

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042583
(43) 공개일자 2017년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/105 (2006.01) *C09B 11/28* (2006.01)
C09B 63/00 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/105 (2013.01)
C09B 11/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7003608

(22) 출원일자(국제) 2015년08월11일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년02월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/072807

(87) 국제공개번호 WO 2016/024600
국제공개일자 2016년02월18일

(30) 우선권주장
JP-P-2014-164264 2014년08월12일 일본(JP)
JP-P-2014-248393 2014년12월08일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼
일본 226-0022 가나가와현 요코하마시 미도리구 아오도조 450반짜

(72) 발명자
이시하라, 세이지
일본 2260022 가나가와현 요코하마시 미도리구 아오도조 450반짜 가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼 내
오시마, 히로시
일본 2260022 가나가와현 요코하마시 미도리구 아오도조 450반짜 가부시키가이샤 디엔피 파인 케미칼 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **컬러 필터용 착색 수지 조성물, 컬러 필터 및 표시 장치**

(57) 요약

감도의 경시 안정성이 우수하고, 기관 밀착성 및 내열성, 내용제성이 우수한 착색층을 형성 가능하고, 현상 시에 있어서의 물얼룩이 억제된 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 제공한다. 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제를 함유하고, 상기 알칼리 가용성 수지가 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지이고, 실란 커플링제의 함유 비율이, 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하인, 컬러 필터용 착색 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C09B 63/00 (2013.01)
G02B 5/20 (2013.01)
G02F 1/133514 (2013.01)
G03F 7/0007 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)

(72) 발명자

오노, 아츠시

일본 2260022 가나가와켄 요코하마시 미도리구 아
오또쵸 450반쵸 가부시키키가이샤 디엔피 파인 케미
칼 내

이치카와, 유지

일본 2260022 가나가와켄 요코하마시 미도리구 아
오또쵸 450반쵸 가부시키키가이샤 디엔피 파인 케미
칼 내

마에노, 요시히토

일본 2260022 가나가와켄 요코하마시 미도리구 아
오또쵸 450반쵸 가부시키키가이샤 디엔피 파인 케미
칼 내

다케우치, 요시히로

일본 2260022 가나가와켄 요코하마시 미도리구 아
오또쵸 450반쵸 가부시키키가이샤 디엔피 파인 케미
칼 내

명세서

청구범위

청구항 1

레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제를 함유하고,

상기 알칼리 가용성 수지가 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지이고,

실란 커플링제의 함유 비율이 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하인, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 레이크 색재가, 폴리산 음이온을 갖는 레이크 색재를 포함하는, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

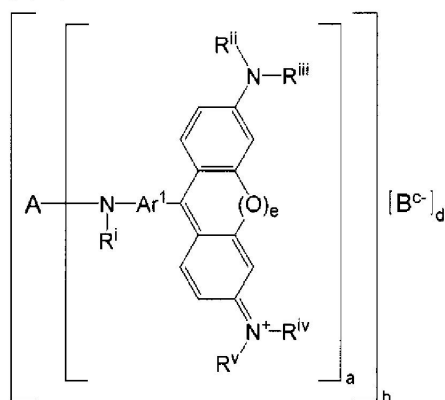
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 레이크 색재가, 트리아릴메탄계 염료를 갖는 레이크 색재를 포함하는, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 레이크 색재가, 하기 일반식 (I)로 표현되는 색재를 포함하는, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

일반식 (I)



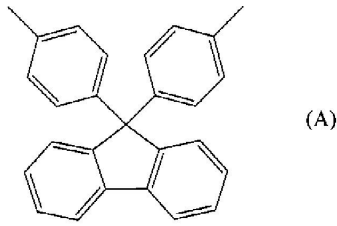
(일반식 (I) 중, A는 N과 직접 결합하는 탄소 원자가 π 결합을 갖지 않는 a개의 유기기이며, 당해 유기기는 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소를 갖는 지방족 탄화수소기, 또는 당해 지방족 탄화수소를 갖는 방향족기를 나타내고, 탄소쇄 중에 O, S, N이 포함되어 있을 수 있음. B^c 는 적어도 텅스텐을 포함하는 c개의 폴리산 음이온을 나타냄. R^i 내지 R^v 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있을 수 있는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기를 나타내고, R^{ii} 와 R^{iii} , R^{iv} 와 R^v 가 결합하여 환 구조를 형성할 수 있음. Ar^1 은 치환기를 갖고 있을 수 있는 2개의 방향족기를 나타냄. 복수 있는 R^i 내지 R^v 및 Ar^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있음.

a 및 c는 2 이상의 정수, b 및 d는 1 이상의 정수를 나타냄. e는 0 또는 1이고, e가 0일 때 결합은 존재하지 않음. 복수 있는 e는 동일하거나 상이할 수 있음.)

청구항 5

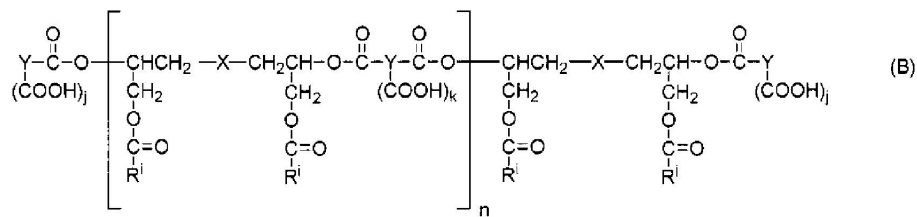
제1항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지가 갖는 탄화수소환이 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 보르닐기, 이소보

르닐기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 아다만틸기 및 하기 화학식 (A)로 표현되는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

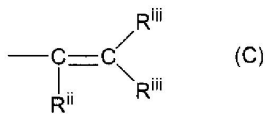


청구항 6

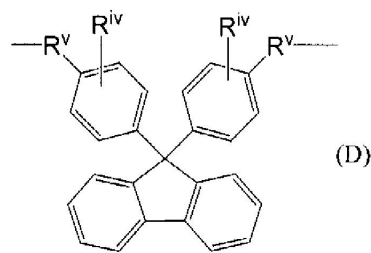
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지가 하기 일반식 (B)로 표현되는 화합물인, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.



(여기서, 상기 일반식 (B) 중, X는 하기 일반식 (D)로 표현되는 기를 나타내고, Y는 각각 독립적으로, 다가 카르복실산 또는 그의 산 무수물의 잔기를 나타내고, Rⁱ는 하기 일반식 (C)로 표현되는 기를 나타내고, j는 0 내지 4의 정수, k는 0 내지 3의 정수, n은 1 이상의 정수임.)



(여기서, 상기 일반식 (C) 중, Rⁱⁱ는 수소 원자 또는 메틸기, Rⁱⁱⁱ은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄.)



(여기서, 상기 일반식 (D) 중, R^{iv}는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자, R^v는 -O- 또는 -OCH₂CH₂O-를 나타냄.)

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 개시제가 옥심에스테르계 광중합 개시제인, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 디옥사진계 색재 및 크산텐계 색재에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는, 컬러 필터용 착색 수지 조성물.

청구항 9

투명 기관과, 당해 투명 기관 위에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터이며, 당해 착색층 중 적어도 1개가 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 경화시켜 형성되어 이루어지는 착색층을 갖는 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

청구항 10

상기 제9항에 기재된 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 컬러 필터용 착색 수지 조성물, 컬러 필터 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이 등으로 대표되는 박형 화상 표시 장치, 소위 플랫 패널 디스플레이가, 브라운관형 디스플레이보다도 얇아 안길이 방향으로 장소를 취하지 않는 것을 특징으로 하여 많이 출시되었다. 그의 시장 가격은 생산 기술의 진화와 함께 해마다 가격이 저렴해지고, 또한 수요가 확대되어, 생산량도 해마다 증가하고 있다. 특히 컬러 액정 텔레비전은 거의 TV의 메인 스트림에 도달했다. 또한, 최근에 있어서는, 자발광에 의해 시인성이 높은 유기 EL 디스플레이와 같은 유기 발광 표시 장치도 차세대 화상 표시 장치로서 주목받고 있다. 이들 화상 표시 장치의 성능에 있어서는, 콘트라스트나 색 재현성의 향상 등의 가일층의 고화질화나 소비 전력의 저감이 강하게 요망되고 있다.

[0003] 이들 액정 표시 장치나 유기 발광 표시 장치에는 컬러 필터가 사용된다. 예를 들어, 컬러 액정 디스플레이의 경우는 백라이트를 광원으로 하고, 전기적으로 액정을 구동시킴으로써 광량을 제어하고, 그 광이 컬러 필터를 통과함으로써 색 표현을 행하고 있다. 따라서, 액정 텔레비전의 색 표현에는 컬러 필터는 없어서는 안 되며, 또한 디스플레이의 성능을 좌우하는 큰 역할을 담당하고 있다. 또한, 유기 발광 표시 장치에서는 화소의 색 조정을 컬러 필터를 사용하여 행하는 경우나, 백색 발광의 유기 발광 소자에 컬러 필터를 사용하여 액정 표시 장치와 마찬가지로 컬러 화상을 형성하는 경우가 있다.

[0004] 근년의 경향으로서, 화상 표시 장치의 전력 절약화가 요구되고 있고, 백라이트의 이용 효율을 향상시키기 위해 컬러 필터의 고휘도화가 특히 요구되고 있다. 특히 모바일 디스플레이(휴대 전화, 스마트폰, 태블릿 PC)에서는 큰 과제이다.

[0005] 기술 진화에 의해 전지 용량이 커졌다고는 해도, 모바일의 축전량은 유한한 것에 변함은 없고, 한편 화면 사이즈의 확대에 수반하여 소비 전력은 증가하는 경향이 있다. 모바일 단말기의 사용 가능 시간이나 충전 빈도에 직결하므로, 컬러 필터를 포함하는 화상 표시 장치는 모바일 단말기의 설계나 성능을 좌우한다.

