로부터 선택해서 사용할 수 있고, 구체적으로는 일본 특허공개 2006-23696호 공보의 단락번호 [0010]~[0020]에 기재된 성분이나, 일본 특허공개 2006-64921호 공보의 단락번호 [0027]~[0053]에 기재된 성분을 들 수 있다.
- [0103] (C) 중합성 화합물에 대해서 그 구조나, 단독 사용인지 병용인지, 첨가량 등의 사용 방법의 상세한 것은 착색 경화성 조성물의 최종적인 성능 설계에 맞춰서 임의로 설정할 수 있다. 예를 들면, 감도의 관점에서는 1분자당 불포화기 함량이 많은 구조가 바람직하고, 많은 경우에는 2관능 이상이 바람직하다. 또한, 착색 경화막의 강도를 높이는 관점에서는 3관능 이상인 것이 좋고, 또한 다른 관능수·다른 중합성 기(예를 들면 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 스티렌계 화합물, 비닐에테르계 화합물)의 것을 병용함으로써 감도와 강도의 양쪽을 조절하는 방법도 유효하다. 또한, 착색 경화성 조성물에 함유되는 다른 성분[예를 들면, 광중합 개시제, 착색제(안료), 바인더 폴리머 등]과의 상용성, 분산성에 대하여도 중합성 화합물의 선택·사용법은 중요한 요인이고, 예를 들면 저순도 화합물의 사용이나 2종 이상의 병용에 의해 상용성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 또한, 기관 등의 경질 표면과의 밀착성을 향상시키는 관점에서 특정 구조를 선택할 수도 있다.
- [0104] 중합성 화합물로서는 이소시아네이트와 수산기의 부가 반응을 이용하여 제조되는 우레탄 부가 중합성 화합물도 적합하고, 일본 특허공개 소 51-37193호 공보, 일본 특허공고 평 2-32293호 공보, 일본 특허공고 평 2-16765호 공보에 기재되어 있는 우레탄아크릴레이트류나, 일본 특허공고 소 58-49860호 공보, 일본 특허공고 소 56-17654호 공보, 일본 특허공고 소 62-39417호 공보, 일본 특허공고 소 62-39418호 공보에 기재된 에틸렌옥사이드 골격을 갖는 우레탄 화합물류도 적합하다.
- [0105] 그 밖의 예로서는, 일본 특허공개 소 48-64183호 공보, 일본 특허공고 소 49-43191호 공보, 일본 특허공고 소 52-30490호 공보의 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 들 수 있다. 또한 일본 집착 협회지 vol.20, No.7, 300~308페이지(1984년)에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.
- [0106] 구체예로서는, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리((메타)아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트 EO 변성체, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 EO 변성체 등이, 및 시판품으로서는 NK에스테르 A-TMMT, NK에스테르 A-TMM-3, NK올리고 UA-32P, NK올리고 UA-7200[이상, 신나카무라카가쿠코교(주)제], 아로닉스 M-305, 아로닉스 M-306, 아로닉스 M-309, 아로닉스 M-450, 아로닉스 M-402, TO-1382[이상, 토아고세이(주)제], #802[오사카유키카가쿠코교(주)제], 카야라드 D-330, 카야라드 D-320, 카야라드 D-310, 카야라드 DPHA[이상, 니폰카야쿠(주)제] 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0107] 또한, 중합성 화합물은 2종 이상을 병용해도 되고, 예를 들면 경화 노광 감도, 및 현상성 조정의 관점으로부터 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트와, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트 EO 변성체, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 EO 변성체 등의 EO 변성체를 조합시켜서 사용하는 것이 바람직하다. 이들 조합에 의해 패터닝 적성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0108] 착색 경화성 조성물에 포함되는 중합성 화합물은 1종만이어도 되고, 기술한 바와 같이 목적에 따라서 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0109] 착색 경화성 조성물의 전 고형분 중에 있어서의 (C) 중합성 화합물의 함유량, (C) 중합성 화합물을 2종 이상 함유할 경우에는 복수종의 (C) 중합성 화합물의 총 함유량으로서는 특별히 한정은 없고 적당하게 선택되지만, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발현된다는 관점으로부터 10질량%~80질량%가 바람직하고, 15질량%~75질량%가 보다 바람직하며, 20질량%~60질량%가 특히 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 필요에 따라서 광중합 개시제, 착색 화합물, 유기 용제, 가교제, 계면활성제, 충전제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 증감제나 광안정제 등의 각종 첨가제를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0111] <성분(D) : 광중합 개시제>
- [0112] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 적어도 1종의 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제는 상기 (C) 중합성 화합물을 중합시킬 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 특성, 개시종의 발생 효율, 흡수 파장, 입수성, 비용 등을 고려해서 선택하는 것이 바람직하다.
- [0113] 광중합 개시제는 노광광에 의해 감광되어 중합성 화합물의 중합을 개시, 촉진하는 화합물이다. 그 중에서도, 파장 300nm 이상의 활성 광선에 감응하여 중합성 화합물의 중합을 개시, 촉진하는 화합물이 바람직하다. 또한, 파장 300nm 이상의 활성 광선에 직접 감응하지 않는 광중합 개시제에 대해서도 증감제와 조합시키킴으로써 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0114] 광중합 개시제로서는, 예를 들면 할로메틸옥사디아졸 화합물 및 할로메틸-s-트리아진 화합물로부터 선택되는 적어도 1개의 활성 할로겐 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물, 로핀 2량체, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 시클로펜타디엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 옥심계 화합물 등을 들 수 있다. 광중합 개시제의 구체예에 대해서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0070]~ [0077]에 기재된 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 유기 할로겐화 화합물, 헥사아릴비미다졸 화합물, 옥심계 화합물 등이 바람직하고, 중합 반응이 신속한 점 등으로부터 옥심계 화합물이 바람직하다.
- [0115] 상기 옥심계 화합물(이하, 「옥심계 광중합 개시제」라고도 한다)로서는 특별하게 한정은 없고, 예를 들면 일본 특허공개 2000-80068호 공보, W002/100903A 1, 일본 특허공개 2001-233842호 공보 등에 기재된 옥심계 화합물을 들 수 있다.
- [0116] 구체적인 예로서는 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-펜탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헥산디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헵탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(메틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(에틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(부틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-메틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-프로필-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-부틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 2-(벤조일옥시이미노)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1-옥타논, 2-(아세톡시이미노)-4-(4-클로로페닐티오)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-부탄온 등을 들 수 있다. 단, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 또한, 본 발명에 있어서는 감도, 경시 안정성, 후가열시의 착색의 관점으로부터 옥심계 화합물로서 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 및 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물로부터 선택되는 화합물이 보다 바람직하다.



- [0118]
- [0119] [일반식(1) 중 R 및 X는 각각 1가의 치환기를 나타내고, A는 2가의 유기기를 나타내고, Ar은 아릴기를 나타낸다. n은 0~5의 정수이다]

[0120] 일반식(1)에 있어서의 R로서는 고감도화의 점으로부터 아실기가 바람직하고, 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기, 톨루일기가 바람직하다.

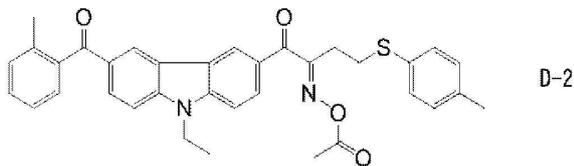
[0121] A로서는 감도를 높이고, 가열 시간 경과에 의한 착색을 억제하는 점으로부터 무치환의 알킬렌기, 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기, tert-부틸기, 도데실기)로 치환된 알킬렌기, 알케닐기(예를 들면 비닐기, 알릴기)로 치환된 알킬렌기, 아릴기(예를 들면 페닐기, p-톨릴기, 크실릴기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 스티릴기)로 치환된 알킬렌기가 바람직하다.

[0122] Ar로서는 감도를 높이고, 가열 시간 경과에 의한 착색을 억제하는 점으로부터 치환 또는 무치환의 페닐기가 바람직하다. 치환 페닐기의 경우, 그 치환기로서는 예를 들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등의 할로젠원자가 바람직하다.

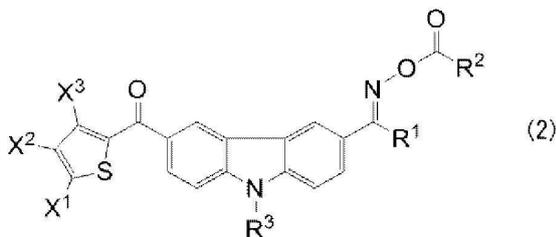
[0123] X로서는 용제 용해성과 장파장 영역의 흡수 효율 향상의 점으로부터 치환기를 가져도 좋은 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 알키닐기, 치환기를 가져도 좋은 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 아릴옥시기, 치환기를 가져도 좋은 알킬티옥시기, 치환기를 가져도 좋은 아릴티옥시기, 치환기를 가져도 좋은 아미노기가 바람직하다.

[0124] 또한, 일반식(1)에 있어서의 n은 0~2의 정수가 바람직하다.

[0125] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물로서는 보다 구체적으로는 하기 (D-2)로 나타내어지는 구조의 화합물이 바람직하다.



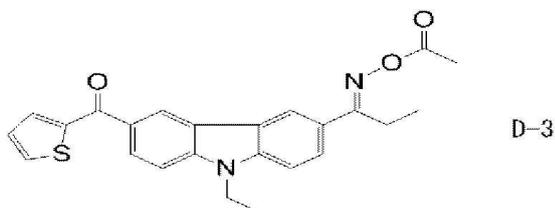
[0126]



[0127]

[0128] [상기 일반식(2) 중 X¹, X², 및 X³은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 알킬기를 나타내고, R¹은 -R, -OR, -COR, -SR, -CONRR', 또는 -CN을 나타내고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 -R, -OR, -COR, -SR, 또는 -NRR'을 나타낸다. R 및 R'은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 복소환기를 나타내고, 이들 기는 할로젠원자 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상으로 치환되어 있어도 되고, 상기 알킬기, 및 아랄킬기에 있어서의 알킬쇄를 구성하는 탄소원자의 1 이상이 불포화 결합, 에테르 결합, 또는 에스테르 결합으로 치환되어 있어도 되고, R 및 R'은 서로 결합해서 환을 형성하고 있어도 된다]

[0129] 일반식(2)으로 나타내어지는 화합물로서는 보다 구체적으로는 하기 (D-3)으로 나타내어지는 구조의 화합물이 바람직하다.



