

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-22502
(P2011-22502A)

(43) 公開日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20	1 O 1 2 H 0 4 8
C09B 11/00 (2006.01)	C09B 11/00	G 4 H 0 5 6
C09B 11/28 (2006.01)	C09B 11/28	E
GO2B 5/22 (2006.01)	GO2B 5/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-169337 (P2009-169337)	(71) 出願人 000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年7月17日 (2009.7.17)	(71) 出願人 000180058 山陽色素株式会社 兵庫県姫路市延末81番地
		(74) 代理人 110000556 特許業務法人 有古特許事務所
		(72) 発明者 傑屋 誠治 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者 川口 修司 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トリアリールメタン系及びローダミン系顔料を用いた感光性樹脂組成物及びカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】耐光性及び耐熱性に優れたトリアリールメタン系及びローダミン系顔料を用いた感光性樹脂組成物及びカラーフィルタを提供する。

【解決手段】

顔料組成物を含有する感光性樹脂組成物において、前記顔料組成物を、トリアリールメタン構造及び/又はローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸で処理することにより調製し、この顔料組成物を用いて感光性樹脂組成物を得る。

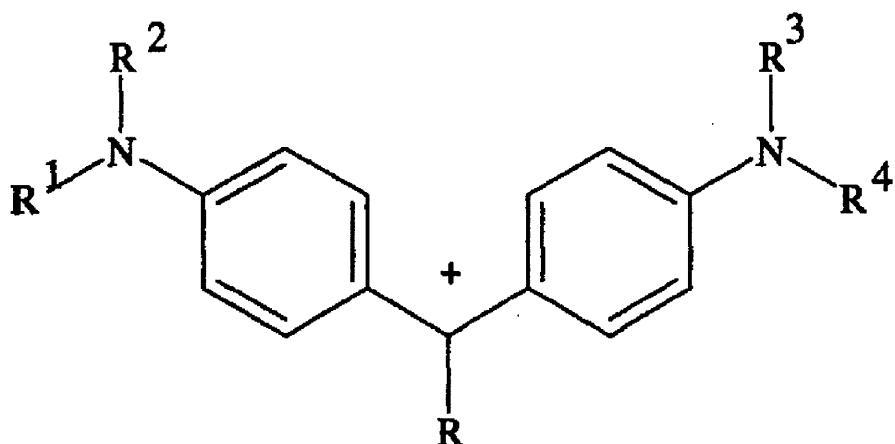
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料組成物を含有する感光性樹脂組成物であって、前記顔料組成物は、化 1 で表されるトリアリールメタン構造及び / 又は化 3 で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸で処理したものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】

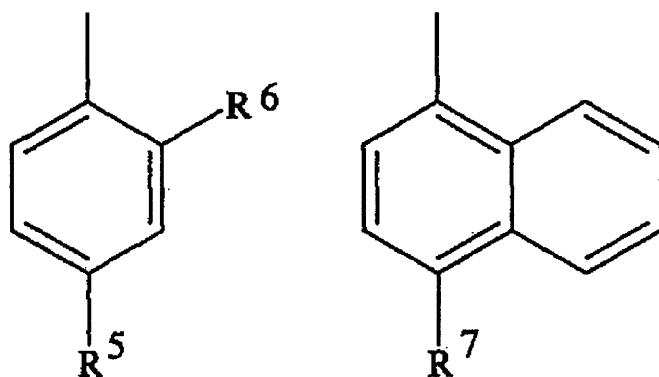


10

20

ここで、化 1 において、R¹、R²、R³、R⁴は、互いに独立して、-H、-CH₃、C₂H₅、-Ph、-PhCH₃、-CH₂Ph (SO₃·1/2Ba)、又は-CH₂Ph (SO₃·1/2Al) であり、Rは、化 2 に示す置換又は非置換のフェニル基又はナフチル基であり、

【化 2】

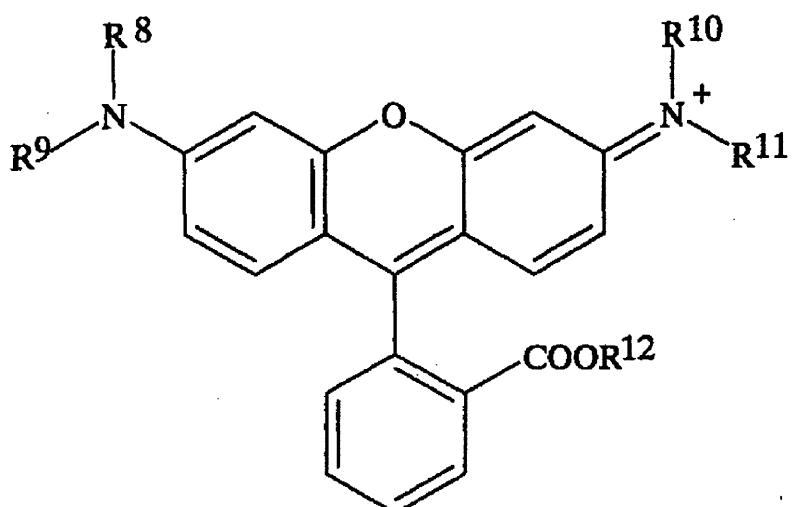


30

化 2 において、R⁵は、-H、-NHCH₃、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-NHPh、又は-NHPh(CH₃)(SO₃H)若しくはその塩、R⁶は、-H、-Cl、又は-SO₃H若しくはその塩、R⁷は、-NHCH₂H₅であり、