[0006] 여기서, 컬러 필터는 일반적으로 투명 기관과, 투명 기관 위에 형성되고, 적, 녹, 청의 삼원색의 착색 패턴을 포함하는 착색층과, 각 착색 패턴을 구획하도록 투명 기관 위에 형성된 차광부를 갖고 있다.

[0007] 이와 같은 착색층의 형성 방법에 있어서는, 색재로서 내열성이나 내광성이 우수한 안료를 사용한 안료 분산법이 널리 사용되어 왔다. 그러나, 종래의 안료를 사용한 컬러 필터로는 현재의 가일층 고휘도화의 요구를 달성하는 것이 곤란했다.

[0008] 고휘도화를 달성하기 위한 하나의 수단으로서, 일반적으로 투과율이 높은 염료를 사용한 컬러 필터용 감광성 수지 조성물이 검토되고 있고, 또한 염료의 내열성이나 내광성을 개선하기 위해 염료를 불용화한 레이크 색재를 사용하는 것이 검토되고 있다.

[0009] 예를 들어, 특허문헌 1에는 염기성 트리아릴메탄 염료의, 텅스텐, 규소, 인에서 선택되는 1개 내지는 복수의 원소와, 산소를 필수 원소로서 함유하는 음이온을 포함하는 컬러 필터용 청색 안료가 개시되어 있고, 당해 안료를 사용함으로써 고온 소성 시의 색 변화가 적고, 또한 장기간에 걸쳐서 휘도가 우수한 액정 표시가 가능해지는 액정 표시 장치를 제공할 수 있는 것으로 되어 있다.

[0010] 특허문헌 2 및 3에는 내열성이나 내광성이 우수한 레이크 색재로서, 트리아릴메탄 염료 양이온의 상대 음이온으

로서, 인 또는 규소와, 몰리브덴과, 텅스텐을 특정한 비율로 함유하는 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온을 사용한 레이크 색재가 기재되어 있다.

[0011] 특허문헌 4에는 복수의 염료 골격이 가교기에 의해 가교된 2가 이상의 양이온과, 2가 이상의 음이온을 포함하는 특정한 색재를 포함하는, 특정한 컬러 필터용 착색 수지 조성물이나, 당해 색재를 사용한 컬러 필터 등이 개시되어 있다. 특허문헌 4에 의하면, 상기 색재를 포함하는 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 사용함으로써, 고콘트라스트이며, 내용제성 및 전기 신뢰성이 우수한 착색층이 형성 가능하다고 되어 있다.

[0012] 한편, 컬러 필터의 착색층 형성용의 착색 수지 조성물은, 통상, 층을 형성하기 위한 경화성 결합제 성분을 함유하고, 또한 기관과의 밀착성을 향상시키기 위해, 실란 커플링제가 널리 사용되고 있다(예를 들어, 특허문헌 4 내지 6).

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-186043호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2012/039416호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2012/039417호 공보
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2012/144521호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2013-250489호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2014-115479호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 이와 같이 내열성 등을 향상시키기 위해 다양한 레이크 색재가 검토되고 있는데, 특히 레이크 색재를 사용한 컬러 필터에 있어서는, 그의 제조 공정으로부터, 가일층의 내열성의 향상이나, 배향막 형성 공정에 있어서의 용제(N-메틸피롤리돈: NMP)에 대한 내성 등의 개선이 요구되고 있다.

[0015] 또한, 본 발명자들은 레이크 색재를 함유하는 착색 수지 조성물을 사용한 컬러 필터의 착색층에 대해 예의 검토를 행한바, 장기 보관 후의 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 착색층이, 제조 직후의 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 착색층과 비교하여, 기관으로부터 박리되기 쉬워지거나, 감도가 변화되어 버리는 경우가 있다는 지견을 얻었다.

[0016] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것이고, 감도의 경시 안정성이 우수하고, 기관 밀착성 및 내열성, 내용제성이 우수한 착색층을 형성 가능한 컬러 필터용 착색 수지 조성물, 당해 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 컬러 필터 및 당해 컬러 필터를 사용한 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명에 관한 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제를 함유하고,

[0018] 상기 알칼리 가용성 수지가 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지이고,

[0019] 실란 커플링제의 함유 비율이 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 레이크 색재가, 폴리산 음이온을 포함하는 레이크 색재인 것이, 내열성이나 내광성이 우수한 점에서 바람직하다.

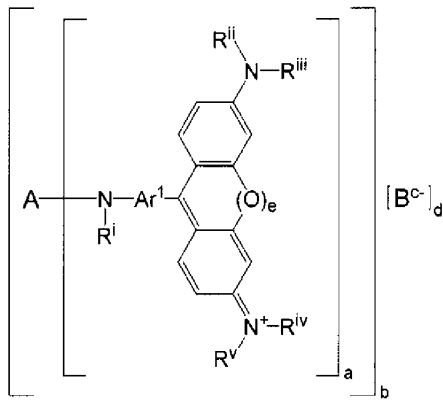
[0021] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 레이크 색재가, 트리아릴메탄계 염료를 갖는 레이크

색재를 포함하는 것이, 컬러 필터의 휘도를 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0022]

본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 레이크 색재가, 하기 일반식 (I)로 표현되는 색재를 포함하는 것이, 내열성이나 내광성이 우수하고, 고휘도의 컬러 필터를 형성 가능한 점에서 바람직하다.

일반식 (I)



[0023]

[0024]

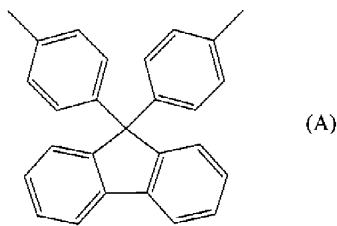
(일반식 (I) 중, A는 N과 직접 결합하는 탄소 원자가 π 결합을 갖지 않는 a개의 유기기이며, 당해 유기기는 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기, 또는 당해 지방족 탄화수소기를 갖는 방향족기를 나타내고, 탄소쇄 중에 O, S, N이 포함되어 있을 수 있음. B^{c-} 는 적어도 텅스텐을 포함하는 c개의 폴리산 음이온을 나타냄. R^i 내지 R^v 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있을 수 있는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기를 나타내고, R^{ii} 와 R^{iii} , R^{iv} 와 R^v 가 결합하여 환 구조를 형성할 수 있음. Ar^1 은 치환기를 갖고 있을 수 있는 2개의 방향족기를 나타냄. 복수 있는 R^i 내지 R^v 및 Ar^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있음.

[0025]

a 및 c는 2 이상의 정수, b 및 d는 1 이상의 정수를 나타냄. e는 0 또는 1이고, e가 0일 때 결합은 존재하지 않음. 복수 있는 e는 동일하거나 상이할 수 있음.)

[0026]

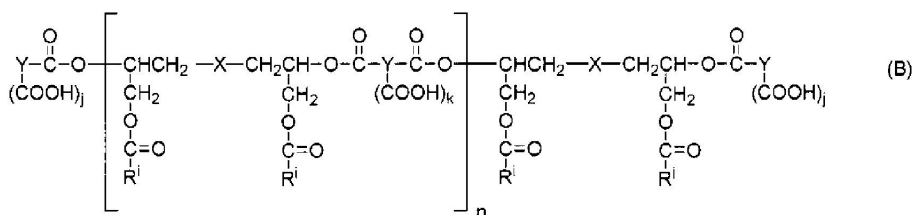
본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 알칼리 가용성 수지가 갖는 탄화수소환이 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 보르닐기, 이소보르닐기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 아다만틸기 및 하기 화학식 (A)로 표현되는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이, 착색층의 경화성이 향상됨으로써 내열성, 내용제성이 우수하고, 물얼룩을 억제하고, 착색층의 기관 밀착성이 우수한 점에서 바람직하다.



[0027]

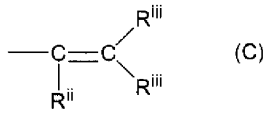
[0028]

본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 알칼리 가용성 수지가 하기 일반식 (B)로 표현되는 화합물인 것이, 착색층의 경화성이 향상됨으로써 내용제성이 향상되고, 물얼룩이 개선되고, 또한 착색층의 잔막률이 높아지는 점에서 바람직하다.



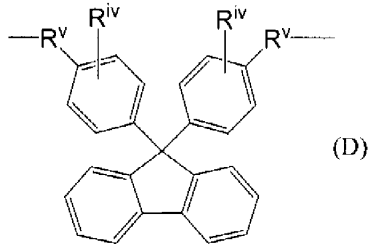
[0029]

[0030] (여기서, 상기 일반식 (B) 중, X는 하기 일반식 (D)로 표현되는 기를 나타내고, Y는 각각 독립적으로, 다가 카르복실산 또는 그의 산 무수물의 잔기를 나타내고, Rⁱ은 하기 일반식 (C)로 표현되는 기를 나타내고, j는 0 내지 4의 정수, k는 0 내지 3의 정수, n은 1 이상의 정수임.)



[0031]

[0032] (여기서, 상기 일반식 (C) 중, Rⁱⁱ는 수소 원자 또는 메틸기, Rⁱⁱⁱ은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄.)



[0033]

[0034] (여기서, 상기 일반식 (D) 중, R^{iv}는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기 또는 할로젠 원자, R^v는 -O- 또는 -OCH₂CH₂O-를 나타냄.)

[0035] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서는, 상기 개시제가 옥심에스테르계 광중합 개시제인 것이 물 얼룩을 억제하고, 내용제성 및 감도가 우수한 점에서 바람직하다.