[0130]

[0131] 유기 할로젠화 화합물의 예로서는, 구체적으로는 와카바야시 등, 「Bull Chem. Soc. Japan」 42, 2924(1969), 미국 특허 제 3,905,815호 명세서, 일본 특허공개 소 46-4605호 공보, 일본 특허공개 소 48-36281호 공보, 일본 특허공개 소 55-32070호 공보, 일본 특허공개 소 60-239736호 공보, 일본 특허공개 소 61-169835호 공보, 일본

특허공개 소 61-169837호 공보, 일본 특허공개 소 62-58241호 공보, 일본 특허공개 소 62-212401호 공보, 일본 특허공개 소 63-70243호 공보, 일본 특허공개 소 63-298339호 공보, M. P. Hutt “Journal of Heterocyclic Chemistry” 1(No3), (1970) 등에 기재된 화합물을 들 수 있고, 특히 트리할로메틸기가 치환된 옥사졸 화합물, s-트리아진 화합물을 들 수 있다.

[0132] 헥사아릴비이미다졸 화합물의 예로서는, 예를 들면 일본 특허공고 평 6-29285호 공보, 미국 특허 제 3,479,185호, 동 제 4,311,783호, 동 제 4,622,286호 등의 각 명세서에 기재된 여러 가지 화합물, 구체적으로는 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(m-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o,o'-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-니트로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 등을 들 수 있다.

[0133] 또한, 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락번호 0079에 기재된 공지의 광중합 개시제를 사용해도 좋다.

[0134] 이들 중에서도 (D) 광중합 개시제로서는 상기 옥심 화합물을 적합하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 상기 (D-2) 및 (D-3)으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

[0135] 광중합 개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 함유할 수 있다.

[0136] 광중합 개시제의 착색 경화성 조성물의 전 고형분 중에 있어서의 함유량(2종 이상의 광중합 개시제를 사용할 경우에는 그것들의 총 함유량)은 본 발명의 효과를 보다 현저하게 얻는다는 관점에서부터 0.5질량%~30질량%인 것이 바람직하고, 3질량%~20질량%가 더욱 바람직하고, 4질량%~19질량%가 보다 바람직하며, 5질량%~18질량%가 특히 바람직하다.

[0137] <성분(E) : 기타 성분>

[0138] 이하, 본 발명의 착색 경화성 조성물에 포함되는 바람직한 병용 성분인 (D) 광중합 개시제 이외의 다른 첨가제에 대하여 설명한다.

[0139] (E-1 : 증감제)

[0140] 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 증감제를 함유해도 좋다. 본 발명에 사용하는 전형적인 증감제로서는 크리벨로[J.V.Crivello, Adv. in Polymer Sci, 62, 1(1984)]에 개시하고 있는 것을 들 수 있고, 구체적으로는 피렌, 페틸렌, 아크리딘, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 벤조플라빈, N-비닐카르바졸, 9,10-디부톡시안트라센, 안트라퀴논, 벤조페논, 쿠마린, 케토쿠마린, 페난트렌, 캄페리논, 페노티아진 유도체 등을 들 수 있다. 증감제는 광중합 개시제에 대하여 50질량%~200질량%의 비율로 첨가하는 것이 바람직하다. 증감제는 공존하는 광중합 개시제의 감도를 향상시키지만, 또한 기술한 바와 같이 적절한 증감제를 병용함으로써 노광 파장에 직접 감응하지 않는 광중합 개시제도 본 발명의 착색 경화성 조성물에 적용할 수 있게 된다는 이점도 갖는다.

[0141] (E-2 : 연쇄 이동제)

[0142] 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 연쇄 이동제를 사용해도 된다.

[0143] 본 발명에 사용하는 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 N,N-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르 등의 N,N-디알킬아미노벤조산 알킬에스테르, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, N-페닐메르캅토벤조이미다졸, 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등의 복소환을 갖는 메르캅토 화합물, 및 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트), 1,4-비스(3-메르캅토부틸옥시)부탄 등의 지방족 다관능 메르캅토 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 지방족 다관능 메르캅토 화합물이 바람직하다.

[0144] 연쇄 이동제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0145] 연쇄 이동제의 첨가량은 본 발명의 착색 경화성 조성물의 전 고형분에 대하여 0.01~15질량%의 범위인 것이 감도 불균일을 저감한다는 관점에서부터 바람직하고, 0.1~10질량%가 보다 바람직하며, 0.5~5질량%가 특히 바람직하다.

[0146] (E-3 : 중합 금지제)

[0147] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 중합 금지제를 함유해도 좋다.

- [0148] 중합 금지제란 광이나 열에 의해 착색 경화성 조성물 중에 발생한 라디칼 등의 중합 개시중에 대하여 수소 공여(또는, 수소 수여), 에너지 공여(또는, 에너지 수여), 전자 공여(또는, 전자 수여) 등을 실시하고, 중합 개시종을 실패시켜, 중합이 의도하지 않고 개시되는 것을 억제하는 역할을 하는 물질이다. 일본 특허공개 2007-334322호 공보의 단락 0154~0173에 기재된 중합 금지제 등을 사용할 수 있다.
- [0149] 이것들 중에서도 중합 금지제로서는 p-메톡시페놀을 바람직하게 들 수 있다.
- [0150] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서의 중합 금지제의 함유량은 중합성 화합물의 전 질량에 대하여 0.0001~5질량%가 바람직하고, 0.001~5질량%가 보다 바람직하며, 0.001~1질량%가 특히 바람직하다.
- [0151] (E-4 : 유기 용제)
- [0152] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 적어도 1종의 유기 용제를 함유할 수 있다.
- [0153] 유기 용제는 병존하는 각 성분의 용해성이나 착색 경화성 조성물로 했을 때의 도포성을 만족할 수 있는 것이면 기본적으로는 특별히 제한은 없고, 특히 바인더 등 고형분의 용해성, 도포성, 안전성을 고려해서 선택하는 것이 바람직하다.
- [0154] 유기 용제로서는 에스테르류로서, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 이소부틸, 포름산 아밀, 아세트산 이소아밀, 아세트산 이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 옥시아세트산 알킬에스테르류[예 : 옥시아세트산 메틸, 옥시아세트산 에틸, 옥시아세트산 부틸(구체적으로는, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등을 들 수 있다)], 3-옥시프로피온산 알킬에스테르류[예 : 3-옥시프로피온산 메틸, 3-옥시프로피온산 에틸 등(구체적으로는, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등을 들 수 있다)], 2-옥시프로피온산 알킬에스테르류[예 : 2-옥시프로피온산 메틸, 2-옥시프로피온산 에틸, 2-옥시프로피온산 프로필 등(구체적으로는, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸 등을 들 수 있다)], 2-옥시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산 에틸(구체적으로는, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등을 들 수 있다), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등을 들 수 있다.
- [0155] 또한, 에테르류로서는 예를 들면 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0156] 케톤류로서는, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등을 들 수 있다.
- [0157] 방향족 탄화수소류로서는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0158] 이들 유기 용제는 상술한 각 성분의 용해성, 및 알칼리 가용성 폴리머를 포함할 경우는 그 용해성, 도포면 형상의 개량 등의 관점으로부터 2종 이상을 혼합하는 것도 바람직하다. 이 경우, 특히 바람직하게는 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵타논, 시클로헥사논, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 및 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로부터 선택되는 2종 이상으로 구성되는 혼합 용액이다.
- [0159] 유기 용제의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 조성물 중의 전 고형분 농도가 5질량%~80질량%가 되는 양이 바람직하고, 5질량%~60질량%가 되는 양이 보다 바람직하며, 10질량%~60질량%가 되는 양이 특히 바람직하다.
- [0160] (E-5 : 가교제)
- [0161] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 보충적으로 가교제를 사용하여 착색 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 착색 경화막의 경도를 보다 높일 수도 있다.
- [0162] 가교제로서는 가교 반응에 의해 막경화를 행할 수 있는 것이면 특별히 한정은 없고, 예를 들면 (a) 에폭시

수지, (b) 메티롤기, 알콕시메틸기, 및 아실옥시메틸기로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기로 치환된 멜라민 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물 또는 우레아 화합물, (c) 메티롤기, 알콕시메틸기, 및 아실옥시메틸기로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기로 치환된 페놀 화합물, 나프톨 화합물 또는 히드록시안트라센 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 다관능 에폭시 수지가 바람직하다.

[0163] 가교제의 구체에 등의 상세에 대해서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락번호 0134~0147의 기재를 참조할 수 있다.

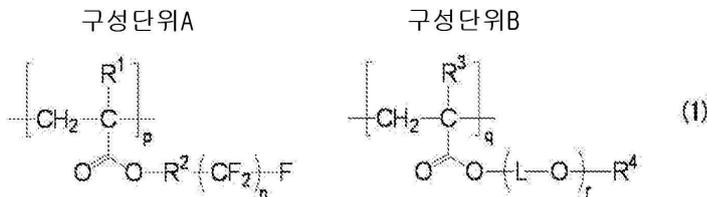
[0164] (E-6 : 계면활성제)

[0165] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 계면활성제를 포함하고 있어도 된다.

[0166] 계면활성제로서는, 음이온계, 양이온계, 비이온계, 또는 양성 중 어느 것이나 사용할 수 있지만, 바람직한 계면활성제는 비이온계 계면활성제이다.