40

【化 3】



10

化 3 において、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、互いに独立して - H、又はアルキル基であり、R¹²は、- H、アルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

【請求項 2】

20

顔料分散体を含有する感光性樹脂組成物であって、前記顔料分散体は、

化 1 で表されるトリアリールメタン構造及び / 又は化 3 で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸の存在下に分散処理したものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

30

少なくとも 2 種類以上の顔料組成物を含有する感光性樹脂組成物であって、その内の 1 種類の前記顔料組成物は、

化 1 で表されるトリアリールメタン構造及び / 又は化 3 で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸で処理したものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

30

少なくとも 2 種類以上の顔料分散体含有する感光性樹脂組成物であって、その内の 1 種類の前記顔料分散体は、

化 1 で表されるトリアリールメタン構造及び / 又は化 3 で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸の存在下に分散処理したものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

40

請求項 3, 4 に記載の感光性樹脂組成物であって、少なくとも 1 種類の顔料がピグメントブルー 15 : 6、ピグメントバイオレット 23 であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

少なくとも一色に、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の感光性樹脂組成物を用いたことを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、トリアリールメタン系及びローダミン系顔料を用いた感光性樹脂組成物及びカラーフィルタに関し、より詳細には、トリアリールメタン系及びローダミン系顔料を含

50

有し、優れた耐光性及び耐熱性を有する感光性樹脂組成物及びカラーフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、光透過型の液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイなどのカラーフィルタ用の顔料として、フタロシアニン系顔料等が使用されているが、トリアリールメタン系顔料については、耐光性及び耐熱性の低さから、カラーフィルタにはあまり用いられない。しかし、トリアリールメタン系顔料の吸収波長は、フタロシアニン系顔料に比べて短波長側の吸収が少なく、カラーフィルタに適している。

【0003】

そこで、トリアリールメタン系顔料の耐光性及び耐熱性を向上させることにより、これをカラーフィルタの分野において実用することが検討されている。例えば、トリアリールメタン構造をポリマー中に組み入れることが検討されている（特許文献1）。また、トリフォニルメタン系染料の耐光性を向上させるために金属錯体を添加したカラーフィルタの開発が試みられている（特許文献2）。更に、ローダミンまたはトリアリールメタン系染料に酸性化合物をイオン結合させた化合物（特許文献3）や、トリアリールメタンの酸性水溶液とフタロシアニンスルホン酸のアルカリ性水溶液とを混合してこれらをイオン結合させた化合物（特許文献4）を用いることが検討されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

20

【特許文献1】特許3736221号明細書

【特許文献2】特開平11-223720号公報

【特許文献3】特開2006-306933号公報

【特許文献4】特開2008-268486号公報、段落〔0060〕

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記で得られるトリアリールメタン系顔料を使用したカラーフィルタの耐光性及び耐熱性は未だ不十分であり、実用化には至っていないのが実情である。

30

【0006】

そこで、本発明の目的は、耐光性及び耐熱性に優れた、トリアリールメタン系顔料を用いた感光性樹脂組成物及びカラーフィルタを提供し、更に、耐光性及び耐熱性に優れたローダミン系顔料を用いた感光性樹脂組成物及びカラーフィルタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、トリアリールメタン構造を有するレーキ顔料及びローダミン構造を有するレーキ顔料をアリール基を有するスルホン酸又はカルボン酸で処理した顔料を用いて感光性樹脂組成物を調製し、これを用いてカラーフィルタを作製すれば、大幅に耐光性及び耐熱性が向上したカラーフィルタが得られることを見出したに基づいて為されたものである。

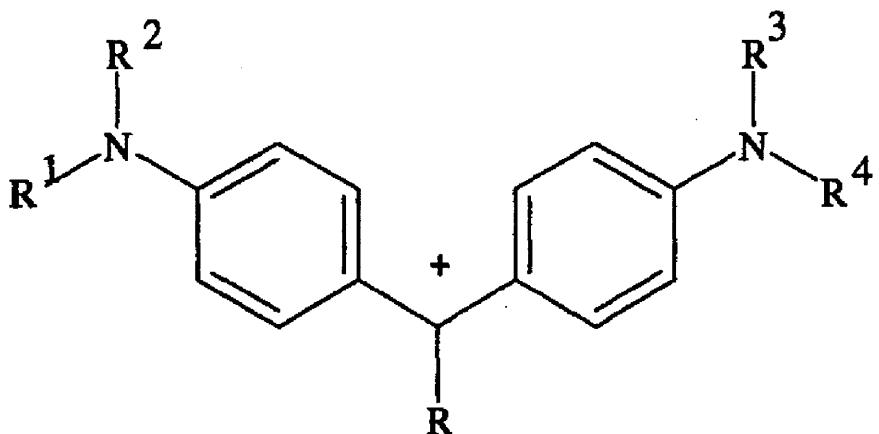
40

【0008】

即ち、本発明の感光性樹脂組成物は、顔料組成物と感光性樹脂とを含有する感光性樹脂組成物であって、前記顔料組成物は、化1で表されるトリアリールメタン構造及びノ又は化3で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸で処理したものであることを特徴とする。