[0036] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 디옥사진계 색재 및 크산텐계 색재에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것이, 원하는 색조로 조정 가능한 점에서 바람직하다.

[0037] 본 발명에 관한 컬러 필터는 투명 기관과, 당해 투명 기관 위에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터이며, 당해 착색층 중 적어도 1개가 상기 본 발명에 관한 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 경화시켜 형성되어 이루어지는 착색층을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0038] 본 발명에 관한 표시 장치는 상기 본 발명에 관한 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0039] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것이고, 감도의 경시 안정성이 우수하고, 기관 밀착성 및 내열성, 내용제성이 우수한 착색층을 형성 가능한 컬러 필터용 착색 수지 조성물, 당해 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 컬러 필터 및 당해 컬러 필터를 사용한 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 컬러 필터의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 표시 장치의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명의 표시 장치의 다른 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

도 4는 일반식 (I)로 표현되는 색재의 분자 회합 상태를 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명에 관한 컬러 필터용 착색 수지 조성물, 컬러 필터 및 표시 장치에 대해 순서대로 설명한다.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서 광에는 가시 및 비가시 영역의 파장의 전자파, 나아가 방사선이 포함되고, 방사선에는, 예를 들어 마이크로파, 전자선이 포함된다. 구체적으로는 파장 5 μ m 이하의 전자파 및 전자선의 것을 말한다.

- [0043] 본 발명에 있어서 (메트)아크릴이란, 아크릴 및 메타크릴의 각각을 나타내고, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 각각을 나타낸다.
- [0044] 본 발명에 있어서 유기기란, 탄소 원자를 1개 이상 갖는 기를 말한다.
- [0045] 또한, 본 발명에 있어서 고형분이란, 착색 수지 조성물을 구성하는 용제 이외의 모든 성분을 말하고, 액상의 단량체라도 당해 고형분에 포함되는 것으로 한다.
- [0046] 1. 컬러 필터용 착색 수지 조성물
- [0047] 본 발명에 관한 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제를 함유하고,
- [0048] 상기 알칼리 가용성 수지가 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지이고,
- [0049] 실란 커플링제의 함유 비율이, 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 상기 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 레이크 색재와 상기 특정한 알칼리 가용성 수지를 선택하여 사용하고, 실란 커플링제의 함유 비율을 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하로 함으로써, 감도의 경시 안정성을 향상시키고, 당해 착색 수지 조성물의 기관 밀착성이 우수한 착색층을 형성 가능하고, 또한 내열성 및 내용제성이 우수한 컬러 필터를 형성 가능하다.
- [0051] 상기 특정한 조합에 의해, 상기와 같은 효과를 발휘하는 작용으로서는, 미해명의 부분도 있지만 이하와 같이 추정된다.
- [0052] 본 발명자들은 레이크 색재와 실란 커플링제를 함유하는 착색 수지 조성물을 제조하고, 보관하면서 반복해서 사용한바, 보관 기간이 짧은 경우라도, 당해 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 착색층의 기관에의 밀착성이 저하되어 버리는 경우가 있다는 지견을 얻었다. 이에 대해 검토를 진행시킨 결과, 상기 실란 커플링제와, 레이크 색재를 조합하여 사용한 수지 조성물은 레이크 색재를 포함하지 않는 수지 조성물에 비해, 당해 실란 커플링제의 경시적인 변화가 현저한 것이 명확해졌다.
- [0053] 또한, 상기 실란 커플링제와 레이크 색재를 포함하는 착색 수지 조성물을 감광성 수지 조성물로서 사용하여, 패턴상의 착색층을 형성한 경우에, 당해 패턴상의 착색층의 선 폭이 상기 감광성 수지 조성물의 보관 기간이 길어짐에 따라 가늘어지는 것도 명확해졌다. 당해 선 폭의 변화는 감광성 수지 조성물의 감도의 변화에 의한 것이고, 당해 감도의 변화도 상기 실란 커플링제의 함유 비율에 기인하는 것으로 추정되었다. 경시적인 감도 변화는 동일 조건으로 패턴상 착색층을 제조한 경우에, 감광성 수지 조성물의 보존 기간에 따라 상이한 선 폭의 패턴이 형성되는 원인이 되어, 원하는 패턴상 착색층의 형성이 곤란해진다는 문제가 된다.
- [0054] 상기의 조합에 의해 상기 실란 커플링제가 경시적으로 변화되는 이유는 미해명이지만, 레이크 색재 중의 염이 해리되어 발생한 이온 성분에 의해, 상기 실란 커플링제가 갖는 실라놀기 내지 알콕시실릴기의 가수분해가 촉진되기 때문이라고 추정된다. 레이크 색재로부터 발생한 이온 성분은 알칼리 가용성 수지 등과 비교하여 저분자량이므로, 알칼리 가용성 수지 등과 비교하여 실란 커플링제에 접근하기 쉽다고 추정되고, 실라놀기 내지 알콕시실릴기의 경시 변화는 레이크 색재로부터 발생한 이온 성분의 영향이 큰 것으로 추정된다.
- [0055] 본 발명자들은 가일층 검토의 결과, 알칼리 가용성 수지로서 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지를 선택하여 사용함으로써, 상기 실란 커플링제를 사용하지 않은 경우라도, 제조 직후 및 장기 보관 후에 있어서도 기관과의 밀착성이 우수하다는 지견을 얻었다. 상기 특정한 알칼리 가용성 수지는 산가가 80mgKOH/g 이상이므로, 수지 중에 포함되는 산성기의 수가 비교적 많아, 당해 산성기가 기관과의 밀착성에 기여하는 것으로 추정된다. 또한, 상기 특정한 알칼리 가용성 수지는 측쇄에 이중 결합을 가지므로, 컬러 필터 제조 시에 있어서의 수지 조성물의 경화 공정에 있어서, 당해 알칼리 가용성 수지끼리, 내지 당해 알칼리 가용성 수지와 다관능 단량체 등이 가교 결합을 형성할 수 있다. 그 결과, 착색층의 경화 시의 수축이 억제되어 기관과의 밀착성이 우수한 것으로 추정된다. 또한, 이와 같은 가교 반응에 의해, 현상 시의 알칼리 현상액에 대한 내성도 향상되는 것으로 추정된다.
- [0056] 또한, 본 발명자들은 탄화수소환을 갖는 알칼리 가용성 수지를 사용함으로써, 얻어진 착색층의 내용제성, 특히 착색층의 팽윤이 억제된다는 지견을 얻었다. 작용에 대해서는 미해명이지만, 착색층 내에 부피가 큰 탄화수소환이 포함됨으로써, 착색층 내에 있어서의 분자의 움직임이 억제되어, 도막의 강도가 높아지는 결과, 용제에 의

한 팽윤이 억제되는 것으로 추정된다.

- [0057] 이들의 점에서, 상기 실란 커플링제의 함유 비율을 착색 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하로 함으로써, 경시적인 밀착성의 변화나 감도의 변화를 억제할 수 있게 되고, 또한 상기 실란 커플링제의 함유 비율을 착색 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하로 해도, 기관과의 밀착성이 우수한 착색 수지 조성물로 할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명에 있어서는, 레이크 색재와, 산가가 80mgKOH/g 이상인 알칼리 가용성 수지를 조합하여 사용하고 있는, 산성기를 비교적 많이 갖는 알칼리 가용성 수지는 상기 레이크 색재의 미립자 표면에 존재하고 있는 염료 혹은 레이크화제가 갖는 염기성기와 상호 작용하기 쉽고, 그 결과, 알칼리 가용성 수지가 상기 레이크 색재의 표면에 흡착하기 쉬운 것으로 추정된다. 당해 알칼리 가용성 수지는 비교적 산가가 높기 때문에 일단 흡착하면, 고온 가열 시에 있어서는 해리되기 어려워, 색재의 분해 등을 보다 억제할 수 있고, 휘도의 저하가 억제되고, 내열성이 각별히 향상되는 것으로 추정된다.
- [0059] 따라서, 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 레이크 색재를 사용한 경우라도 당해 착색 수지 조성물의 감도의 경시 안정성을 향상시키고, 당해 착색 수지 조성물을 장기 보관 후에 사용해도 기관 밀착성이 우수하고, 또한 착색성도 우수한 착색층을 얻을 수 있다.
- [0060] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 적어도 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제를 함유하는 것이고, 상기 특정한 함유 비율로 실란 커플링제를 함유할 수 있고, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 한, 필요에 따라 다른 성분을 더 함유할 수 있는 것이다. 이하, 이와 같은 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물의 각 성분들에 대해 순서대로 상세하게 설명한다.
- [0061] [레이크 색재]
- [0062] 본 발명의 레이크 색재란, 용제에 가용성의 색재가 카운터 이온과 염 형성하여 불용화한 색재를 말한다. 레이크 색재는 통상, 후술하는 색재와, 후술하는 레이크화제를 용제 중에서 혼합함으로써 얻을 수 있다. 상기 용제에 가용성의 색재로서는, 컬러 필터의 고휘도화의 관점에서, 투과율이 높은 염료를 사용하는 것이 바람직하다. 당해 염료는 원하는 색조에 따라 적절히 선택하면 되고, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 크산텐계 염료, 시아닌계 염료, 인디고계 염료 등, 어떤 기본 골격(발색 부위)을 갖는 염료여도 된다. 또한, 상기 염료는 음이온성 치환기를 갖는 산성 염료나, 양이온성 치환기를 갖는 염기성 염료 등, 어떤 것으로 분류되는 염료여도 된다.
- [0063] 청색 착색층을 형성하는 경우에는, 고휘도화의 점에서, 그 중에서도 트리아릴메탄계 염료, 크산텐계 염료, 시아닌계 염료가 바람직하고, 트리아릴메탄계 염료인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 산성 염료로서는, 예를 들어 C. I. 애시드 바이올렛 29, 31, 33, 34, 36, 36:1, 39, 41, 42, 43, 47, 51, 63, 76, 103, 118, 126, C. I. 애시드 블루 2, 8, 14, 25, 27, 35, 37, 40, 41, 41:1, 41:2, 43, 45, 46, 47, 49, 50, 51, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 62, 62:1, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 78, 79, 80, 81, 96, 111, 124, 127, 127:1, 129, 137, 138, 143, 145, 150, 175, 176, 183, 198, 203, 204, 205, 208, 215, 220, 221, 225, 226, 227, 230, 231, 232, 233, 235, 239, 245, 247, 253, 257, 258, 260, 261, 264, 266, 270, 271, 272, 273, 274, 277, 277:1, 278, 280, 281, 282, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 298, 301, 302, 304, 305, 306, 307, 313, 316, 318, 322, 324, 327, 331, 333, 336, 339, 340, 343, 344, 350, C. I. 애시드 그린 10, 17, 25, 25:1, 27, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 44, 54, 59, 69, 71, 81, 84, 95, 101, 110, 117 등의 안트라퀴논계 산성 염료; C. I. 애시드 바이올렛 15, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 38, 49, 72, C. I. 애시드 블루 1, 3, 5, 7, 9, 19, 22, 83, 90, 93, 100, 103, 104, 109, C. I. 애시드 그린 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 18, 22, 50, 50:1 등의 트리아릴메탄계 산성 염료; C. I. 애시드 레드 50, 51, 52, 87, 92, 94, 289, 388, C. I. 애시드 바이올렛 9, 30, 102, 술포로다민 G, 술포로다민 B, 술포로다민 101, 술포로다민 640 등의 크산텐계 산성 염료 등을 들 수 있다. 크산텐계 산성 염료는 그 중에서도, C. I. 애시드 레드 50, C. I. 애시드 레드 52, C. I. 애시드 레드 289, C. I. 애시드 바이올렛 9, C. I. 애시드 바이올렛 30, C. I. 애시드 블루 19 등의 로다민계 산성 염료인 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, 시판되는 염기성 염료로서는, 예를 들어 C. I. 베이직 바이올렛 1, 3, 14, C. I. 베이직 블루 1, 5, 7, 8, 11, 26, C. I. 베이직 그린 1, 4 등의 트리아릴메탄계 염기성 염료; C. I. 베이직 옐로우 13, C. I. 베이직 레드 14 등의 시아닌계 염기성 염료; C. I. 베이직 레드 29 등의 아조계 염기성 염료; C. I. 베이직 바이올렛 11 등의 크산텐계 염기성 염료 등을 들 수 있다. 트리아릴메탄계 염기성 염료는 그 중에서도 C. I. 베이직 블