[0167] 비이온계 계면활성제의 예로서는 폴리옥시에틸렌 고급 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 고급 알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌글리콜의 고급 지방산 디에스테르류, 실리콘계, 불소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 계면활성제로서 또한 이하의 상품명으로 시판되는 계면활성제, 예를 들면 KP[신에츠카가쿠교(주)제], 폴리플로우[교에이샤카가쿠(주)제], 예프톱(JEMCO사제), 메가팩[DIC(주)제], 플루오라드[스미토모스리엠(주)제], 아사히가드, 서프론[아사히가라스(주)제], PolyFox(OMNOVA사제) 등의 각 시리즈를 들 수 있다.

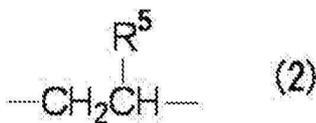
[0168] 또한, 계면활성제로서 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 반복단위A 및 반복단위B를 포함하고, 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량(Mw)이 1,000 이상 10,000 이하인 공중합체를 바람직한 예로서 들 수 있다.



[0169]

[0170] [식(1) 중 R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄 알킬렌기를 나타내고, R⁴는 수소원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, L은 탄소수 3 이상 6 이하의 알킬렌기를 나타내고, p 및 q는 중합비를 나타내는 질량 기준 백분율이며, p는 10질량% 이상 80질량% 이하의 수치를 나타내고, q는 20질량% 이상 90질량% 이하의 수치를 나타내고, r은 1 이상 18 이하의 정수를 나타내고, n은 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다]

[0171] 상기 식 (1)에 있어서의 L은 하기 식(2)으로 나타내어지는 분기 알킬렌기인 것이 바람직하다.



[0172]

[0173] [식(2) 중 R⁵는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, 상용성과 피도포면에 대한 습윤성의 점에서 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 2 이상 3 이하의 알킬기가 보다 바람직하다]

[0174] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 계면활성제로서의 공중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 1,500 이상 5,000 이하가 보다 바람직하다.

[0175] 이들 계면활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0176] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (I) 계면활성제의 첨가량은 (A)특정 수지 100질량부에 대하여 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량부~10질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.01질량부~1질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0177] (E-7 : 밀착 개량제)

- [0178] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 밀착 개량제를 함유해도 좋다.
- [0179] 밀착 개량제는 기재가 되는 무기물, 예를 들면 유리, 규소, 산화규소, 질화규소 등의 규소 화합물, 금, 구리, 알루미늄 등과 경화막의 밀착성을 향상시키는 화합물이다. 구체적으로는, 실란커플링제, 티올계 화합물 등을 들 수 있다. 밀착 개량제로서의 실란커플링제는 계면의 개질을 목적으로 하는 것이고, 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0180] 실란커플링제로서는 일본 특허공개 2009-98616호 공보의 단락 0048에 기재된 실란커플링제가 바람직하고, 그 중에서도 γ -글리시드옥시프로필트리알콕시실란이나 γ -메타크릴옥시프로필트리알콕시실란이 보다 바람직하다. 이것들은 1종 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0181] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서의 밀착 개량제의 함유량은 착색 경화성 조성물의 전 고형분량에 대하여 0.1질량%~20질량%가 바람직하고, 0.2질량%~5질량%가 보다 바람직하다.
- [0182] (E-8 : 바인더 폴리머)
- [0183] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서는 막성 향상 등의 관점으로부터 바인더 폴리머를 더 사용하는 것이 바람직하다.
- [0184] 바인더 폴리머로서는 선상 유기 고분자 중합체를 함유시키는 것이 바람직하다. 이러한 「선상 유기 고분자 중합체」로서는 어떤 화합물을 사용해도 상관없지만, 바람직하게는 물 현상 또는 약알칼리수 현상을 가능하게 하는 물 또는 약알칼리수 가용성 또는 팽윤성인 선상 유기 고분자 중합체가 선택된다. 선상 유기 고분자 중합체는 조성물의 피막 형성제로서뿐만 아니라, 물, 약알칼리수 또는 유기 용제 현상제로서의 용도에 따라 선택 사용된다. 예를 들면, 물 가용성 유기 고분자 중합체를 사용하면 물 현상이 가능하게 된다. 이러한 선상 유기 고분자 중합체로서는 측쇄에 카르복실산기를 갖는 부가 중합체, 예를 들면 일본 특허공개 소 59-44615호, 일본 특허공고 소 54-34327호, 일본 특허공고 소 58-12577호, 일본 특허공고 소 54-25957호, 일본 특허공개 소 54-92723호, 일본 특허공개 소 59-53836호, 일본 특허공개 소 59-71048호 각 공보에 기재되어 있는 것, 즉 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체 등이 있다. 또한 마찬가지로 측쇄에 카르복실산기를 갖는 산성 셀룰로오스 유도체가 있다. 이 외에 수산기를 갖는 부가 중합체에 환상 산무수물을 부가시킨 것 등이 유용하다.
- [0185] 특히 이것들 중에서 [벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/필요에 따라서기타 부가 중합성 비닐 모노머] 공중합체 및 [알릴(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/필요에 따라서 기타 부가 중합성 비닐 모노머] 공중합체는 막강도, 감도, 현상성의 밸런스가 뛰어나 적합하다.
- [0186] 또한, 이 이외에 수용성 선상 유기 고분자로서 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌옥사이드 등도 유용하다. 또한 경화 피막의 강도를 높이기 위해서 알코올 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다. 이들 선상 유기 고분자 중합체는 전 조성물 중에 임의의 양을 혼화시킬 수 있다. 형성되는 화상 강도 등의 점으로부터는 바람직하게는 30~85질량%이다. 또한, 중합성 화합물과 선상 유기 고분자 중합체는 질량비로 1/9~7/3의 범위로 하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시형태에 있어서 바인더 폴리머는 실질적으로 물이 불필요하고 알칼리에 가용인 것이 사용된다. 그렇게 함으로써 현상액으로서 환경상 바람직하지 않은 유기 용제를 사용하지 않거나 또는 매우 적은 사용량으로 제한할 수 있다. 이러한 사용법에 있어서는 바인더 폴리머의 산가(폴리머 1g당 산 함량을 화학당량수로 나타낸 것)와 분자량은 화상 강도와 현상성의 관점으로부터 적당하게 선택된다. 바람직한 산가는 3~200mgKOH/g이고, 바람직한 분자량은 질량평균 분자량으로 3000~10만의 범위이며, 보다 바람직하게는 산가가 50~150mgKOH/g, 분자량이 1만~5만의 범위이다.
- [0187] (E-9 : 현상 촉진제)
- [0188] 비노광 영역의 알칼리 용해성을 촉진하고, 착색 경화성 조성물의 현상성이 더욱 향상되는 것을 도모할 경우에는 현상 촉진제를 첨가할 수도 있다. 현상 촉진제는 바람직하게는 분자량 1000 이하의 저분자량 유기 카르복실산 화합물, 분자량 1000 이하의 저분자량 페놀 화합물이다.
- [0189] 구체적으로는, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프로산, 디에틸아세트산, 에난트산, 카프릴산 등의 지방족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바신산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시트라콘산 등의 지방족 디카르복실산; 트리카르발릴산, 아코니트산, 캄포론산 등의 지방족 트리카르복실산; 벤조산, 톨루일산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족 모노카르복실산; 프탈산, 이

소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메스산, 멜로판산, 피로멜리트산 등의 방향족 폴리카르복실산; 페닐 아세트산, 히드로아트로프산, 히드로신남산, 만델산, 페닐숙신산, 아트로프산, 신남산, 신남산 메틸, 신남산 벤질, 신나밀리텐아세트산, 쿠마르산, 움벨산 등을 들 수 있다.

[0190] (E-10 : 기타 첨가물)

[0191] 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 필요에 따라서 기타 각종 첨가물, 예를 들면 충전제, 상기 이외의 고분자 화합물, 자외선 흡수제, 산화방지제, 응집 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가물로서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0155]~[0156]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0192] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0078]에 기재된 광안정제, 동 공보의 단락 [0081]에 기재된 열중합 방지제를 함유할 수 있다.

[0193] <착색 경화성 조성물의 조제>

[0194] 본 발명의 착색 경화성 조성물의 조제 형태에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 (A) 특정 착색제, (B) 기타 착색제, (C) 중합성 화합물, 및 원하는 바에 따라 병용되는 (D) 광중합 개시제나 각종 첨가제를 혼합해서 조제된다.

[0195] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물의 조제 시에는 이물의 제거나 결합의 저감 등의 목적으로 각 성분을 혼합한 후, 필터에 의해 여과하는 것이 바람직하다. 필터는 종래 여과 용도 등에 사용되고 있는 것이 특별히 한정되지 않고 사용된다. 구체적으로는, 예를 들면 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 등의 불소 수지, 나일론-6, 나일론-6,6 등의 폴리아미드계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀 수지(고밀도, 초고분자량을 포함한다) 등으로부터 선택되는 수지 소재를 이용하여 형성된 필터를 들 수 있다. 이들 필터 소재 중에서도 나일론-6, 나일론-6,6 등의 폴리아미드계 수지, 폴리프로필렌(고밀도 폴리프로필렌을 포함한다)이 바람직하다.

[0196] 필터의 구멍 지름은 0.01 μ m~7.0 μ m 정도가 적합하고, 바람직하게는 0.01 μ m~2.5 μ m 정도, 더욱 바람직하게는 0.01 μ m~2.0 μ m 정도이다. 필터의 구멍 지름을 상기 범위로 함으로써 후공정에 있어서 균일한 착색 경화성 조성물의 조제를 저해하는 미세한 이물이 확실하게 제거되어, 균일하고 평활한 착색 경화성 조성물층의 형성이 가능한 착색 경화성 조성물이 된다.