【0009】

【化1】



10

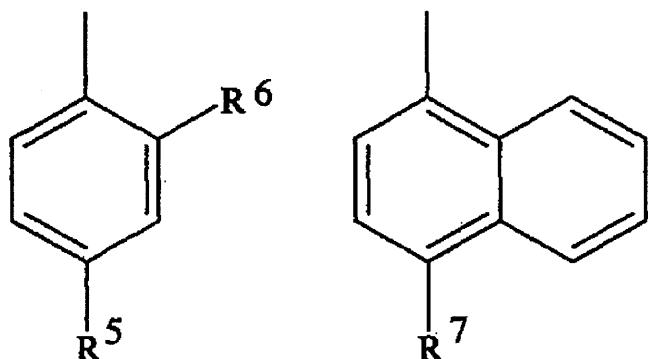
【0010】

ここで、化1において、R¹、R²、R³、R⁴は、互いに独立して、-H、-CH₃、C₂H₅、-Ph、-PhCH₃、-CH₂Ph(SO₃·1/2Ba)、又は-CH₂Ph(SO₃·1/2Al)であり、Rは、化2に示す置換又は非置換のフェニル基又はナフチル基であり、

【0011】

【化2】

20



30

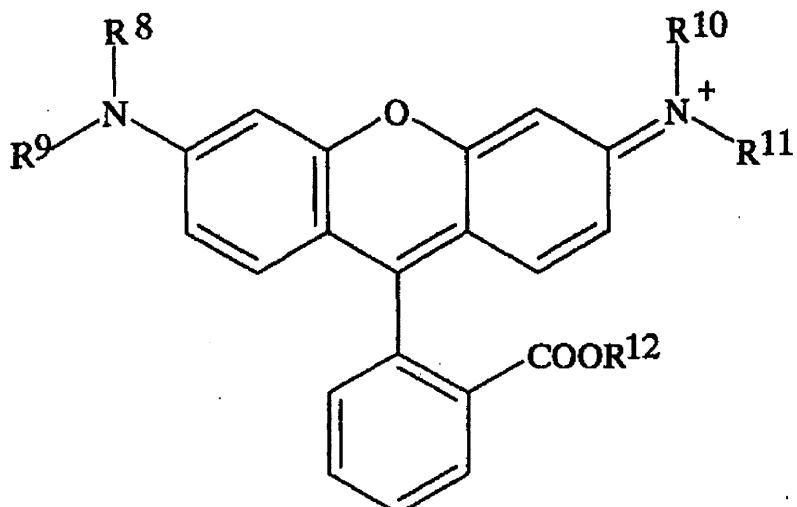
【0012】

化2において、R⁵は、-H、-NHCH₃、-N(CH₃)₂、-N(C₂H₅)₂、-NHPh、又は-NHPh(CH₃)(SO₃H)若しくはその塩、R⁶は、-H、-Cl、又は-SO₃H若しくはその塩、R⁷は、-NH₂、-NH₂CH₂H₅であり、

【0013】

40

【化3】



10

【0014】

化3において、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、互いに独立して - H、又はアルキル基であり、R¹²は、- H、アルキル基、又は置換若しくは非置換のフェニル基である。

【0015】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、顔料分散体と感光性樹脂とを含有する感光性樹脂組成物であって、前記顔料分散体は、化1で表されるトリアリールメタン構造及び/又は化3で表されるローダミン構造を有するレーキ顔料から選択される未処理顔料を、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び置換若しくは非置換のアリールカルボン酸からなる群から選択される有機酸の存在下に分散処理したることを特徴とする。

20

【0016】

本発明のカラーフィルタは、少なくとも一色に、上記の何れかに記載の感光性樹脂組成物を用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の感光性樹脂組成物に含まれるトリアリールメタン系又はローダミン系顔料は、アリールスルホン酸又はアリールカルボン酸で処理されて、顔料粒子の表面に何らかの状態変化を生じてあり、これを用いて作製されるカラーフィルタは、優れた光学特性を有し、且つ、優れた耐光性及び耐熱性を有するものとなる。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の感光性樹脂組成物において使用されるトリアリールメタン系顔料は、前述の化1に示す化学構造式のイオンを有するレーキ顔料であり、具体的には、C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー1:2、C.I.ピグメントブルー9、C.I.ピグメントブルー14、C.I.ピグメントブルー24、C.I.ピグメントバイオレット3、C.I.ピグメントバイオレット3:1、C.I.ピグメントバイオレット3:3、C.I.ピグメントバイオレット27、C.I.ピグメントバイオレット39、C.I.ピグメントブルー78、C.I.ピグメントグリーン1、C.I.ピグメントグリーン2、C.I.ピグメントグリーン4、C.I.ピグメントブルー56、C.I.ピグメントブルー56:1、C.I.ピグメントブルー61、C.I.ピグメントブルー61:1、C.I.ピグメントブルー62等のレーキ顔料が挙げられる。