루 1, 5, 7, 8, 11, 26이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 트리아릴메탄계 염기성 염료로서는, 후술하는 일반식 (I')로 표현되는 색재의 양이온을 갖는 염료도 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0066] 이들 염료는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0067] 레이크 색재에 있어서 카운터 이온은 상기 염료의 종류에 따라 상이하고, 산성 염료의 카운터 이온은 양이온이고, 염기성 염료의 카운터 이온은 음이온이다. 그로 인해 상기 레이크화제는 상기 염료에 따라 적절히 선택하여 사용된다. 즉, 상기 산성 염료를 불용화하는 경우에는 레이크화제로서 당해 염료 카운터 양이온을 발생하는 화합물이 사용되고, 상기 염기성 염료를 불용화하는 경우에는 레이크화제로서 당해 염료의 카운터 음이온을 발생하는 화합물이 사용된다.

[0068] 산성 염료의 카운터 양이온으로서, 암모늄 양이온 외에, 금속 양이온이나, 무기 중합체 등을 들 수 있다.

[0069] 암모늄 이온을 발생하는 레이크화제로서는, 예를 들어 1급 아민 화합물, 2급 아민 화합물, 3급 아민 화합물 등을 적합한 것으로서 들 수 있고, 그 중에서도 내열성 및 내광성이 우수한 점에서, 2급 아민 화합물 또는 3급 아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

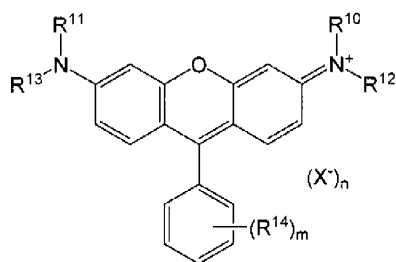
[0070] 또한, 금속 양이온을 발생하는 레이크화제로서는, 원하는 금속 이온을 갖는 금속염 중에서 적절히 선택하면 된다.

[0071] 산성 염료의 카운터 양이온은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0072] 산성 염료를 포함하는 레이크 색재로서는, 고휘도를 달성 가능해지는 점에서, 그 중에서도 크산텐계 염료를 포함하는 레이크 색재인 것이 바람직하다.

[0073] 당해 레이크 색재에 있어서의 크산텐계 산성 염료로서는, 그 중에서도 하기 일반식 (VI)으로 표현되는 화합물, 즉, 로다민계 산성 염료를 갖는 것이 바람직하다.

일반식 (V I)



[0074]

[0075] (일반식 (VI) 중, R^{10} 내지 R^{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 나타내고, R^{10} 과 R^{12} , R^{11} 과 R^{13} 이 결합하여 환 구조를 형성할 수 있음. R^{14} 는 산성기, X는 할로젠 원자를 나타냄. m은 0 내지 5의 정수를 나타냄. 일반식 (VI)은 산성기를 1개 이상 갖는 것이고, n은 0 이상의 정수임.)

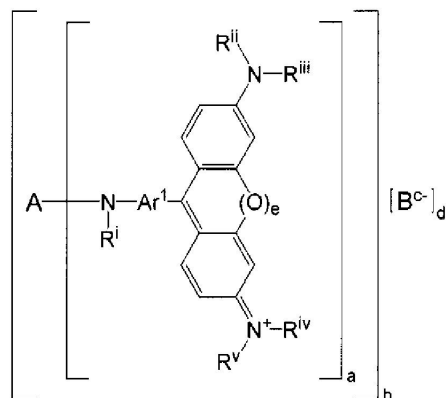
[0076] R^{10} 내지 R^{13} 에 있어서의 알킬기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 치환기를 갖고 있을 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소수가 1 내지 8인 직쇄 또는 분지의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 내지 5인 직쇄 또는 분지 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기가 가질 수 있는 치환기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아릴기, 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 치환된 알킬기로서는, 벤질기 등을 들 수 있고, 또한 치환기로서 할로젠 원자나, 산성기를 갖고 있을 수 있다.

[0077] R^{10} 내지 R^{13} 에 있어서의 아릴기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소수 6 내지 20의 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기를 들 수 있고, 그 중에서도 페닐기, 나프틸기 등을 갖는 기가 바람직하다. R^{10} 내지 R^{13} 에 있어서의 헤테로 아릴기는 탄소수 5 내지 20의 치환기를 갖고 있을 수 있는 헤테로 아릴기를 들 수 있고, 헤테로 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] 아릴기 또는 헤테로 아릴기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠 원자, 산성기, 수산기, 알콕시기, 카르바모일기, 카르복실산에스테르기 등을 들 수 있다.