[0197] 필터를 사용할 때, 다른 필터를 조합시켜도 좋다. 그때, 제 1 필터를 사용한 필터링은 1회뿐이어도 좋고, 2회 이상 행해도 좋다. 또한, 상술한 범위 내에서 다른 구멍 지름의 필터를 조합시키고, 제 1 필터를 복수의 필터로 이루어지는 것으로 하여 제 1 회째의 필터링으로 해도 된다. 여기에서 말하는 구멍 지름은 필터 제조사의 공칭값을 참조할 수 있다. 시판의 필터로서는, 예를 들면 니폰폴 가부시키가이샤, 어드벤처토요 가부시키가이샤, 니혼인테그리스 가부시키가이샤(구니혼마이크로리스 가부시키가이샤) 또는 가부시키가이샤 키즈마이크로필터 등이 제공하는 각종 필터 중에서 선택할 수 있다.

[0198] 제 2 필터는 상술한 제 1 필터와 마찬가지로의 재료 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.

[0199] 또한, 예를 들면 제 1 필터에 의한 필터링은 안료 분산물에만 대하여 행하고, 상기 안료 분산물에 다른 성분을 혼합해서 착색 경화성 조성물로 한 후에 제 2 필터링을 행해도 된다.

[0200] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 고체 활상 소자용 컬러필터, 액정 표시 장치용 컬러필터, 인쇄용 잉크, 잉크젯 용 잉크 등의 각종 용도에 적용할 수 있다.

[0201] <착색 경화막>

[0202] 본 발명의 착색 경화성 조성물을 경화시켜서 얻어진 착색 경화막은 색순도가 높고, 박층으로 높은 흡광계수가 얻어지고, 견뢰성(특히 내열성 및 내광성)이 양호하다. 또한, 백라이트로서 백색 LED를 사용한 경우에도 본 발명의 착색 경화막에 의하면 양호한 색상의 착색 화소를 형성할 수 있기 때문에 백색 LED를 구비하는 액정 표시 장치에 적용하는 컬러필터의 착색 화소 형성에 사용함으로써 그 효과가 현저하고, 특히 액정 표시 장치용 컬러필터에 있어서의 착색 화소의 형성에 적합하다.

[0203] 임의의 기판 또는 기재 상에 착색 경화막을 형성할 때에는 착색 경화성 조성물을 도포하거나, 또는 기판 등을 착색 경화성 조성물에 침지시킴으로써 우선 착색 경화성 조성물층을 형성하고, 상기 착색 경화성 조성물층을 경화시키면 좋다. 또한, 패턴 형상의 착색 경화막을 형성할 경우, 기판 상에 잉크젯 기록 방법에 의해 원하는 영역에만 착색 경화성 조성물을 적용해도 좋고, 날염이나 오프셋 등의 공지의 인쇄법을 적용해서 원하는 영역에만 착색 경화성 조성물층을 형성해도 좋지만, 고정밀한 패턴을 형성할 수 있다는 관점으로부터는 후술하는 기판 상

에 착색 경화성 조성물층을 형성하고, 패턴 형상으로 노광한 후, 현상해서 착색 경화성 조성물층의 미노광부를 제거하는 방법이 바람직하다.

- [0204] <컬러필터의 제조 방법>
- [0205] 본 발명의 컬러필터의 제조 방법은 기술한 본 발명의 착색 경화성 조성물을 기판 상에 부여해서 착색 경화성 조성물층(착색층)을 형성하는 공정[이하, 공정(i)이라고 칭한다]과, 상기 착색 경화성 조성물층(착색층)을 패턴 형상으로 노광한 후, 미경화부를 현상액으로 현상 제거해서 패턴 형상의 착색 경화막을 형성하는 공정[이하, 공정(ii)라고도 칭한다]을 갖는다.
- [0206] 즉, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 유리 등의 기판 상에 직접 또는 다른 층을 개재해서, 예를 들면 회전 도포, 슬릿 도포, 유연 도포, 롤 도포, 잉크젯 도포 등의 방법에 의해 부여해서 착색층을 형성하고, 형성된 착색층에 소정의 마스크 패턴을 통해서 노광하는 등의 방법에 의해 노광하고[공정(i)], 노광 후에 미경화부를 현상액으로 현상 제거함으로써 착색 경화막이 형성된다[공정(ii)]. 패턴 노광은 마스크 패턴을 통해서 노광하는 것 이외에, 주사 노광에 의해 행하여져도 좋다.
- [0207] 얻어진 패턴 형상의 착색 경화막은 예를 들면 컬러필터의 화소로서 유용하다.
- [0208] <컬러필터 및 그 제조 방법>
- [0209] 본 발명의 컬러필터는, 기판 상에 상기 본 발명의 착색 경화성 조성물에 의해 형성된 착색 경화막을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0210] 즉, 이하에 기재된 컬러필터의 제조 방법에 의해 각 색(예를 들면 3색 또는 4색)의 패턴 형상의 착색 경화막(예를 들면 착색 화소)을 형성함으로써 가장 적합하게 컬러필터를 제작할 수 있다.
- [0211] 이것에 의해, 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치, 고체 촬상 소자 등에 사용되는 컬러필터를 프로세스상의 곤란성이 적고, 고품질이며 또한 저비용으로 제작할 수 있다.
- [0212] 본 발명의 컬러필터의 제조 방법에서는 상기 공정(ii)에서 형성된 패턴 형상의 착색 영역에 대하여 자외선을 조사하는 공정[이하, 공정(iii)이라고도 칭한다] 및/또는 자외선이 조사된 착색 영역에 대하여 가열 처리를 행하는 공정[이하, 공정(iv)라고도 칭한다]에서 선택되는 적어도 1개의 공정을 더 갖는 형태가 바람직하다.
- [0213] 이하, 본 발명의 컬러필터의 제조 방법에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.
- [0214] -공정(i)-
- [0215] 본 발명의 컬러필터의 제조 방법에서는, 우선 지지체 상에 직접 또는 다른 층을 개재해서 기술한 본 발명의 착색 경화성 조성물을 원하는 방법에 의해 부여하여 착색 경화성 조성물로 이루어지는 도포막(착색 경화성 조성물층)을 형성하고, 그 후에 필요에 따라서 예비 경화(프리베이킹)를 행하여 상기 착색 경화성 조성물층을 건조시킨다.
- [0216] 지지체로서는, 예를 들면 액정 표시 장치 등에 사용되는 무알칼리 유리, 소다 유리, 파이렉스(등록상표) 유리, 석영 유리, 및 이것들에 투명 도전막을 부착시킨 것이나, 고체 촬상 소자 등에 사용되는 광전변환 소자 기판, 예를 들면 규소 기판이나, 플라스틱 기판 등을 들 수 있다. 또한, 이들 지지체 상에는 각 화소를 격리하는 블랙 매트릭스가 형성되어 있거나, 밀착 축진 등을 위하여 투명 수지층이 형성되거나 하여 있어도 된다. 또한, 지지체 상에는 필요에 따라 상부 층과의 밀착 개량, 물질의 확산 방지, 또는 표면의 평탄화를 위하여 밀칠층을 형성해도 된다.
- [0217] 또한, 플라스틱 기판은 그 표면에 가스 배리어층 및 내용제성 층으로부터 선택되는 적어도 1개의 층을 더 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0218] 이 외에, 지지체로서 박막 트랜지스터(TFT) 방식 컬러 액정 표시 장치의 박막 트랜지스터(TFT)가 배치된 구동용 기판(이하, 「TFT 방식 액정 구동용 기판」이라고 한다)을 사용하고, 이 구동용 기판 상에도 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용하여 이루어지는 착색 패턴을 형성하여 컬러필터를 제작할 수 있다.
- [0219] TFT 방식 액정 구동용 기판에 있어서의 기판으로서, 예를 들면 유리, 규소, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이들 기판에는 원하는 바에 따라 실란커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 도금, 스퍼터링, 기상반응법, 진공증착 등의 적절한 전처리를 실시해 둘 수도 있다. 예를 들면, TFT 방식 액정 구동용 기판의 표면에 질화규소막 등의 패시베이션막을 형성한

기관을 사용할 수 있다.