40

【0019】

また、本発明の感光性樹脂組成物において使用されるローダミン系顔料は、前述の化3に示す化学構造式のイオンを有するレーキ顔料であり、具体的には、ピグメントバイオレット1、ピグメントバイオレット1:1、ピグメントバイオレット2、ピグメントバイオ

50

レット2:2、ピグメントレッド81、ピグメントレッド81:1、ピグメントレッド81:2、ピグメントレッド81:3、ピグメントレッド81:4、ピグメントレッド169、ピグメントレッド173等のレーク顔料が挙げられる。

【0020】

トリアリールメタン系顔料及び/又はローダミン系顔料におけるレーク剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、フェロシアニン銅、シリコンモリブデン酸、アルミニウムを例示することができる。

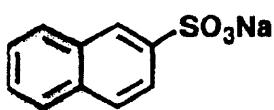
【0021】

本発明において、トリアリールメタン系顔料及び/又はローダミン系顔料を処理するための有機酸は、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸及び/又は置換若しくは非置換のアリールカルボン酸である。ここで、置換若しくは非置換のアリールスルホン酸とは、置換基を有し若しくは置換基を有していないアリール基を有するスルホン酸をいい、置換若しくは非置換のアリールカルボン酸とは、置換基を有し若しくは置換基を有していないアリール基を有するカルボン酸をいう。置換若しくは非置換のアリールスルホン酸としては、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、ジメチルベンゼンスルホン酸などのアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ジアルキルナフタレンスルホン酸などが挙げられ、さらに、ピリジンスルホン酸などヘテロ環を含むものでもよい。また、いずれにおいてもアミノ基やヒドロキシル基で置換されてもよく、ナトリウム、カルシウムやカリウムなどの塩でもよい。これらの酸の具体例として、化4に示す、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ナフタレンスルホン酸水和物、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-sec-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、パラスチレンスルホン酸ナトリウム、3-メチル-1-(4-スルホフェニル)-5-ピラゾロン等を挙げることができる。また、置換若しくは非置換のアリールカルボン酸としては、安息香酸(ベンゼンカルボン酸)、フタル酸、トリメリット酸、ナフトエ酸(ナフタレンカルボン酸)、化4に示すナフタレン-2,3-ジカルボン酸のようなナフタル酸(ナフタレンジカルボン酸)、また、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、サリチル酸(ヒドロキシ安息香酸)、フタロン酸(2-(カルボキシカルボニル)安息香酸)、ヒドロキシナフタレンカルボン酸、などの置換されたものや、さらにこれらのナトリウム、カルシウムやカリウムなどの塩でもよい。

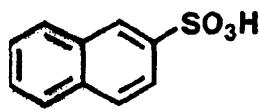
【0022】

【化4】

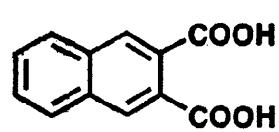
Naph-SNa



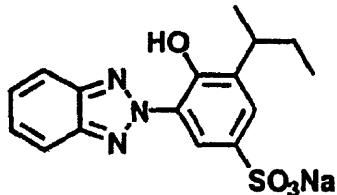
Naph-SNa



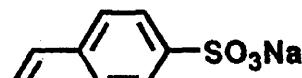
Naph-2COOH



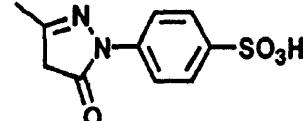
T-595



St-SNa



3PY



【0023】

本発明におけるアリールスルホン酸及び/又はアリールカルボン酸による「処理」とは

10

20

30

40

50

、上記未処理顔料の表面にこれらの酸をコーティングする処理を含み、典型的には、アリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸の溶液に上記未処理顔料を投入し、所定の温度で所定時間攪拌した後、顔料を濾過して分離することをいう。この場合のスルホン酸及び／又はカルボン酸の溶液には、酢酸、クエン酸、ギ酸、シュウ酸等の酸を添加しておくことが好ましい。これらの酸を添加することにより、顔料表面のカチオン部分を活性化させてスルホン酸の吸着を促進し、顔料の分散性を向上させることができる。酢酸を添加する場合の好ましい濃度は、0.5質量%以上であって顔料が溶解しない範囲である。また、上記処理の温度は、60～100の範囲が好ましい。