- [0079] 또한, R^{10} 내지 R^{13} 은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0080] 산성기 또는 그의 염의 구체예로서는, 카르복시기($-COOH$), 카르복실라토기($-COO^-$), 카르복실산염기($-COOM$, 여기서 M은 금속 원자를 나타냄.), 술포네이트기($-SO_3^-$), 술포기($-SO_3H$), 술포산염기($-SO_3M$, 여기서 M은 금속 원자를 나타냄.) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 술포네이트기($-SO_3^-$), 술포기($-SO_3H$), 또는 술포산염기($-SO_3M$) 중 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다. 또한 금속 원자 M으로서, 나트륨 원자, 칼륨 원자 등을 들 수 있다.
- [0081] 일반식 (VI)으로 표현되는 화합물로서는, 고휘도화의 점에서, 그 중에서도, 애시드 레드 50, 애시드 레드 52, 애시드 레드 289, 애시드 바이올렛 9, 애시드 바이올렛 30, 애시드 블루 19 등이 바람직하다.
- [0082] 또한, 내열성의 점에서는 일반식 (VI)에 있어서, $m=1$, 또한 $n=0$ 인 베타인 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0083] 상기 크산텐계 산성 염료의 금속 레이크 색재는, 레이크화제로서 금속 원자를 포함하는 것이 사용된다. 금속 원자를 포함하는 레이크화제를 사용함으로써, 색재의 내열성이 높아진다. 이와 같은 레이크화제로서는, 2가 이상의 금속 양이온이 되는 금속 원자를 포함하는 레이크화제가 바람직하다.
- [0084] 한편, 염기성 염료의 카운터 음이온으로서, 유기 음이온이어도 되고, 무기 음이온이어도 된다. 당해 유기 음이온으로서, 음이온성기를 치환기로서 갖는 유기 화합물을 들 수 있다.
- [0085] 또한, 유기 음이온으로서 공지의 산성 염료를 사용할 수 있다. 이 경우, 레이크 색재는 산성 염료와 염기성 염료가 이온쌍이 되어 존재한다.
- [0086] 이들 유기 음이온을 발생하는 레이크화제로서는, 상기의 유기 음이온의 알칼리 금속염이나 알칼리 토금속염 등을 들 수 있다.
- [0087] 한편, 무기 음이온으로서, 예를 들어 옥소산의 음이온(인산 이온, 황산 이온, 크롬산 이온, 텅스텐산 이온(WO_4^{2-}), 몰리브덴산 이온(MoO_4^{2-}) 등)이나, 복수의 옥소산이 축합한 폴리산 음이온 등의 무기 음이온이나 그의 혼합물을 들 수 있다.
- [0088] 상기 폴리산으로서, 이소폴리산 음이온($(M_mO_n)^{c-}$)여도 되고 헤테로폴리산 음이온($(X_1M_mO_n)^{c-}$)여도 된다. 상기 이온식 중, M은 폴리 원자, X는 헤테로 원자, m은 폴리 원자의 조성비, n은 산소 원자의 조성비를 나타낸다. 폴리 원자 M로서는, 예를 들어 Mo, W, V, Ti, Nb 등을 들 수 있다. 또한, 헤테로 원자 X로서는, 예를 들어 Si, P, As, S, Fe, Co 등을 들 수 있다.
- [0089] 그 중에서도, 내열성의 점에서, 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W) 중 적어도 한쪽을 포함하는 폴리산 음이온인 것이 바람직하고, 적어도 텅스텐을 포함하는 c가의 폴리산 음이온인 것이 보다 바람직하다.
- [0090] 무기 음이온을 발생하는 레이크화제로서는, 상기 무기 음이온의 알칼리염이나 알칼리 금속염 등을 들 수 있다.
- [0091] 레이크 색재에 있어서의 염기성 염료의 카운터 음이온은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0092] 본 발명에 있어서 레이크 색재는 내열성 및 내광성의 점에서, 그 중에서도 염기성 염료와 무기 음이온을 포함하는 레이크 색재인 것이 바람직하고, 또한 염기성 염료와 폴리산 음이온인 것이 보다 바람직하다. 폴리산 음이온을 포함하는 레이크 색재의 경우에는, 실란 커플링제가 경시로 변화를 받기 쉽지만, 본 발명에 있어서는, 당해 실란 커플링제의 함유 비율이 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하이므로, 당해 경시 변화의 영향이 작은 한편, 내열성 및 내광성이 높으므로, 본원의 레이크 색재로서 특히 적합하게 사용된다.
- [0093] 본 발명에 있어서는, 상기 레이크 색재가, 컬러 필터의 휘도를 향상시킬 수 있는 점에서, 트리아릴메탄계 염료를 갖는 레이크 색재를 포함하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 트리아릴메탄계 염기성 염료와, 폴리산 음이온을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0094] 본 발명에 있어서, 상기 레이크 색재는 내열성 및 내광성이 우수하고, 컬러 필터의 고휘도화를 달성하는 점에서, 그 중에서도, 하기 일반식 (I)로 표현되는 색재 및 하기 일반식 (II)로 표현되는 색재에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (I)로 표현되는 색재인 것이, 분자 회합 상태를 형성하고 있어, 보다 우수한 내열성을 나타내는 점에서 바람직하다.

일반식 (I)



[0095]

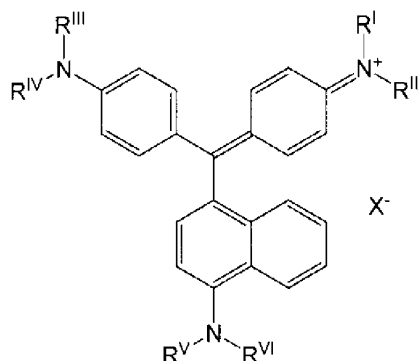
[0096]

(일반식 (I) 중, A는 N과 직접 결합하는 탄소 원자가 π 결합을 갖지 않는 a개의 유기기이며, 당해 유기기는 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기, 또는 당해 지방족 탄화수소기를 갖는 방향족기를 나타내고, 탄소쇄 중에 O, S, N이 포함되어 있을 수 있음. B^c는 적어도 텅스텐을 포함하는 c개의 폴리산 음이온을 나타냄. Rⁱ 내지 R^v는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있을 수 있는 알킬기 또는 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기를 나타내고, Rⁱⁱ와 Rⁱⁱⁱ, R^{iv}와 R^v가 결합하여 환 구조를 형성할 수 있음. Ar¹은 치환기를 갖고 있을 수 있는 2개의 방향족기를 나타냄. 복수 있는 Rⁱ 내지 R^v 및 Ar¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있음.

[0097]

a 및 c는 2 이상의 정수, b 및 d는 1 이상의 정수를 나타냄. e는 0 또는 1이고, e가 0일 때 결합은 존재하지 않음. 복수 있는 e는 동일하거나 상이할 수 있음.)

일반식 (II)



[0098]

[0099]

(일반식 (II) 중, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V 및 R^{VI}는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, X⁻는 (SiMoW₁₁O₄₀)⁴⁻/4 및 (P₂Mo₃W_{18-y}O₆₂)⁶⁻/6 중 적어도 하나로 표현되고, y=1, 2 또는 3의 정수인 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온을 나타냄.)

[0100]

상기 일반식 (I)로 표현되는 색재는 도 4에 나타난 바와 같이, 2가 이상의 음이온(202)과, 2가 이상의 양이온(201)을 포함하므로, 당해 색재의 응집체에 있어서는, 음이온과 양이온이 단순히 1분자 대 1분자로 이온 결합되어 있는 것이 아니라, 이온 결합(203)을 통해 복수의 분자가 회합하는 분자 회합체(210)를 형성하는 것으로 추정된다. 그로 인해, 일반식 (I)로 표현되는 색재의 겔보기 분자량은 종래의 레이크 색재의 분자량에 비해 각별히 증대한다. 이와 같은 분자 회합체의 형성에 의해 고체 상태에서의 응집력이 보다 높아져, 열 운동을 저하시키고, 이온쌍의 해리나 양이온부의 분해를 억제할 수 있어, 내열성이 향상된다고 추정된다.

[0101]

일반식 (I)에 있어서의 A는, N(질소 원자)과 직접 결합하는 탄소 원자가 π 결합을 갖지 않는 a개의 유기기이며, 당해 유기기는 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기, 또는 당해 지방족 탄화수소기를 갖는 방향족기를 나타내고, 탄소쇄 중에 O(산소 원자), S(황 원자), N(질소 원자)이 포함되어 있을 수 있다. N과 직접 결합하는 탄소 원자가 결합을 갖지 않으므로, 양이온성의 발색 부위

가 갖는 색조나 투과율 등의 색 특성은 연결기 A나 다른 발색 부위의 영향을 받지 않고, 단량체와 동일한 색을 유지할 수 있다. 또한, 내열성의 점에서는, A가 실록산 결합을 갖지 않는 것이 바람직하고, Si(규소 원자)를 갖지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0102] A에 있어서, 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기는, N과 직접 결합하는 말단의 탄소 원자가 π 결합을 갖지 않으면, 직쇄, 분지 또는 환상 중 어떤 것이어도 되고, 말단 이외의 탄소 원자가 불포화 결합을 갖고 있을 수 있고, 치환기를 갖고 있을 수 있고, 탄소쇄 중에, O, S, N이 포함되어 있을 수 있다. 예를 들어, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 아미드기 등이 포함되어 있을 수 있고, 수소 원자가 또한 할로젠 원자 등으로 치환되어 있을 수 있다.

[0103] 또한, A에 있어서 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 방향족기는, 적어도 N과 직접 결합하는 말단에 포화 지방족 탄화수소기를 갖는 지방족 탄화수소기를 갖는, 단환 또는 다환 방향족기를 들 수 있고, 치환기를 갖고 있을 수 있고, O, S, N이 포함되는 복소환이어도 된다.

[0104] 그 중에서도, 골격의 건뢰성의 점에서, A는 환상의 지방족 탄화수소기 또는 방향족기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0105] 환상의 지방족 탄화수소기로서는, 그 중에서도 유교 지환식 탄화수소기가, 골격의 건뢰성의 점에서 바람직하다. 유교 지환식 탄화수소기란, 지방족환 내에 가교 구조를 갖고, 다환 구조를 갖는 다환상 지방족 탄화수소기를 말하고, 예를 들어 노르보르난, 비시클로[2.2.2]옥탄, 아다만탄 등을 들 수 있다. 유교 지환식 탄화수소기 중에서도 노르보르난이 바람직하다. 또한, 방향족기로서는, 예를 들어 벤젠환, 나프탈렌환을 포함하는 기를 들 수 있고, 그 중에서도 벤젠환을 포함하는 기가 바람직하다. 예를 들어, A가 2가의 유기기인 경우, 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬렌기나, 크실틸렌기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 2개 치환한 방향족기 등을 들 수 있다.

[0106] 일반식 (I)에 있어서의 가수 a는 양이온을 구성하는 발색성 양이온 부위의 수이고, a는 2 이상의 정수이다. 본 발명의 색재에 있어서는, 양이온의 가수 a가 2 이상이므로, 내열성이 우수하다. a의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 제조의 용이성의 점에서, a가 4 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0107] R^i 내지 R^v 에 있어서의 알킬기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 탄소수가 1 내지 8인 직쇄 또는 분지 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 내지 5인 직쇄 또는 분지 알킬기인 것이, 휘도 및 내열성의 점에서 보다 바람직하다. 그 중에서도, R^i 내지 R^v 에 있어서의 알킬기가 에틸기 또는 메틸기인 것이 특히 바람직하다. 알킬기가 가질 수 있는 치환기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아릴기, 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 치환된 알킬기로서는, 벤질기 등을 들 수 있다.

[0108] R^i 내지 R^v 에 있어서의 아릴기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 아릴기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0109] 그 중에서도 화학적 안정성의 점에서 R^i 내지 R^v 로서는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기, 또는 R^{ii} 와 R^{iii} , R^{iv} 와 R^v 가 결합하여 피롤리딘환, 피페리딘환, 모르폴린환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0110] R^i 내지 R^v 는 각각 독립적으로 상기 구조를 취할 수 있지만, 그 중에서도 색순도의 점에서 R^i 이 수소 원자인 것이 바람직하고, 또한 제조 및 원료 조달의 용이함의 점에서 R^{ii} 내지 R^v 가 모두 동일한 것이 보다 바람직하다.