- [0220] 본 발명의 착색 경화성 조성물을 지지체 상에 부여하는 방법으로서는 회전 도포, 슬릿 도포, 유연 도포, 롤 도포, 바 도포, 잉크젯 등의 도포 방법을 들 수 있다.
- [0221] 공정(i)에 있어서, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 지지체 상에 부여하는 방법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 슬릿 앤드 스핀법, 스핀리스 도포법 등의 슬릿 노즐을 사용하는 방법(이하, 슬릿 노즐 도포법이라고 한다)이 바람직하다.
- [0222] 슬릿 노즐 도포법에 있어서, 슬릿 앤드 스핀 도포법과 스핀리스 도포법은 도포 기관의 크기에 따라 조건은 다르지만, 예를 들면 스핀리스 도포법에 의해 제 5 세대의 유리 기관(1100mm×1250mm)에 착색 경화성 조성물을 도포할 경우, 슬릿 노즐로부터의 착색 경화성 조성물의 토출량은 통상 500마이크로리터/초~2000마이크로리터/초, 바람직하게는 800마이크로리터/초~1500마이크로리터/초이며, 또한 도포 속도는 통상 50mm/초~300mm/초, 바람직하게는 100mm/초~200mm/초이다.
- [0223] 또한, 공정(i)에서 사용되는 착색 경화성 조성물의 고형분 농도(착색 경화성 조성물 도포액에 있어서의 고형분 농도)로서는 통상 10질량%~20질량%, 바람직하게는 13질량%~18질량%이다.
- [0224] 공정(i)에 있어서, 통상은 착색 경화성 조성물층의 형성 후에 프리베이킹 처리를 실시한다. 필요에 따라서는 프리베이킹 전에 진공 처리를 실시할 수도 있다. 진공 건조의 조건은 진공도가 통상 13.33Pa(0.1torr)~133.32Pa(1.0torr), 바람직하게는 26.66Pa(0.2torr)~66.66Pa(0.5torr) 정도이다.
- [0225] 또한, 프리베이킹 처리는 핫플레이트, 오븐 등을 이용하여 50℃~140℃의 온도 범위에서, 바람직하게는 70℃~110℃ 정도의 온도 범위에서, 10초~300초의 조건으로 행할 수 있다. 또한, 프리베이킹 처리에는 가열 처리에 고주파 처리 등을 더 병용해도 좋다. 또한, 착색 경화성 조성물층의 건조를 행할 경우 프리베이킹 처리 대신에 고주파 처리를 단독으로 행하는 것도 가능하다.
- [0226] 또한, 착색 경화성 조성물에 의해 형성되는 착색 경화성 조성물층의 두께는 목적에 따라서 적당하게 선택된다. 액정 표시 장치용 컬러필터에 있어서는 0.2 μ m~5.0 μ m의 범위가 바람직하고, 1.0 μ m~4.0 μ m의 범위가 더욱 바람직하며, 1.5 μ m~3.5 μ m의 범위가 가장 바람직하다. 또한, 고체 촬상 소자용 컬러필터에 있어서는 0.2 μ m~5.0 μ m의 범위가 바람직하고, 0.3 μ m~2.5 μ m의 범위가 더욱 바람직하며, 0.3 μ m~1.5 μ m의 범위가 가장 바람직하다.
- [0227] 또한, 착색 경화성 조성물층의 두께는 프리베이킹 후의 막두께이다.
- [0228] -공정(ii)-
- [0229] 계속해서, 지지체 상에 상술한 바와 같이 해서 형성된 착색 경화성 조성물로부터 이루어지는 도포막(착색 경화성 조성물층)에 대하여 패턴 노광이 행하여진다. 패턴 노광은, 예를 들면 포토마스크를 개재한 노광으로서 행하여진다.
- [0230] 노광에 적용할 수 있는 광 또는 방사선으로서의 g선, h선, i선, j선, KrF광, ArF광이 바람직하고, 특히 i선이 바람직하다. 조사광에 i선을 사용할 경우, 100mJ/cm²~10000mJ/cm²의 노광량으로 조사하는 것이 바람직하다.
- [0231] 또한, 그 밖의 노광 광선으로서의 초고압, 고압, 중압, 저압의 각 수은등, 케미컬 램프, 카본아크등, 크세논등, 메탈할라이드등, 가시 및 자외의 각종 레이저 광원, 형광등, 텅스텐등, 태양광 등도 사용할 수 있다.
- [0232] ~레이저광원을 사용한 노광 공정~
- [0233] 레이저광원을 사용한 노광 방식에서는 광원으로서 자외광 레이저를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0234] 조사광은 파장이 300nm~380nm 범위인 파장 범위의 자외광 레이저가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300nm~360nm 범위의 파장인 자외광 레이저가 레지스트의 감광 파장에 합치하고 있다는 점에서 바람직하다.
- [0235] 구체적으로는, 특히 출력이 크고, 비교적 저렴한 고체 레이저의 Nd:YAG 레이저의 제 3 고조파(355nm)나, 엑시머 레이저의 XeCl(308nm), XeF(353nm)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0236] 피노광물(패턴)의 노광량으로서의 1mJ/cm²~100mJ/cm²의 범위이고, 1mJ/cm²~50mJ/cm²의 범위가 보다 바람직하다. 노광량이 이 범위이면 패턴 형성의 생산성의 점에서 바람직하다.
- [0237] 본 발명에 사용 가능한 노광 장치로서는 특별히 제한은 없지만 시판되고 있는 것으로서는 LE5565A(히타치하이테크놀러지즈사제), Callisto(브이테크놀로지 가부시키가이샤제)나 EGIS(브이테크놀로지 가부시키가이샤제)나

DF2200G(다이니프론스프린가부시킴가이샤제) 등이 사용 가능하다. 또한 상기 이외의 장치도 적합하게 사용된다.

- [0238] 본 발명의 제조 방법을 액정 표시 장치용 컬러필터의 제조에 적용할 때에는 프록시미티 노광기, 미러프로젝션 노광기에 의해 주로 h선, i선을 사용한 노광이 바람직하게 사용된다. 또한, 고체 촬상 소자용 컬러필터를 제조할 때에는 스텝퍼 노광기로 주로 i선을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, TFT 방식 액정 구동용 기판을 이용하여 컬러필터를 제조할 때에는 사용되는 포토마스크는 화소(착색 패턴)를 형성하기 위한 패턴 이외에, 스루홀 또는 그자형의 오픈부를 형성하기 위한 패턴이 형성되어 있는 것이 사용된다.
- [0239] 또한, 발광다이오드(LED) 및 레이저 다이오드(LD)를 활성 방사선원으로 사용하는 것이 가능하다. 특히, 자외선원을 요할 경우 자외 LED 및 자외 LD를 사용할 수 있다. 예를 들면, 니치아카가쿠(주)는 주방출 스펙트럼이 365nm와 420nm 사이의 파장을 갖는 자색 LED를 시판하고 있다. 한층더 짧은 파장이 필요로 될 경우 미국 특허번호 제 6,084,250호 명세서는 300nm와 370nm 사이에 중심을 갖는 활성 방사선을 방출할 수 있는 LED를 개시하고 있다. 또한, 다른 자외 LED도 입수 가능하고, 상이한 자외선 대역의 방사를 조사할 수 있다. 본 발명에서 특히 바람직한 활성 방사선원은 UV-LED이고, 특히 바람직하게는 340~370nm에 피크 파장을 갖는 UV-LED이다.
- [0240] 자외광 레이저는 평행도가 양호하므로 노광시에 마스크를 사용하지 않더라도 패턴 형상으로 노광을 할 수 있다. 그러나, 마스크를 이용하여 패턴을 노광했을 경우 패턴의 직선성이 더욱 높아지게 되므로 보다 바람직하다.
- [0241] 상기와 같이 해서 노광된 착색 경화성 조성물층은 가열할 수 있다.
- [0242] 또한, 노광은 착색 경화성 조성물층 중의 색재의 산화 퇴색을 억제하기 위해서 챔버 내에 질소 가스를 흘리면서 행할 수 있다.
- [0243] 계속해서, 노광 후의 착색 경화성 조성물층에 대하여 현상액으로 현상이 행하여진다. 이것에 의해, 네거티브형 또는 포지티브형의 착색 패턴(레지스트 패턴)을 형성할 수 있다. 현상에서는 노광 후의 미경화부를 현상액에 용출시켜, 경화부만을 기판 상에 잔존시킨다.
- [0244] 현상액은 미경화부에 있어서의 착색 경화성 조성물의 도포막(착색 경화성 조성물층)을 용해하는 한편, 경화부를 용해하지 않는 것이라면 어느 것이나 사용할 수 있다. 예를 들면, 여러 가지 유기 용제의 조합이나 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.
- [0245] 현상에 사용되는 유기 용제로서는 본 발명의 착색 경화성 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 기술한 용제를 들 수 있다.
- [0246] 상기 알칼리성 수용액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록사이드, 테트라에틸암모늄히드록사이드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 알칼리성 화합물을 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%로 되도록 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다.
- [0247] 현상액이 알칼리성 수용액일 경우, 알칼리 농도는 바람직하게는 pH11~13, 더욱 바람직하게는 pH11.5~12.5로 되도록 조정하는 것이 좋다.
- [0248] 알칼리성 수용액에는, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다.
- [0249] 현상 온도로서는 통상은 20℃~30℃의 온도 범위의 현상액을 이용하여 행하여지는 것이 바람직하고, 현상 시간으로서는 20초~90초인 것이 바람직하다.
- [0250] 현상은 딥 방식, 샤워 방식, 스프레이 방식 등의 어느 방법으로 현상액을 적용해도 좋고, 이것에 스윙 방식, 스펀 방식, 초음파 방식 등 현상액욕에 있어서 어느 하나의 응력을 부여하는 방법을 조합해도 좋다. 현상액에 접촉하기 전에 피현상면을 미리 물 등으로 적셔 두고, 현상 얼룩을 막는 방법을 취할 수도 있다. 또한, 노광 후의 착색 경화성 조성물층을 구비하는 기판을 경사지게 해서 현상 처리할 수도 있다.
- [0251] 또한, 고체 촬상 소자용 컬러필터를 제조할 경우에는 현상욕 내를 교반하면서 현상 처리하는 패들 현상을 사용해도 된다.
- [0252] 현상 처리 후에는 잉여의 현상액을 세정 제거하는 린스 처리를 경유하고, 건조를 실시한 후, 경화를 완전한 것으로 하기 위해서 가열 처리(포스트베이킹)가 실시된다.
- [0253] 린스 처리는 통상은 순수로 행하지만, 액을 절약하기 위하여 최종 세정에서 순수를 사용하고, 세정 초기는 사용

완료한 순수를 사용하거나, 또한 기판을 경사지게 해서 세정하거나, 초음파 조사를 병용하거나 하는 방법을 사용해도 된다.