【0024】

本発明における分散体は、トリアリールメタン系顔料及び／又はローダミン系顔料をアリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸で処理した顔料組成物を用いて溶媒に分散させたものである。分散の方法は、例えば、ペイントコンディショナー、サンドミル、アペックスミル、ディスパーマットを用いる方法を例示することができる。

【0025】

また、本発明においては、トリアリールメタン系顔料及び／又はローダミン系顔料の分散と同時にアリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸による処理を行うこともできる。その場合のアリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸の添加量は、未処理顔料100質量部に対して、1～20質量部、好ましくは5～20質量部である。具体的な分散方法は、上記の顔料組成物の分散方法と同様である。

【0026】

本発明における顔料組成物及び顔料分散体の調製に際して、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤の添加により、界面活性剤が顔料表面に吸着されて顔料の分散性が向上する。本発明において使用し得る界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸等のスルホン酸系のものを例示することができる。

【0027】

本発明の感光性樹脂組成物は、カラーフィルタに使用する場合、ネガ型感光性樹脂組成物又はポジ型感光性樹脂組成物として使用することができるが、ネガ型の感光性樹脂組成物として用いた方が製造工程上好ましい。

【0028】

本発明の好ましい態様であるネガ型の感光性樹脂組成物の場合、色材以外にも、必要に応じて、溶剤、分散剤、モノマー、ポリマー、光重合開始剤等が添加される。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物においては、トリアリールメタン系顔料及び／又はローダミン系顔料をアリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸で処理した顔料組成物を少なくとも1種類含めばよく、その他の顔料や顔料組成物を有していても良い。その他顔料、及び顔料組成物としては特に限定されるものではなく、例えば、ピグメントブルー15：6、ピグメントバイオレット19、ピグメントバイオレット23、ピグメントバイオレット29等が挙げられる。

【0030】

本発明の感光性樹脂組成物においては、トリアリールメタン系顔料及び／又はローダミン系顔料をアリールスルホン酸及び／又はアリールカルボン酸で処理した顔料組成物及び他の顔料を含む色材全体の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分の全量に対して10～40質量%であるのが好ましい。

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物において使用し得るモノマーとしては、反応性不飽和結合を有するモノマーであれば特に限定されるものではなく、例えば、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロシプロピルアクリレート、イソボニルアクリレート

10

20

30

40

50

、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレンジコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジアクリレート、ジアリルスマレート、1,10-デカンジオールジメチルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、および、上記のアクリレート基をメタクリレート基に置換したもの、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、テトラヒドロフルフリールアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、3-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビarin酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、フェノール-エチレンオキサイド変性アクリレート、フェノール-プロピレンオキサイド変性アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、ビスフェノールA-エチレンオキサイド変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のアクリレートモノマー、および、これらのアクリレート基をメタクリレート基に置換したもの、ポリウレタン構造を有するオリゴマーにアクリレート基を結合させたウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステル構造を有するオリゴマーにアクリレート基を結合させたポリエステルアクリレートオリゴマー、エポキシ基を有するオリゴマーにアクリレート基を結合させたエポキシアクリレートオリゴマー、ポリウレタン構造を有するオリゴマーにメタクリレート基を結合させたウレタンメタクリレートオリゴマー、ポリエステル構造を有するオリゴマーにメタクリレート基を結合させたポリエステルメタクリレートオリゴマー、エポキシ基を有するオリゴマーにメタクリレート基を結合させたエポキシメタクリレートオリゴマー、アクリレート基を有するポリウレタンアクリレート、アクリレート基を有するポリエステルアクリレート、アクリレート基を有するエポキシアクリレート樹脂、メタクリレート基を有するポリウレタンメタクリレート、メタクリレート基を有するポリエステルメタクリレート、ならびにメタクリレート基を有するエポキシメタクリレート樹脂等が挙げられる。本発明においては、市販のモノマーを用いることもでき、例えば、S R 3 9 9 (サートマー社製) 、アロニックス M - 4 0 0 (東亞合成株式会社製) 、およびアロニックス M - 4 5 0 (東亞合成株式会社製) が好ましい。好ましい態様では、モノマーの含有量は、樹脂組成物の固形分の全量に対して 10 ~ 50 質量 % である。

【 0 0 3 2 】

本発明の感光性樹脂組成物において使用し得るポリマーとしては、一般にフォトレジストに使用されるポリマーであれば特に限定されるものではなく、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレンビニル共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、A B S 樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、エチ

10

20

30

40

50

ンメタクリル酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル、ポリビニルアルコール、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミック酸樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂等、および、重合可能なモノマーであるメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-デシルアクリレート、n-デシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、-メチルスチレン、N-ビニル-2-ピロリドン、グリシジル(メタ)アクリレートの1種以上と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の2量体、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、ならびにこれらの酸無水物等が挙げられる。本発明においては、市販のポリマーを用いることもでき、例えば、アロニックスM-5600(東亞合成株式会社製)、アロニックスM-6200(東亞合成株式会社製)、アロニックスM-7100(東亞合成株式会社製)、およびアロニックスM-9050(東亞合成株式会社製)が好ましい。好ましい態様では、ポリマーの含有量は、樹脂組成物の固形分の全量に対して10~60質量%である。