[0111] Ar^1 에 있어서의 2가의 방향족기는 특별히 한정되지 않는다. Ar^1 에 있어서의 방향족기로서는, A에 있어서의 방향족기로 예시한 것과 동일한 것으로 할 수 있다.

[0112] Ar^1 은 탄소수가 6 내지 20인 방향족기인 것이 바람직하고, 탄소수가 10 내지 14인 축합 다환식 탄소환을 포함하는 방향족기가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 구조가 단순하고 원료가 저렴한 점에서 페닐렌기나 나프틸렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0113] 1분자 내에 복수 있는 R^i 내지 R^v 및 Ar^1 은 동일하거나 상이할 수 있다. R^i 내지 R^v 및 Ar^1 의 조합에 의해, 원하

는 색으로 조정할 수 있다.

[0114] 일반식 (I)로 표현되는 색재에 있어서, 음이온부(B^{\ominus})는 적어도 텅스텐을 포함하고, 몰리브덴을 포함하고 있을 수 있는 c가의 폴리산 음이온을 나타낸다.

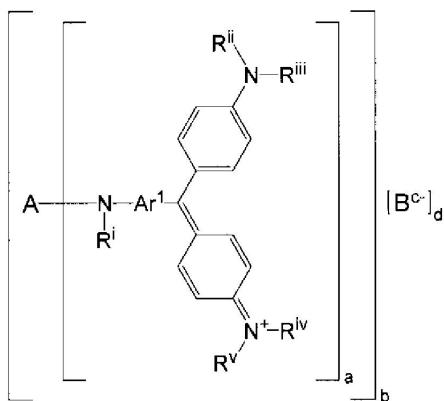
[0115] 일반식 (I)로 표현되는 색재에 있어서의 폴리산 음이온은 상기의 음이온을 1종 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있고, 2종 이상 조합하여 사용하는 경우에는, 폴리산 음이온 전체에 있어서의 텅스텐과 몰리브덴의 비가 90:10 내지 100:0인 것이 내열성과 내광성의 점에서 바람직하다.

[0116] 일반식 (I)에 있어서의 b는 양이온의 수를, d는 분자 회합체 중의 음이온의 수를 나타내고, b 및 d는 1 이상의 정수를 나타낸다. b가 2 이상인 경우, 분자 회합체 중에 복수 있는 양이온은 1종 단독이거나, 2종 이상이 조합되어 있을 수 있다. 또한, d가 2 이상인 경우, 분자 회합체 중에 복수 있는 음이온은 1종 단독이거나, 2종 이상이 조합되어 있을 수 있고, 유기 음이온과 무기 음이온을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0117] 일반식 (I)에 있어서의 e는 0 또는 1의 정수이다. e=0은 트리아릴메탄 골격을 나타내고, e=1은 크산텐 골격을 나타낸다. 복수 있는 e는 동일하거나 상이할 수 있다. 즉, 예를 들어 트리아릴메탄 골격만, 또는 크산텐 골격만을 복수 갖는 양이온부여도 되고, 1분자 내에, 트리아릴메탄 골격과 크산텐 골격의 양쪽을 포함하는 양이온부여도 된다. 색순도의 점에서는, 동일 골격만을 갖는 음이온부인 것이 바람직하다. 한편, 트리아릴메탄 골격과 크산텐 골격의 양쪽을 포함하는 양이온부로 함으로써, 일반식 (I)로 표현되는 색재는 원하는 색으로 조정할 수 있다

[0118] 본 발명에 있어서는, 일반식 (I)로 표현되는 색재에 있어서의 e가 0, 즉, 하기 일반식 (I')로 표현되는 색재를 사용하는 것이, 원하는 색으로 조정하기 쉬운 점에서 보다 바람직하다.

일반식 (I')



[0119]

(일반식 (I') 중의 각 부호는 상기 일반식 (I)과 마찬가지로임)

[0120]

[0121] 또한, 일반식 (I)로 표현되는 색재가 크산텐 골격을 갖는 경우, 후술하는 크산텐계 염료에도 포함될 수 있지만, 일반식 (I)로 표현되는 색재에 해당하는 한, 본 발명에 있어서는, 일반식 (I)로 표현되는 색재에 해당하는 것으로 취급하는 것으로 한다.

[0122] 일반식 (I)로 표현되는 색재의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 국제 공개 제2012/144520호 공보에 기재된 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0123] 한편, 일반식 (II)로 표현되는 색재는 트리아릴메탄계 염료를 레이크화한 색재이므로, 종래의 염료와 마찬가지로, 고휘도화에 적합하다. 또한, 상기 특정한 헥사포리옥소메탈레이트 음이온을 사용하고 있으므로, 종래의 색재와 비교하여 내열성이나 내광성이 우수하다.

[0124] 상기 일반식 (II)의 R^I 내지 R^{VI} 의 탄소수 1 내지 3의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기 등을 들 수 있다.

[0125] 트리아릴메탄 골격을 갖는 양이온 부분의 구조는 원하는 색도 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 그 중에서도, 고휘도 및 고콘트라스트를 달성하기 쉬운 점에서는, 종래 공지의 트리아릴메탄계 염료의 양이온 부분과 동일한 구조를 갖는 것이 바람직하다. 구체예로서는, 예를 들어 일반식 (II)에 있어서, R^I 내지 R^V 가 에틸기이고, R^{VI}

이 수소 원자인 베이직 블루 7, R^I 내지 R^{IV} 가 메틸기, R^V 가 페닐기, R^{VI} 이 수소 원자인 베이직 블루 26, R^I 내지 R^{IV} 가 메틸기, R^V 가 에틸기, R^{VI} 이 수소 원자인 베이직 블루 11, R^I 내지 R^V 가 메틸기, R^{VI} 이 페닐기인 베이직 블루 8 등의 양이온 부분을 들 수 있고, 고휘도 및 고콘트라스트를 달성하기 쉬운 점에서, 그 중에서도 베이직 블루 7과 동일한 양이온 부분의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0126] 상기 일반식 (II)의 X^- 는 $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 및 $(P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$ 중 적어도 하나로 표현되고, $y=1, 2$ 또는 3의 정수인 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온이다. 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재에 있어서의 X^- 로서는, $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 또는 $P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$ 의 1종만을 사용해도 되고, $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 및 $P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$ 의 2종을 혼합하여 사용해도 된다.

[0127] $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 로 표현되는 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온은 대응하는 헤테로폴리산, 또는 대응하는 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염으로서, 예를 들어 Journal of American Chemical Society, 104(1982) p3194에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있다. 구체적으로는, 질산 수용액과 몰리브덴산 알칼리 금속염 수용액을 혼합 교반하고, 이것에 $K_8(\alpha$ 형 $SiW_{11}O_{39})$ 을 가하여, 2 내지 6시간 교반함으로써 헤테로폴리산을 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 헤테로폴리산을 알칼리 금속 염화물과 반응시킴으로써, 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염으로 할 수 있다.

[0128] 또한, $(P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$ 으로 표현되는 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온은 대응하는 헤테로폴리산, 또는 대응하는 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염으로서, 예를 들어 Inorganic Chemistry, vol 47, p3679에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있다. 구체적으로는 텅스텐산 알칼리 금속염과 몰리브덴산 알칼리 금속염을 물에 용해시키고, 이것에 인산을 가하고, 가열 교반하면서 5 내지 10시간 가열 환류함으로써 헤테로폴리산을 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 헤테로폴리산을 알칼리 금속염 화합물과 반응시킴으로써 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염으로 할 수 있다. 또한, 상기 텅스텐산 알칼리 금속염과 몰리브덴산 알칼리 금속염의 투입량을 적절히 조정함으로써, 상기 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온에 있어서의 몰리브덴의 수 y 를 1 내지 3의 범위로 조정할 수 있다.

[0129] 또한, 몰리브덴산 알칼리 금속염을 물에 용해시키고, 이것에 염산을 가하고, 계속해서 $K_{10}(\alpha 2$ 형 $P_2W_{17}O_{61})$ 과 같은, $\alpha 2$ 형의 결손 도슨형 인텅스텐산 알칼리 금속염을 가하고, 10 내지 30℃에서 30분 내지 2시간 교반함으로써, y 에 분포가 없는 $P_2Mo_1W_{17}O_{62}$ 만을 얻을 수도 있다.

[0130] 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염으로서, 예를 들어 $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$, $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$, $K_6(P_2Mo_2W_{16}O_{62})$, $K_6(P_2Mo_3W_{15}O_{62})$ 등을 들 수 있다.

[0131] 얻어진 헤테로폴리옥소메탈레이트 음이온에 대응하는 헤테로폴리산, 또는 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염과, 원하는 구조를 갖는 염료를 염 치환함으로써, 상기 일반식 (II)로 표현되는 색재를 얻을 수 있다. 염 치환의 반응 수율이 높은 점에서, 헤테로폴리산보다도, 헤테로폴리옥소메탈레이트 알칼리 금속염을 사용하는 것이 바람직하다.