- [0254] 린스 처리 후, 탈수, 건조를 한 후에는 통상 이하에 상술하는 바와 같이 약 150℃~250℃의 가열 처리가 행하여진다. 이 가열 처리[포스트베이킹 : 공정(iv)]는 현상 후의 도포막을 상기 조건이 되도록 핫플레이트나 컨벡션 오븐(열풍 순환식 건조기), 고주파 가열기 등의 가열 수단을 이용하여 연속식 또는 배치식으로 행할 수 있다.
- [0255] 이상의 각 공정을 원하는 색상수에 맞춰서 각 색마다 순차적으로 반복해 행함으로써 복수색이 착색된 경화막(착색 패턴)이 형성되어서 이루어지는 컬러필터를 제작할 수 있다.
- [0256] -공정(iii)-
- [0257] 본 발명의 컬러필터의 제조 방법에서는 특히 착색 경화성 조성물을 이용하여 형성된 패턴 형상의 착색 영역(착색 화소)에 대하여 자외선 조사에 의한 후노광을 행할 수도 있다.
- [0258] -공정(iv)-
- [0259] 상기와 같은 자외선 조사에 의한 후노광이 행하여진 패턴 형상의 착색 영역에 대하여 가열 처리를 더 행하는 것이 바람직하다. 형성된 착색 영역을 가열 처리(소위 포스트베이킹 처리)함으로써 착색 영역을 더 경화시킬 수 있다. 이 가열 처리는, 예를 들면 핫플레이트, 각종 히터, 오븐 등에 의해 행할 수 있다.
- [0260] 가열 처리시의 온도로서는 100℃~300℃인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150℃~250℃이다. 또한, 가열 시간은 10분~120분 정도가 바람직하다.
- [0261] 이렇게 하여 얻어진 패턴 형상의 착색 영역(착색 경화막)은 컬러필터에 있어서의 화소를 구성한다. 복수 색상의 화소를 갖는 컬러필터의 제작에 있어서는 상기 공정(i), 공정(ii), 및 필요에 따라서 공정(iii)이나 공정(iv)를 원하는 색수에 맞춰서 반복하면 좋다.
- [0262] 또한, 단색의 착색 경화성 조성물층의 형성, 노광, 현상이 종료할 때마다(1색마다) 상기 공정(iii) 및 공정(iv)로부터 선택되는 적어도 1개의 공정을 행해도 좋고, 원하는 색수의 모든 착색 경화성 조성물층의 형성, 노광, 현상이 종료한 후에 일괄하여 상기 공정(iii) 및 공정(iv)로부터 선택되는 적어도 1개의 공정을 행해도 좋다.
- [0263] 본 발명의 컬러필터의 제조 방법에 의해 얻어진 착색 경화막, 또는 본 발명의 착색 경화성 조성물에 의해 형성된 착색 경화막을 구비하는 컬러필터(본 발명의 컬러필터)는 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용하고 있기 때문에 화상 표시했을 때의 채색이 선명하여 콘트라스트가 높고, 견뢰성(특히 내열성 및 내광성)이 우수하다. 또한, 후술하는 바와 같이 공지의 CCFL뿐만 아니라 백색 LED를 백라이트로서 사용했을 경우에 있어서도 양호한 색상을 재현할 수 있다는 뛰어난 효과를 얻는다.
- [0264] 본 발명의 컬러필터는 액정 표시 장치나 고체 촬상 소자에 사용하는 것이 가능하고, 특히 액정 표시 장치의 용도에 적합하다. 액정 표시 장치에 사용했을 경우, 염료를 착색제로서 사용하고, 양호한 색상을 달성하면서, 분광 특성 및 콘트라스트가 우수한 화상의 표시가 가능해지고, 또한 백색 LED에 대한 적성이 뛰어난 것이 된다.
- [0265] 본 발명의 착색 경화성 조성물의 용도로서는 상기에 있어서 주로 컬러필터의 착색 패턴의 형성 용도를 중심으로 설명했지만, 컬러필터를 구성하는 착색 패턴(화소)을 격리하는 블랙 매트릭스의 형성에도 적용할 수 있다.
- [0266] 기판 상의 블랙 매트릭스는 카본블랙, 티타늄블랙 등의 흑색 안료의 차광 안료를 함유하는 착색 경화성 조성물을 사용하고, 도포, 노광, 및 현상의 각 공정을 경유하고, 그 후에 필요에 따라서 포스트베이킹함으로써 형성할 수 있다.
- [0267] 본 발명의 착색 경화성 조성물을 기판 상에 부여해서 착색층을 형성할 경우, 착색층의 건조 두께로서는 일반적으로 0.3 μ m~5.0 μ m이고, 바람직하게는 0.5 μ m~3.5 μ m이며, 가장 바람직하게는 1.0 μ m~2.5 μ m이다.
- [0268] <표시 장치(액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치)>
- [0269] 본 발명의 컬러필터는 특히 액정 표시 장치, 및 유기 EL 표시 장치 등으로 대표되는 표시 장치용 컬러필터로서 적합하다. 이러한 컬러필터를 구비한 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치는 고품위의 화상을 표시할 수 있다.
- [0270] 표시 장치의 정의나 각 표시 장치의 설명은, 예를 들면 「전자 디스플레이 디바이스[사사키 테루오저, (주)공업 조사회 1990년 발행]」, 「디스플레이 디바이스[이부키 수미야키저, 산업도서(주) 1989년 발행]」 등에 기재되어 있다. 또한, 액정 표시 장치에 대해서는, 예를 들면 「차세대 액정 디스플레이 기술[우치다 타츠오 편집, (주)공업 조사회 1994년 발행]」에 기재되어 있다. 본 발명을 적용할 수 있는 액정 표시 장치에 특별히 제한은

없고, 예를 들면 상기 「차세대 액정 디스플레이 기술」에 기재되어 있는 다양한 방식의 액정 표시 장치에 적용할 수 있다.

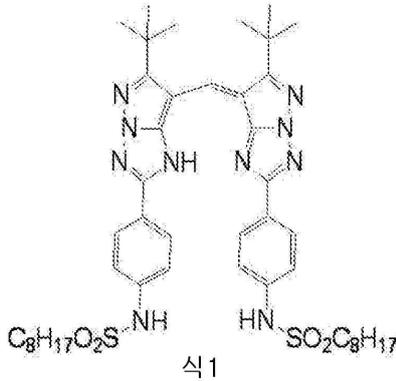
- [0271] 본 발명의 컬러필터는 그 중에서도 특히 컬러 TFT 방식의 액정 표시 장치에 사용했을 때에 그 효과가 현저하다. 컬러 TFT 방식의 액정 표시 장치에 대해서는, 예를 들면 「컬러 TFT 액정 디스플레이[코리츠출판(주) 1996년 발행]」에 기재되어 있다. 또한, 본 발명의 컬러필터는 IPS 등의 횡전계 구동 방식, MVA 등의 화소 분할 방식 등의 시야각이 확대된 액정 표시 장치나, STN, TN, VA, OCS, FFS, 및 R-OCB 등에도 적용할 수 있다.
- [0272] 또한, 본 발명의 컬러필터는 밝고 고선명한 COA(Color-filter On Array) 방식에도 제공하는 것이 가능하다. COA 방식의 액정 표시 장치에 있어서는 컬러필터층에 대한 요구 특성은 상술한 바와 같은 통상의 요구 특성에 추가해, 층간 절연막에 대한 요구 특성, 즉 저유전율 및 박리액 내성이 필요하다. 본 발명의 컬러필터는 자외광 레이어에 의한 노광 방법에 추가해, 본 발명이 규정하는 화소의 색상이나 막두께를 선택함으로써 노광광인 자외광 레이어의 투과성을 높이는 것이라고 생각된다. 이것에 의해, 착색 화소의 경화성이 향상되고, 흠집이나 벗겨짐, 주름이 없는 화소를 형성할 수 있으므로 TFT 기판 상에 직접 또는 간접적으로 형성한 착색층의 특히 박리액 내성이 향상되고, COA 방식의 액정 표시 장치에 유용하다. 저유전율의 요구 특성을 보다 향상시키기 위해서는 컬러필터층 상에 수지 피막을 더 형성해도 좋다.
- [0273] COA 방식에 의해 형성되는 착색층에는 착색층 상에 배치되는 ITO 전극과 착색층 하방의 구동용 기판의 단자를 도통시키기 위해서 1번의 길이가 1 μ m~15 μ m 정도인 직사각형의 스트루홀 또는 그자형의 오목부 등의 도통로를 형성할 필요가 있고, 도통로의 치수(즉 1번의 길이)를 5 μ m 이하로 하는 것이 특히 바람직하지만, 경화성이 양호한 착색층을 갖는 본 발명의 컬러필터를 사용함으로써 5 μ m 이하의 도통로를 용이하게 형성하는 것도 가능하다.
- [0274] 기술한 화상 표기 방식에 대해서는, 예를 들면 「EL, PDP, LCD 디스플레이-기술과 시장의 최신 동향-(토레이 리서치 센터 조사 연구 부문 2001년 발행)」의 43페이지 등에 기재되어 있다.
- [0275] 본 발명의 액정 표시 장치, 및 유기 EL 표시 장치는 본 발명의 컬러필터 이외에 전극 기판, 편광 필름, 위상차 필름, 백라이트, 스페이서, 시야각 보상 필름 등 여러 가지 부재로 구성된다. 본 발명의 컬러필터는 이들 공지의 부재로 구성되는 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치에 적용할 수 있다.
- [0276] 이들 부재에 대해서는, 예를 들면 「'94 액정 디스플레이 주변 재료·케미컬즈의 시장[시마 켄타로(주)CMC 1994년 발행]」, 「2003 액정 관련 시장의 현재의 상태와 장래 전망(하권)[오모테 료키치(주) 후지키메라소켄 2003년 발행]」에 기재되어 있다.
- [0277] 백라이트에 관해서는 SID meeting Digest 1380(2005)(A. Konno et. al)이나, 월간 디스플레이 2005년 12월호의 18~24페이지(시마 야스히로), 동 25~30페이지(야기 타카아키) 등에 기재되어 있다.
- [0278] 본 발명의 컬러필터를 액정 표시 장치에 사용하면 백라이트로서 냉음극관의 삼파장관이나 적, 녹, 청의 LED 광원(RGB-LED)과 조합했을 때에 높은 콘트라스트를 실현할 수 있다. 본 발명의 착색 경화성 조성물을 이용하여 얻어진 착색 화소를 갖는 컬러필터는 450nm 부근과 550nm 부근의 파장에 발광 스펙트럼을 갖는 LED 광원을 백라이트로 할 경우에 특히 바람직한 색상이 얻어지고, 높은 색재현성이 얻어진다.
- [0279] 특히 바람직한 백라이트로서는 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 LED 광원을 들 수 있다.
- [0280] 즉, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 이용하여 얻어진 착색 화소를 갖는 컬러필터와, 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 LED 백라이트를 구비하는 액정 표시 장치는 특히 양호한 화상을 제공할 수 있는 액정 표시 장치가 된다.
- [0281] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 이용하여 얻어진 착색 화소를 갖는 컬러필터와, 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 형광체를 구비하는 유기 EL 표시 장치는 휘도가 높고, 색재현성이 양호한 화상을 제공할 수 있는 표시 장치가 된다.
- [0282] 430nm~470nm의 범위 내에 발광 강도의 피크 파장을 갖는 LED 백라이트로서는 Y형광체 : YAG계 형광체, TAG계 형광체, α -사이알론 형광체, G형광체 : β -사이알론 형광체, 실리케이트계 형광체, BSS 형광체, BSON 형광체, R 형광체 : CASN 형광체, SCASN 형광체 등을 들 수 있고, 모두 본 발명의 표시 장치에 적용할 수 있다.
- [0283] 실시예
- [0284] [실시예 1~7, 비교예 1, 2]

[0285] -착색 경화성 조성물의 조제-

[0286] 이하에 나타내는 각 성분을 하기 표 1에 나타내는 양으로 배합하고, 실온(25℃)에서 10분간 혼합하고, 그 후에 10분간 정치하고, HDC II(니폰폴제)로 필터링해서 착색 경화성 조성물을 얻었다. 또한, 표 1에 기재된 수치는 각 성분의 함유량(질량%)을 나타내고, 「-」의 기재는 상기 성분을 함유하지 않는 것을 나타낸다.