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物において使用し得る光重合開始剤としては、ラジカル重合性開始剤を挙げることができる。ラジカル重合性開始剤は、紫外線等のエネルギーによりフリーラジカルを発生するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ベンジル(ビベンゾイルともいう)、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノメチルベンゾエート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、メチロベンゾイルフォーメート、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。本発明においては、市販の光重合開始剤を用いることもでき、例えば、イルガキュア184、イルガキュア369、イルガキュア651、イルガキュア907(いずれも、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、ダロキュア(メルク社製)、アデカ1717(旭電化工業株式会社製)等のケトン系化合物、および2,2'-ビス(0-クロロフェニル)-4,5,4'-テトラフェニル-1,2'ビイミダゾール(黒金化成株式会社製)等のビイミダゾール系化合物が好ましい。好ましい態様では、光重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分の全量に対して1~20質量%である。

【0034】

10

20

30

30

40

50

本発明の感光性樹脂組成物において使用し得る溶剤としては、一般にフォトレジストに使用される溶剤であれば特に限定されるものではなく、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、-もしくは-テルピネオール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、N-メチル-2-ピロリドン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、および3-メトキシブチルアセテート等の酢酸エステル類等が挙げられる。本発明においては、市販の溶剤を用いることもでき、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(ダイセル化学工業株式会社製)、およびプロピレングリコールモノエチルエーテル(ダイセル化学工業株式会社製)が好ましい。好ましい態様では、溶剤の含有量は、樹脂組成物の固形分の全量に対して100~900質量%である。溶剤の含有量が上記範囲程度であれば、樹脂組成物の粘度を所望の範囲に調整し、顔料分散性や顔料分散経時安定性を向上させることができる。また、色材濃度を一定範囲内にすることができるため、樹脂組成物を調製後、目標とする色度座標を達成することができる。また、一般に染料に比べると顔料の方が耐光性良好であるといわれているとおり、顔料を溶解させない溶剤を使用する方が耐熱性・耐光性にとってより好ましい。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0035】

以下、本発明について具体的な実施例に基づいて説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。なお、本明細書中における「部」及び「%」は、特に明示する場合を除いて、それぞれ「質量部」、「質量%」を表す。

【0036】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体-I)

未処理のC.I.ピグメントブルー1を10部と、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム1部とを2.5%酢酸水溶液250部に投入し、更にデモールN(界面活性剤：ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、花王株式会社製)を0.3部添加し、ディスパーで十分攪拌した後、80に昇温し、2時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、沈殿を水洗した後、80で一晩乾燥させて目的の顔料組成物9.9部を得た。

【0037】

この顔料組成物を5部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート36.7部と、高分子系分散剤(BYK170、ビックケミー・ジャパン社製)8.3部とを、0.5mmのジルコニアビーズとともにラッカー瓶に入れ、ペイントコンディショナーで1時間分散し、青色顔料分散体-Iを得た。

【0038】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体-II)

未処理のC.I.ピグメントブルー1の5部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート36.7部と、高分子系分散剤(BYK170、ビックケミー・ジャパン社製)8.3部とを、0.5mmのジルコニアビーズとともにラッカー瓶に入れ、ペイントコンディショナーで1時間分散し、青色顔料分散体-IIを得た。

【0039】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体-III)

「顔料組成物の調製：青色顔料分散体-I」において、「未処理のC.I.ピグメント

ブルー 1 」に代えて「未処理の C . I . ピグメントブルー 6 2 」を用い、同様の操作により青色顔料分散体 - IIIを得た。

【 0 0 4 0 】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - IV)

「顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - II」において、「未処理の C . I . ピグメントブルー 1 」に代えて「未処理の C . I . ピグメントブルー 6 2 」を用い、同様の操作により青色顔料分散体 - IVを得た。

【 0 0 4 1 】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - V)

未処理の C . I . ピグメントブルー 1 を 10 部と、2 - ナフタレンスルホン酸ナトリウム 1 部とを 2 . 5 % 酢酸水溶液 250 部に投入し、更にデモール N (界面活性剤：ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、花王株式会社製) を 0 . 3 部添加し、ディスパーで十分攪拌した後、80 に昇温し、2 時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、沈殿を水洗した後、80 で一晩乾燥させて目的の顔料組成物 9 . 9 部を得た。

10

【 0 0 4 2 】

この顔料組成物 3 . 75 部とクロモファインブルー 5201A (大日精化工業社製ピグメントブルー 15 : 6)を 1 . 25 部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 36 . 7 部と、高分子系分散剤 (BYK 170、ピックケミー・ジャパン社製) 8 . 3 部とを、0 . 5 mm のジルコニアビーズとともにラッカー瓶に入れ、ペイントコンディショナーで 1 時間分散し、青色顔料分散体 - Vを得た。

20

【 0 0 4 3 】

(顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - VI)

「顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - V」において、「クロモファインブルー 5201A」に代えて「ホスタパームバイオレット RL - COF (クラリアントジャパン社製ピグメントバイオレット 23)」を用い、同様の操作により青色顔料分散体 - VIを得た。

【 0 0 4 4 】

(顔料組成物の調製：赤色顔料分散体 - I)

「顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - I」において、「未処理の C . I . ピグメントブルー 1 」に代えて「未処理の C . I . ピグメントレッド 8 1 」を用い、同様の操作により赤色顔料分散体 - Iを得た。

30

【 0 0 4 5 】

(顔料組成物の調製：赤色顔料分散体 - II)

「顔料組成物の調製：青色顔料分散体 - II」において、「未処理の C . I . ピグメントブルー 1 」に代えて「未処理の C . I . ピグメントレッド 8 1 」を用い、同様の操作により赤色顔料分散体 - IIを得た。

40

【 0 0 4 6 】

(共重合樹脂溶液の調製)

感光性樹脂組成物に配合する硬化性樹脂組成物を調製するための共重合樹脂溶液を、以下のようにして調製した。表 1 に示すように、重合槽中にメタクリル酸メチル (MMA) を 34 質量部、アクリル酸 (AA) を 7 質量部、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル (HEMA) を 3 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 48 質量部仕込み、攪拌し溶解させた後、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) を 4 質量部添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下、85 で 2 時間攪拌し、更に 100 で 1 時間反応させた。得られた溶液に、更にメタクリル酸グリシジル (GMA) を 4 質量部、トリエチルアミンを 0 . 2 質量部、及びハイドロキノンを 0 . 1 質量部添加し、100 で 5 時間攪拌し、共重合樹脂溶液 (固体分 50 %)を得た。

【 0 0 4 7 】

【表1】

共重合樹脂溶液(固形分50%)の組成

成 分	メーカー	配合量
メタクリル酸メチル	株式会社クラレ	34質量部
アクリル酸	日本触媒	7質量部
メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	日本触媒	3質量部
アロヒドレングリコールモノメチルアセテート 2,2'-アゾビス(2-メチルチロトリル)	ダイセル化学工業株式会社 株式会社日本ファインケム	48質量部
メタクリル酸グリシジル	日本油脂株式会社	4質量部
トリエチルアミン	和光純薬工業	4質量部
ハイドロキノン	精工化学	0.2質量部
		0.1質量部

【0048】

(硬化性樹脂組成物の調製)

続いて、表2に示す成分を室温で攪拌および混合して硬化性樹脂組成物を得た。

【0049】

【表2】

成 分	商品名 メーカー	配合量
共重合樹脂溶液 (固形分 50 %、表1) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート オルゴリゾーネルノボラック型エポキシ樹脂 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-メルカプトオキシ-1-オクタヒドロビニルアセテート	商品名 : SR399、サートマー社 商品名 : エピコ-ト180S70、北山エポキシ社 商品名 : イルガフ907、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社 ダイセル化学工業株式会社	1 6 質量部 2 4 質量部 4 質量部 4 質量部 5 2 質量部

(感光性樹脂組成物の調製)

続いて、表3に示す成分を混合し、実施例1～5及び比較例1～4の青色感光性樹脂組成物を得た。

【0051】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
44質量部 青色分散体又は赤色分散体 (商品名: Chromofine Blue5201A 大日精化工業)	44質量部 青色分散体 Ⅰ	44質量部 青色分散体 Ⅲ	44質量部 赤色分散体 Ⅰ	44質量部 青色分散体 Ⅴ	44質量部 青色分散体 Ⅰ	44質量部 青色分散体 Ⅳ	44質量部 赤色分散体 Ⅱ	44質量部 赤色分散体 Ⅳ	44質量部 赤色分散体 Ⅱ
未処理C.I.ピグメントブルー15:6 (商品名: Disperbyk111 ビックケミー・ジャパン)									
分散剤 (商品名: Disperbyk111 ビックケミー・ジャパン)									
硬化性樹脂組成物(表2)	35質量部	35質量部	35質量部	35質量部	35質量部	35質量部	35質量部	35質量部	20.8質量部
プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (ダイセル化学工業株式会社)	21質量部	21質量部	21質量部	21質量部	21質量部	21質量部	21質量部	21質量部	73.6質量部
顔料の内容	PB1	PB62	PR81	PB1(75%) /PB15:6(25%)	PB1(75%) /PV23(25%)	PB1	PB62	PR81	PB15:6

【0052】

(青色フィルタの製造)

0.7mmのガラス基板(旭硝子株式会社製 AN材)にスピンドルコーターを用いて、上記青色感光性樹脂組成物を塗布して、80℃で3分間ブリベーカーし、塗膜を乾燥させた。次に乾燥塗膜に高圧水銀ランプにて200mJ/cm²で露光後、200℃で30分間ポストベーカーして青色フィルタを作製した。

【0053】

<カラーフィルタの評価方法>

(耐熱性)