[0132] 상기 일반식 (II)로 표현되는 색재는 결정수를 갖는 수화물이어도 되고, 무수물이어도 된다. 또한, 상기 일반식 (II)로 표현되는 색재는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0133] 본 발명에 있어서 레이크 색재는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 그 중에서도, 일반식 (I)로 표현되는 레이크 색재와, 상기 크산텐계 염료를 포함하는 레이크 색재를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] <다른 색재>

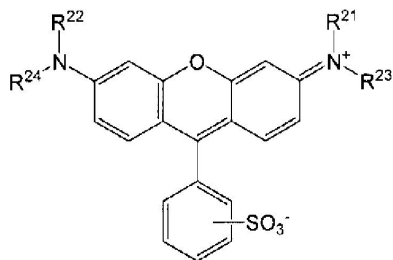
[0135] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 색조의 제어를 목적으로 하여, 다른 색재를 더 함유할 수 있다. 다른 색재로서는, 공지의 안료 및 염료를 들 수 있고, 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0136] 원하는 색조를 얻을 수 있는 점에서 다른 색재로서, 디옥사진계 색재 및 크산텐계 색재에서 선택되는 1종 이상

을 더 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 디옥사진 안료의 구체예로서는, 피그먼트 바이올렛 23 등을 들 수 있다. 또한 바람직한 크산텐계 색재의 구체예로서는, 애시드 레드 51, 52, 87, 92, 94, 289, 388, C. I. 애시드 바이올렛 9, 30, 102, 술포로다민 G, 술포로다민 B, 술포로다민 101, 술포로다민 640 등 외에, 일본 특허 공개 제2010-32999호 공보, 일본 특허 공개 제2010-211198호 공보, 일본 특허 제4492760호 공보 등에 기재된 크산텐계 염료 등을 들 수 있다.

[0137] 본 발명에 있어서는, 크산텐계 색재 중에서도 애시드 레드 289, 또는 하기 일반식 (III)으로 표현되는 크산텐계 색재를 사용하는 것이, 내열성 및 내광성의 점에서 바람직하다.

일반식 (III)



[0138]

[0139] (일반식 (III) 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기이고, R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로, 아릴기 또는 헤테로아릴기임)

[0140] R^{21} 및 R^{22} 에 있어서의 알킬기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 치환기를 갖고 있을 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상 알킬기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탄소수가 1 내지 8인 직쇄 또는 분지의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 내지 5인 직쇄 또는 분지의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기가 가질 수 있는 치환기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아릴기, 할로젠 원자, 수산기 등을 들 수 있고, 치환된 알킬기로서는, 벤질기 등을 들 수 있고, 또한 치환기로서 할로젠 원자를 갖고 있을 수 있다.

[0141] R^{21} 내지 R^{24} 에 있어서의 아릴기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소수 6 내지 20의 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기를 들 수 있고, 그 중에서도 페닐기, 나프틸기 등을 갖는 기가 바람직하다. R^{23} 및 R^{24} 에 있어서의 헤테로아릴기는 탄소수 5 내지 20의 치환기를 갖고 있을 수 있는 헤테로아릴기를 들 수 있고, 헤테로 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 포함하는 것이 바람직하다.

[0142] 아릴기 또는 헤테로아릴기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기, 카르바모일기, 카르복실산에스테르기 등을 들 수 있다.

[0143] 또한, 일반식 (III)에 있어서는, 내광성의 점에서, R^{21} 내지 R^{24} 는 산성기를 갖지 않는 것이다.

[0144] 일반식 (III)에 있어서, 크산텐 골격을 치환하는 벤젠환이 갖는 술포네이트기($-SO_3^-$)의 치환 위치는 특별히 한정되지 않지만, 크산텐 골격에 대해, 오르토 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하고, 술포네이트기가 크산텐 골격에 대해 오르토 위치로 치환되어 있는 것이, 내광성의 점에서 바람직하다.

[0145] 일반식 (III)으로 표현되는 화합물은 술포네이트기를 1개 갖고, 금속 이온이나 할로젠 원자를 갖지 않는다. 또한, R^{21} 내지 R^{24} 는 수소 원자가 아니고, R^{23} 및 R^{24} 는 아릴기 또는 헤테로아릴기 중 어느 하나라는 특징을 갖는다.

[0146] 상기 일반식 (III)으로 표현되는 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 일본 특허 공개 제 2010-211198호 공보를 참고로 얻을 수 있다.

[0147] 상기 레이크 색재에 다른 색재를 조합하여 사용하는 경우의 색재의 배합 비율은 원하는 색조가 얻어지도록 적절히 조정하면 된다. 내열성 및 내광성이 우수한 점에서는, 그 중에서도 레이크 색재와 다른 색재를 혼합 색재 전량 100질량부에 대해, 상기 레이크 색재가 30 내지 100질량부인 것이 바람직하고, 60 내지 99질량부인 것이 보다 바람직하고, 70 내지 98질량부인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0148] [분산제]

[0149] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서, 상기 레이크 색제는 분산제에 의해 용제 중에 분산시켜 사용된다. 본 발명에 있어서 분산제는 종래 공지된 분산제 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 분산제로서는, 예를 들어 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양쪽성, 실리콘계, 불소계 등의 계면 활성제를 사용할 수 있다. 계면 활성제 중에서도, 균일하고, 미세하게 분산할 수 있는 점에서, 고분자 분산제가 바람직하다.

[0150] 고분자 분산제로서는, 예를 들어 폴리아크릴산에스테르 등의 불포화 카르복실산에스테르의 (공)중합체류; 폴리아크릴산 등의 불포화 카르복실산의 (공)중합체의 (부분) 아민염, (부분) 암모늄염이나 (부분) 알킬아민염류; 수산기 함유 폴리아크릴산에스테르 등의 수산기 함유 불포화 카르복실산에스테르의 (공)중합체나 그들의 변성물; 폴리우레탄류; 불포화폴리아미드류; 폴리실록산류; 장쇄 폴리아미노아미드인산염류; 폴리에틸렌이민 유도체(폴리(저급 알킬렌 이민)와 유리 카르복실기 함유 폴리에스테르의 반응에 의해 얻어지는 아미드나 그들의 염기); 폴리알릴아민 유도체(폴리알릴아민과, 유리의 카르복실기를 갖는 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 에스테르와 아미드의 공중합물(폴리에스테르아미드)의 3종의 화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물) 등을 들 수 있다.

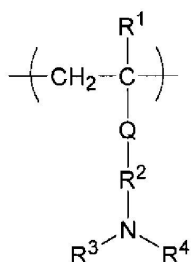
[0151] 고분자 분산제로서는, 그 중에서도 상기 레이크 색제를 적합하게 분산할 수 있고, 분산 안정성이 양호한 점에서, 주쇄 또는 측쇄에 질소 원자를 포함하고, 아민기를 갖는 고분자 분산제가 바람직하고, 그 중에서도 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 고분자 분산제인 것이, 분산성이 양호하여 도막 형성 시에 이물을 석출하지 않고, 용제에의 재용해성이 우수한 점에서 바람직하다.

[0152] 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체를 분산제로서 사용함으로써, 상기 레이크 색제의 분산성 및 분산 안정성이 향상된다. 3급 아민을 갖는 반복 단위는 상기 레이크 색제와 친화성을 갖는 부위이다. 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 고분자 분산제는, 통상, 용제와 친화성을 갖는 부위가 되는 반복 단위를 포함한다. 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체로서는, 그 중에서도 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 블록부와, 용제 친화성을 갖는 블록부를 갖는 블록 공중합체인 것이, 내열성이 우수하고, 고휘도가 되는 도막이 형성 가능해지는 점에서 바람직하다.

[0153] 3급 아민을 갖는 반복 단위는 3급 아민을 갖고 있으면 되고, 해당 3급 아민은 블록 중합체의 측쇄에 포함되어 있어도 되고, 주쇄를 구성하는 것이어도 된다.

[0154] 그 중에서도 측쇄에 3급 아민을 갖는 반복 단위인 것이 바람직하고, 그 중에서도 주쇄 골격이 열분해되기 어렵고, 내열성이 높은 점에서, 하기 일반식 (IV)로 표현되는 구조인 것이 보다 바람직하다.

일반식 (IV)



[0155]

[0156] (일반식 (IV) 중, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기, Q는 2가의 연결기, R^2 는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, $-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 로 나타나는 2가의 유기기, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수 있는 쇠상 또는 환상의 탄화수소기를 나타내거나, R^3 및 R^4 가 서로 결합하여 환상 구조를 형성함. R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기임.

[0157] x는 1 내지 18의 정수, y는 1 내지 5의 정수, z는 1 내지 18의 정수를 나타냄.)

[0158] 상기 일반식 (IV)의 2가의 연결기 Q로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 아릴렌기, $-\text{CONH}-$ 기, $-\text{COO}-$ 기, 탄소수 1 내지 10의 에테르기($-\text{R}'-\text{OR}''-$; R' 및 R'' 는 각각 독립적으로, 알킬렌기) 및 이들의 조합 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얻어진 중합체의 내열성이나 용제로서 적합하게 사용되는 프로필렌글리콜모노메틸에

테트라세테이트(PGMEA)에 대한 용해성, 또한 비교적 저렴한 재료인 점에서, Q는 -COO-기인 것이 바람직하다.

[0159] 상기 일반식 (IV)의 2개의 유기기 R^2 는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기, $-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-$ 이다. 상기 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기는 직쇄상, 분지상 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 각종 부틸렌기, 각종 펜틸렌기, 각종 헥실렌기, 각종 옥틸렌기 등이다.

[0160] R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0161] 상기 R^2 로서는, 분산성의 관점에서, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기가 바람직하고, 그 중에서도, R^2 가 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기인 것이 더욱 바람직하고, 메틸렌기 및 에틸렌기가 보다 바람직하다.

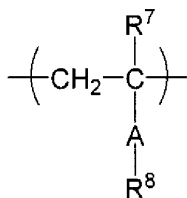
[0162] 상기 일반식 (IV)의 R^3 , R^4 가 서로 결합하여 형성하는 환상 구조로서는, 예를 들어 5 내지 7원환의 질소 함유 복소환 단환 또는 이들이 2개 축합하여 이루어지는 축합환을 들 수 있다. 해당 질소 함유 복소환은 방향성을 갖지 않는 것이 바람직하고, 포화환이라면 보다 바람직하다.