[0287] (성분)

[0288] (A1) 하기 식 1로 나타내어지는 착색제[성분(A)]



[0289] 상기 식 1로 나타내어지는 착색제를 포함하는 용액을 흡광도 0.8~1.0로 되는 농도로 PGMEA를 이용하여 조정하고, CARY5/UV-가시분광 광도계(시판품 : 배리언제)를 이용하여 측정할 바, 최대 흡수 피크 파장은 450nm이었다.

[0291] (B1) C. I. 피그먼트 그린 58을 14.9부와 아크릴계 안료 분산제[메틸메타크릴레이트/메타크릴산(80/20)[질량비] 공중합체(중량평균 분자량 : 12,000)] 7.1부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 78.0부와 혼합하고, 비드밀을 이용하여 안료를 충분히 분산시켜서 얻어진 안료 분산액[성분(B)].

[0292] 상기에서 얻은 C. I. 피그먼트 그린 58의 안료 분산액을 또한 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMEA라고 기재)로 희석하여 흡광도 0.8~1.0이 되는 농도로 조정하고, CARY5/UV-가시분광 광도계(시판품 : 배리언제)를 이용하여 측정할 바, 최대 흡수 피크 파장은 661nm이었다.

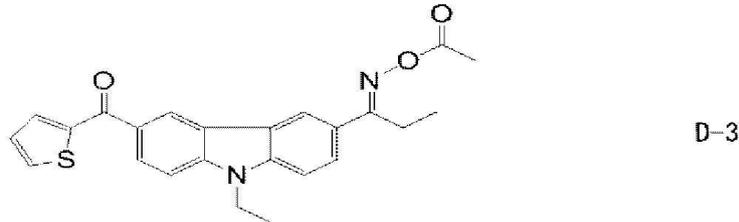
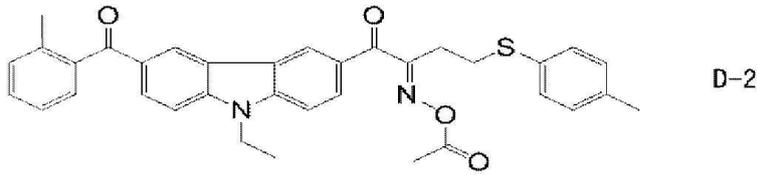
[0293] (B2) C. I. 피그먼트 옐로 150을 12.8부와 아크릴계 안료 분산제[메틸메타크릴레이트/메타크릴산(80/20)[질량비] 공중합체(중량평균 분자량 : 12,000)] 7.2부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 80.0부와 혼합하고, 비드밀을 이용하여 안료를 충분히 분산시켜서 얻어진 안료 분산액[성분(B)].

[0294] (C1) 광중합성 화합물 : 카야라드 DPHA{니폰카야쿠(주)제; [성분(C)]}

[0295] (D1) 광중합 개시제 : 2-(벤조일옥시이미노)-1-[4'-(페닐티오)페닐]-1-옥타논(BASF제; IRGACURE OXE 01)[성분(D)]

[0296] (D2) 광중합 개시제 : 하기 화합물

[0297] (D3) 광중합 개시제 : 하기 화합물



- [0298]
- [0299] (D4) 광중합 개시제 : IRGACURE 369(BASF제 : α 아실아미노계 화합물)
- [0300] (E1) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트[용제]
- [0301] (E2) 3-에톡시프로피온산 에틸[용제]
- [0302] (E3) 펜타에리스리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트)[다관능 메르캅토 화합물]
- [0303] (F1) 바인더 수지 : 알릴메타크릴레이트/메타크릴산[80:20(몰비)]
- [0304] (G1) 4-메톡시페놀
- [0305] (H1) 계면활성제 : 메가팩 F781-F(DIC제)

표 1

성분	실시에1	비교예1	실시에2	비교예2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	실시에7
A1	1.74	-	4.88	-	2.01	1.74	1.74	1.74	1.74
B1	31.01	31.95	22.76	23.98	23.43	31.01	31.01	31.01	31.01
B2	-	6.96	-	15.99	9.06	-	-	-	-
C1	4.18	4.41	3.35	4.34	3.95	4.18	4.18	4.18	3.67
D1	1.04	1.09	0.83	1.08	0.98	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	1.04	-	-	1.04
D3	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-
D4	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-
E1	34.61	28.61	41.05	27.99	33.67	34.61	34.61	34.61	34.61
E2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2
E3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51
F1	2.19	1.74	1.91	1.39	1.66	2.19	2.19	2.19	2.19
G1	0.0021	0.0022	0.0017	0.0022	0.002	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
H1	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100

- [0306]
- [0307] -착색 경화성 조성물의 평가-
- [0308] 1. 착색 경화막의 형성
- [0309] 유리[코닝사제; EAGLE-XG(상품명 : 두께 0.7mm)] 상에 상기에서 얻은 실시예 1의 착색 경화성 조성물을 스핀코팅법으로 도포한 후, 80℃, 2분간으로 휘발 성분을 휘발시켜서 도포막 1을 형성했다.
- [0310] 냉각 후, 이 도포막1에 i선[파장 365nm]을 조사해서 노광했다. i선의 광원에는 초고압 수은 램프를 사용하고, 평행광으로 하고나서 조사했다. 조사 광량은 50mJ/cm²로 했다. 이어서, 230℃에서 20분간의 포스트베이킹을 행하여 막두께 2μm의 착색 경화막 1을 얻었다. 또한, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예 4~실시예 7의 각 착색 경화성 조성물에 대해서도 마찬가지로 해서 도포막을 형성하고, 노광하여 착색 경화막 2~착색

경화막 9를 제작했다.

[0311] 즉, 실시예 2 및 실시예 3의 착색 경화성 조성물에 의해 착색 경화막 2 및 착색 경화막 3을, 비교예 1 및 비교예 2의 착색 경화성 조성물에 의해 착색 경화막 4 및 착색 경화막 5를, 실시예 4~실시예 7의 착색 경화성 조성물에 의해 착색 경화막 6~착색 경화막 9를 각각 제작했다.

[0312] 2. 색도의 평가

[0313] 상기에서 얻어진 착색 경화막 1~착색 경화막 9의 각각에 대해서 하기의 방법에 의해 평가했다.

[0314] 광원에 LED 백라이트(LS-XL2370KF, 삼성사제), 및 CCFL 백라이트[LC-32GH5 채용품, 샤프(주)제]를 사용하고, 올림푸스(주)제의 현미 분광 광도 측정 장치 OSP-SP200을 사용해서 측정하고, x, y를 목표로 조정했을 때의 명도를 Y값으로 평가했다. x=0.30, y=0.60이 HDTV 규격의 녹색의 색도이고, x, y가 이 수치일 때 Y가 높을수록 액정 디스플레이로서 양호한 성능을 나타낸다.

[0315] 3. 콘트라스트·휘도의 평가

[0316] 얻어진 착색 경화막을 2매의 편광 필름 사이에 끼우고, 2매의 편광 필름의 편광축이 평행한 경우, 및 수직인 경우의 휘도의 값을 색채 휘도계[탐콘(주)제, 모델 번호 : BM-5A]를 사용해서 측정하고, 2매의 편광 필름의 편광축이 평행한 경우의 휘도를 수직인 경우의 휘도로 나누고, 얻어진 값을 콘트라스트로서 구했다(표 2~표 4 중 CR로 기재). 콘트라스트(CR)의 란에 기재되는 수치가 높을수록 액정 디스플레이용 컬러필터로서 양호한 성능을 나타낸다.

[0317] 4. 내열성의 측정

[0318] 상기 콘트라스트의 측정에 사용한 샘플을 강제적으로 230℃의 오븐에서 1시간 가열 처리하고, 가열 전후의 색차를 측정하여 내열성의 지표로 했다. 또한, 색도는 현미 분광 광도계(올림푸스 광학사제; OSP 100 또는 200)에 의해 측정하고, F10 광원 시야 2도의 결과로서 계산하고, xyz 표색계의 xyY값으로 나타낸다. 또한, 색도의 차는 La*b* 표색계의 색차로 나타낸다. 이 색차가 작을수록 내열성이 높은 것을 의미한다.

[0319] 5. 패터닝 적성의 평가

[0320] 상기 착색 경화성 조성물을 선폭 20 μ m의 패터닝이 형성된 마스크를 통해서 상기와 마찬가지로의 조건으로 i선[파장 365nm]을 조사해서 노광했다. 그 후, 현상액[탄산나트륨/탄산수소나트륨의 수용액(농도 2.4%)]으로 현상하고, 수세한 후, 형성된 패터닝 형상의 착색 경화막을 광학 현미경에 의해 200배의 배율로 세션을 관찰하고, 설계값대로의 패터닝이 형성되어 있는지의 여부를 이하의 기준으로 평가했다. C 랭크는 컬러필터 레지스트로서 실용 성능상 문제가 되는 레벨이다.