耐熱性試験前に、青色フィルタの青色着色層の透過スペクトルを、顕微分光装置OSP-SP2000(Olympus社製)を用いて測定した。この青色フィルタを200℃に昇温したオーブン内に静置し、1時間保持した。その後、透過スペクトルを測定した。耐熱性試験前後の分光スペクトルより色差 E*a bを算出した。比較例4の色差を基準(1.00)とし、これに対する色差の比率にて耐熱性を評価した。なお、光源には標準の光Cを用いた。

10

【0054】

(耐光性)

耐光性試験前に、青色フィルタの青色着色層の透過スペクトルを、顕微分光装置OSP-SP2000(Olympus社製)を用いて測定した。次に、この青色フィルタに対して、ガラス面側からキセノンアークランプを用いたキセノンフェードメーター(東洋精機社製商品名:サンテストXLS+)により、300Wの出力で100時間照射した。その後、透過スペクトルを測定した。耐光性試験前後の分光スペクトルより色差 E*a bを算出した。比較例4の色差を基準(1.00)とし、これに対する色差の比率にて耐光性を評価した。なお、光源には標準の光Cを用いた。

20

【0055】

(信頼性評価)

上記耐熱性及び耐光性試験結果における色差が何れも2.5未満のものを、何れかが2.5以上3.0未満のものを、何れかが3以上のものを×とした。

30

【0056】

(輝度評価)

実施例1から5、比較例1から4の青色フィルタの分光波長に合うように、適宜青色発光材料を選択した。0.7mmのガラス基板(旭硝子株式会社製、AN材)に蒸着により透明電極層を作製した。次に、有機EL用の青色発光材料を蒸着し、その後背面電極層、及び電極を作製した。次に、封止樹脂と対面ガラスとにより封止して、青色有機EL素子を作製した。

【0057】

この青色有機EL素子の上に、実施例1～5および比較例1～4の青色フィルタを置き、分光放射計SR-3(TOPCON製)にて輝度測定を行なった。

40

【0058】

実施例1～5および比較例1～3で製造した青色フィルタの輝度を用いて、下記の式(1)を用いて比較例4の輝度に対する増加率を算出した。なお、実施例1～5、比較例1～4の青色フィルタの色濃度は各青色有機EL素子を光源に用いた際に色度座標(x、y)のyが同一となるようにした。比較例4の輝度に対する増加率が0%以下のものを×、0%から15%未満のものを、15%以上ものをとした。

【0059】

$$\text{輝度増加率} = 100 \times (\text{実施例1～5又は比較例1～3の各輝度} / \text{比較例4の輝度}) - 1) \dots \text{式(1)}$$

【0060】

(評価結果)

上記の試験及び評価の結果は表4に示されるとおりであり、実施例1から3の青色フィルタの耐熱性及び耐光性については、何れも試験前後で色差 E*a bの値が小さく、ま

50

た比較例 4 の青色フィルタと比較して輝度が著しく高いことが分かる。実施例 4、及び実施例 5においては、耐熱性及び耐光性が実施例 1よりも更に優れていることが分かる。一方、輝度においては、実施例 1 と比較すると低い。また、比較例 1 から 3 の青色フィルタでは輝度は高いものの、耐熱性及び耐光性については色差 $E^* a b$ の値が大きかった。

【0061】

【表4】

分散体	顔料(顔料全体に対する比率)	組成		評価結果		
		表面処理	耐熱性 (比較例1を 1とする)	耐光性 (比較例4を 1とする)	信頼性評価	輝度評価
実施例1 青色顔料分散体-I	PB1(100%)	有	2.50	2.60	○	◎
実施例2 青色顔料分散体-II	PB62(100%)	有	2.33	2.70	○	◎
実施例3 赤色顔料分散体-I	PR81(100%)	有	1.50	2.80	○	◎
実施例4 青色顔料分散体-V	PB1(75%)/PB15:6(25%)	有	2.03	2.35	○	○
実施例5 青色顔料分散体-VI	PB1(75%)/PV23(25%)	有	2.10	2.40	○	○
比較例1 青色顔料分散体-II	PB1(100%)	無	3.17	3.50	×	◎
比較例2 青色顔料分散体-IV	PB62(100%)	無	3.29	3.77	×	◎
比較例3 赤色顔料分散体-II	PR81(100%)	無	1.50	4.00	×	◎
比較例4	PB15:6(100%)	無	1.00	1.00	○	-

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明のトリアリールメタン系及びローダミン系顔料を用いた感光性樹脂組成物を使用すれば、優れた光学特性を有し、且つ、優れた耐熱性及び耐光性を有するカラーフィルタ

が得られるので、液晶表示装置、有機ELディスプレイ等の分野で利用可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 萩原 泉
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 菅野 敏彦
兵庫県姫路市延末8 1番地 山陽色素株式会社内

(72)発明者 谷原 潤一
兵庫県姫路市延末8 1番地 山陽色素株式会社内

F ターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA48 BB41 BB42 CA04 CA14 CA19
4H056 BA02 BB05 BC01 BD01 BD02 BF25F FA05