[0321] AA : 선폭 19 μ m 이상.

[0322] A : 선폭 17 μ m 이상, 19 μ m 미만.

[0323] B : 선폭 15 μ m 이상, 17 μ m 미만.

[0324] C : 선폭 15 μ m 미만.

표 2

	착색제 농도	상대 광량 강도	LS-XL2370KF (SEC;LED)				LC-32GH5 (SC;CCFL)		패터닝 적정	내열성 ΔEab	
			x	y	Y	CR	x	y			Y
실시에 1	40%	1.2	0.3	0.6	61.3	23000	0.271	0.576	60.9	AA	2.1
비교예 1	36%	0.5	0.3	0.6	59.7	22500	0.272	0.578	59.3	A	2.3
실시에 2	52%	1.1	0.327	0.614	65.9	22000	0.3	0.6	64.7	AA	2.2
비교예 2	37%	0.5	0.327	0.612	62.7	23500	0.3	0.6	61.5	A	2.1
실시에 3	43%	1.1	0.327	0.613	94.1	23000	0.3	0.6	62.9	AA	2.2
실시에 4	40%	1.2	0.3	0.6	61.7	23000	0.271	0.576	60.9	AA	2.1
실시에 5	40%	1.1	0.3	0.6	61.6	23000	0.271	0.576	61	AA	2.1
실시에 6	40%	1.1	0.3	0.6	61.9	23000	0.271	0.576	61	B	2.1
실시에 7	40%	0.9	0.3	0.6	61.9	23500	0.271	0.576	61.1	AA	2.1

[0325]

[0326]

표 2에 분명하게 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~실시에 7의 착색 경화성 조성물에 의해 얻어진 착색 경화막 1~착색 경화막 3, 착색 경화막 6~착색 경화막 9는 모두 CCFL 백라이트와의 조합으로 HDTV 규격의 G색도가 되고, 그때의 휘도는 높고, 콘트라스트도 뛰어나며, 패터닝 적성도 양호하다. 그 중에서도, 실시예 1은 LED 백라이트와의 조합으로 HDTV 규격의 G색도가 되고, 특히 패터닝 적성도 뛰어나다. 이것은, 양호한 휘도와 색상을 달성하는데 필요한 착색제의 농도가 낮게 억제되기 때문이라고 추정된다.

[0327]

한편, 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제를 사용하지 않고, 공지의 황색 착색제(B2)를 사용한 비교예 1의 착색 경화성 조성물에 의해 얻어진 착색 경화막 4는 LED 백라이트와의 조합으로 HDTV 규격의 G색도가 되지만, 그때의 휘도는 낮다. 또한, 비교예 2의 착색 경화성 조성물에 의해 얻어진 착색 경화막 5는 CCFL 백라이트와의 조합으로 HDTV 규격의 G색도가 되지만, 그때의 휘도는 낮아 모두 컬러필터의 착색 화소로서의 성능은 불충분한 것을

알 수 있다.

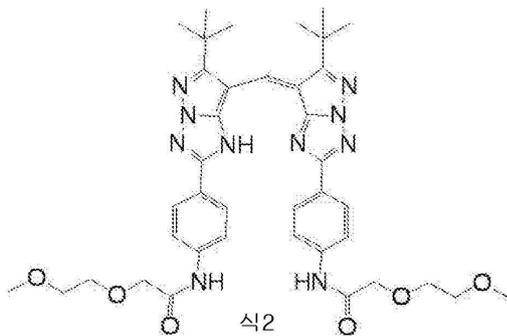
[0328] 또한, 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제에 (D) 광중합 개시제로서 옥심 화합물을 병용함으로써 패터닝 적성에 보다 뛰어난 것을 알 수 있다. 또한, 다관능 메르캅토 화합물을 병용함으로써 패터닝 적성이 보다 뛰어나고, 또한 콘트라스트나 휘도가 보다 향상되는 것을 알 수 있다.

[0329] 또한 전체적으로 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용하여 이루어지는 컬러필터는 내열성이 높고, ΔE_{ab} 값은 낮은 것을 알 수 있다.

[0330] [실시예 8~실시예 10]

[0331] 상기 실시예 1~실시예 3에 있어서 사용한 (A) 특정 착색제를 하기 식 2로 나타내는 화합물로 변경한 것 이외에는 각각 실시예 1~실시예 3과 마찬가지로 해서 실시예 8~실시예 10의 착색 경화성 조성물을 얻고, 마찬가지로 평가를 행했다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0332] 또한, 하기 식 2로 나타내는 화합물의 최대 피크 파장을 상기 식 1로 나타내는 화합물과 마찬가지로 해서 측정할 바, 460nm이었다.



[0333]

표 3

실시예	착색제 용도	상대 형광 강도	LS-XL2370KF (SEC:LED)				LC-32GH5 (SC:CCFL)			패터닝 적성	내열성 ΔFab
			x	y	Y	CR	x	y	Y		
실시예 8	39%	1.2	0.3	0.6	61.3	23000	0.271	0.576	60.8	A	2.7
실시예 9	50%	1.1	0.327	0.614	65.9	21500	0.3	0.6	64.8	B	2.8
실시예 10	41%	1.1	0.327	0.613	64	22500	0.3	0.6	62.9	A	2.7

[0334]

[0335]

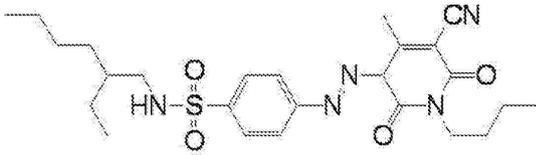
표 3에 분명하게 나타내는 바와 같이, 실시예 8~실시예 10의 착색 경화성 조성물을 사용한 착색 경화막은 모두 CCFL 백라이트와의 조합으로 HDTV 규격의 G색도가 되고, 그때의 휘도는 높고, 콘트라스트도 뛰어나며, 패터닝 적성도 실용상 문제가 없는 레벨이었다. 또한, 실시예 1~실시예 3과 실시예 8~실시예 10의 대비에 있어서, 용해성이 우수한 상기 식 1로 나타내어지는 (A) 특정 착색제를 사용했을 경우, 상기 식 2로 나타내어지는 (A) 특정 착색제를 사용했을 경우에 비하여 패터닝 적성 및 내열성이 보다 양호한 것을 알 수 있다.

[0336]

[비교예 4~비교예 8]

[0337]

상기 실시예 1~실시예 3, 비교예 1, 비교예 2에서 사용한 (A) 특정 착색제 또는 비교 착색제(B2) 대신에 하기 착색제(솔벤트 옐로 162 : SY-162)를 사용한 것 이외에는 각각 실시예 1~실시예 3, 비교예 1, 비교예 2와 마찬가지로 해서 착색 경화성 조성물을 얻고, 마찬가지로의 평가를 행했다. 결과를 하기 표 4에 나타낸다. 또한, 솔벤트 옐로 162의 최대 피크 파장을 상기 식 1로 나타내는 화합물과 마찬가지로 해서 측정한 바, 425nm이었다.



SY-162

[0338]

표 4

	착색제 농도	상대 형광 강도	LS-XL2370KF (SEC:LED)				LC-32GH5 (SC:CCFL)			패터닝 적정	내열성 ΔFab
			x	y	Y	CR	x	y	Y		
비교예 3	33%	1.0	0.3	0.6	60.4	23500	0.271	0.576	58.9	A	5.5
비교예 4	36%	0.5	0.3	0.6	59.7	22500	0.272	0.578	59.3	A	2.3
비교예 5	44%	0.8	0.327	0.614	63.6	22000	0.3	0.6	62.3	A	6.3
비교예 6	37%	0.5	0.327	0.612	62.7	23500	0.3	0.6	61.5	A	2.1
비교예 7	35%	0.9	0.327	0.613	62.4	22000	0.3	0.6	61.3	A	5.9

[0339]

[0340]

표 4에 분명하게 나타내는 바와 같이, 솔벤트 옐로 162를 황색 착색제로서 사용했을 경우에는 착색제의 특성에 기인하는 낮은 형광 강도, 높은 용해성, 색가가 높기 때문에 색재 농도를 낮게 억제하면서 고콘트라스트가 실현되어 패터닝 적정도 양호하지만, 흡수 곡선의 형상을 관찰하면 극대 흡수 파장 및 피크 높이는 거의 동일하여도, 흡수 곡선이 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제가 극대 흡수 중심에서 샤프한 흡수 곡선의 형상을 나타내는 것에 대해서, 극대 흡수로부터 먼 파장 영역에 있어서도 어느 정도의 흡수가 보이고, 흡수 곡선의 파장, 특히 양 단부의 흡수가 보다 커 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제와 대비하여 휘도(Y값)가 저하하는 특징을 갖는

다. 또한 내열성이 낮고, ΔE_{ab} 값은 커지는 경향을 갖는 것을 알 수 있다.

[0341] 내열성을 향상시킬 목적으로 솔벤트 옐로 162로 바꾸고, 안료인 피그먼트 옐로 150이나 피그먼트 옐로 138 등의 안료 분산체물을 착색제로서 사용했을 경우에는 휘도는 더욱 크게 저하하는 경향이 있다. 이들의 점에서, 본 발명에 의한 (A) 특정 착색제를 황색 착색제로서 사용한 컬러필터는 다른 황색 염료 또는 황색 안료를 착색제로서 사용한 경우에 비교하여 보다 고콘트라스트와 보다 높은 휘도가 실현되고, 또한 내열성도 양호하다는 매우 뛰어난 특성을 부여하는 것이 확인되었다.

[0342] 일본 출원 2011-101862의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 받아들여진다.

[0343] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조에 의해 받아들여지는 것이 구체적이고 또한 개별적으로 기재된 경우와 동등한 정도로 본 명세서 중에 참조에 의해 받아들여진다.