[0163] 상기 일반식 (IV)로 표현되는 반복 단위로서는, (메트)아크릴로일옥시프로필디메틸아민, (메트)아크릴로일옥시에틸디메틸아민, (메트)아크릴로일옥시프로필디에틸아민, (메트)아크릴로일옥시에틸디에틸아민 등으로부터 유도되는 반복 단위를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0164] 상기 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 블록부(이하, A 블록이라고 기재하는 경우가 있음)와 용제 친화성을 갖는 블록부(이하, B 블록이라고 기재하는 경우가 있음)를 갖는 블록 공중합체에 있어서, 용제 친화성을 갖는 블록부로서는, 용제 친화성을 양호하게 하여, 분산성을 향상시키는 점에서, 상기 일반식 (IV)로 표현되는 구성 단위를 갖지 않고, 상기 일반식 (IV)와 공중합 가능한 구성 단위를 갖는 용제 친화성 블록부를 갖는다. 본 발명에 있어서 블록 공중합체의 각 블록의 배치는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 AB 블록 공중합체, ABA 블록 공중합체, BAB 블록 공중합체 등으로 할 수 있다. 그 중에서도, 분산성이 우수한 점에서, AB 블록 공중합체 또는 ABA 블록 공중합체가 바람직하다.

[0165] 상기 일반식 (IV)와 공중합 가능한 구성 단위로서는, 레이크 색재의 분산성 및 분산 안정성을 향상시키면서, 내열성도 향상시키는 점에서, 하기 일반식 (V)로 표현되는 구성 단위인 것이 바람직하다.

일반식 (V)



[0166]

[0167] (일반식 (V) 중, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기, A는 직접 결합 또는 2개의 연결기, R^8 은 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}^9)-\text{CH}(\text{R}^{10})-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-$ 로 나타나는 1개의 기임. R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R^{11} 은 수소 원자, 혹은 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 또는 $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ 로 나타나는 1개의 기이고, R^{12} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기임. x는 1 내지 18의 정수, y는 1 내지 5의 정수, z는 1 내지 18의 정수를 나타냄. m은 3 내지 200의 정수, n은 10 내지 200의 정수를 나타냄.)

[0168] 상기 일반식 (V)의 2개의 연결기 A로서는, 상기 일반식 (IV)에 있어서의 Q와 동일한 것으로 할 수 있고, 얻어진 중합체의 내열성이나 용제로서 적합하게 사용되는 프로필렌글리콜노메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 대한 용해성, 또한 비교적 저렴한 재료인 점에서, A는 -COO-기인 것이 바람직하다.

[0169] R^8 에 있어서, 상기 탄소수 1 내지 18의 알킬기는 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어 메틸

기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 데실기, 각종 도데실기, 각종 테트라데실기, 각종 헥사데실기, 각종 옥타데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기, 시클로도데실기, 보르닐기, 이소보르닐기, 디시클로펜타닐기, 아다만틸기, 저급 알킬기 치환 아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 탄소수 2 내지 18의 알케닐기는 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 것이어도 된다. 이와 같은 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 각종 부테닐기, 각종 헥세닐기, 각종 옥테닐기, 각종 데세닐기, 각종 도데세닐기, 각종 테트라데세닐기, 각종 헥사데세닐기, 각종 옥타데세닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로옥테닐기 등을 들 수 있다.

[0171] 그 중에서도, 분산성, 기관 밀착성의 점에서 R^8 은 메틸기, 각종 부틸기, 각종 헥실기, 벤질기, 시클로헥실기, 히드록시에틸기가 바람직하다.

[0172] 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기로서는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기 등을 들 수 있다. 아릴기의 탄소수는 6 내지 24가 바람직하고, 6 내지 12가 더욱 바람직하다.

[0173] 치환기를 갖고 있을 수 있는 아르알킬기로서는, 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 비페닐메틸기 등을 들 수 있다. 아르알킬기의 탄소수는 7 내지 20이 바람직하고, 또한 7 내지 14가 바람직하다.

[0174] 아릴기나 아르알킬기 등의 방향환의 치환기로서는, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상의 알킬기 외에, 알케닐기, 니트로기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0175] 또한, 상기 R^{11} 은 수소 원자, 혹은 치환기를 가질 수 있는, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-CHO$, $-CH_2CHO$ 또는 $-CH_2COOR^{12}$ 로 나타나는 1가의 기이고, R^{12} 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기이다.

[0176] 상기 R^{11} 로 나타나는 1가의 기에 있어서, 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, F, Cl, Br 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0177] 상기 R^{11} 중 탄소수 1 내지 18의 알킬기 및 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기는 상기 R^8 에서 나타낸 바와 같다.

[0178] 상기 R^8 에 있어서, x, y 및 z는 상기 일반식 (IV)에 있어서의 R^2 와 마찬가지로이다.

[0179] 본 발명에 있어서 상기 블록 공중합체의 용제 친화성의 블록부의 유리 전이 온도(Tg)는 적절히 선택하면 된다. 내열성의 점에서, 그 중에서도, 용제 친화성의 블록부의 유리 전이 온도(Tg)가 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0180] 본 발명에 있어서의 용제 친화성의 블록부의 유리 전이 온도(Tg)는 하기 식으로 계산할 수 있다. 또한 마찬가지로 색재 친화성 블록부 및 블록 공중합체의 유리 전이 온도도 계산할 수 있다.

[0181] $1/Tg = \sum (X_i/Tg_i)$

[0182] 여기서는, 용제 친화성의 블록부는 i=1부터 n까지의 n개의 단량체 성분이 공중합하고 있는 것으로 한다. X_i 는 i번째의 단량체의 중량 분율($\sum X_i=1$), Tg_i 는 i번째의 단량체의 단독 중합체의 유리 전이 온도(절대 온도)이다. 단 \sum 는 i=1부터 n까지의 합을 취한다. 또한, 각 단량체의 단독 중합체 유리 전이 온도의 값(Tg_i)은 Polymer Handbook(3rd Edition)(J. Brandrup, E. H. Immergut 저(Wiley-Interscience, 1989))의 값을 채용할 수 있다.

[0183] 용제 친화성의 블록부를 구성하는 구성 단위의 수는 분산제의 아민가가 70mgKOH/g 이상 160mgKOH/g이 되는 범위에서 적절히 조정하면 된다. 그 중에서도, 용제 친화성 부위와 색재 친화성 부위가 효과적으로 작용하여, 색재의 분산성을 향상시키는 점에서, 용제 친화성의 블록부를 구성하는 구성 단위의 수는 10 내지 200인 것이 바람직하고, 10 내지 100인 것이 보다 바람직하고, 또한 10 내지 70인 것이 보다 바람직하다.

[0184] 용제 친화성의 블록부는 용제 친화성 부위로서 기능하도록 선택하면 되고, 용제 친화성의 블록부를 구성하는 반복 단위는 1종을 포함하는 것이어도 되고, 2종 이상의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0185] 본 발명의 분산제로서 사용되는 블록 공중합체에 있어서, 일반식 (IV)로 표현되는 구성 단위의 유닛수 m과, 용제 친화성의 블록부를 구성하는 다른 구성 단위의 유닛수 n의 비율 m/n으로서, 0.01 내지 1의 범위 내인 것이

바람직하고, 0.05 내지 0.7의 범위 내인 것이, 색재의 분산성, 분산 안정성의 점에서 보다 바람직하다.

- [0186] 본 발명에 있어서 분산제는 아민가가 70mgKOH/g 이상 160mgKOH/g 이하인 것을 선택하여 사용한다. 아민가가 상기 범위 내인 것에 의해, 점도의 경시 안정성이나 내열성이 우수함과 함께, 알칼리 현상성이나, 용제 재용해성도 우수하다. 본 발명에 있어서, 분산제의 아민가는 분산성 및 분산 안정성의 점에서, 그 중에서도, 아민가가 80mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 90mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 용제 재용해성의 점에서, 분산제의 아민가는 120mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 105mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0187] 아민가는 시료 1g 중에 포함되는 아민 성분을 중화하는 데 필요한 과염소산과 당량의 수산화칼륨의 mg수를 말하고, JIS-K7237에 정의된 방법에 의해 측정할 수 있다. 당해 방법에 의해 측정된 경우에는, 분산제 중의 유기산 화합물과 염 형성하고 있는 아미노기에 있어서, 통상, 당해 유기산 화합물이 해리되므로, 분산제로서 사용되는 블록 공중합체 그 자체의 아민가를 측정할 수 있다.
- [0188] 본 발명에 사용되는 분산제의 산가는 현상 잔사의 억제 효과가 발현되는 점에서, 하한으로서는, 1mgKOH/g 이상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 현상 잔사의 억제 효과가 보다 우수한 점에서, 분산제의 산가는 2mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 분산제의 산가는 현상 밀착성의 악화나 용제 재용해성의 악화를 방지할 수 있는 점에서, 상한으로서는 18mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 현상 밀착성 및 용제 재용해성이 양호해지는 점에서, 분산제의 산가는 16mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 14mgKOH/g 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0189] 본 발명에 사용되는 분산제에 있어서는, 염 형성 전의 블록 공중합체의 산가가 1mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 2mgKOH/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 현상 잔사의 억제 효과가 향상되기 때문이다. 또한, 염 형성 전의 블록 공중합체의 산가의 상한으로서는 18mgKOH/g 이하인 것이 바람직하지만, 16mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 14mgKOH/g 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 현상 밀착성 및 용제 재용해성이 양호해지기 때문이다.
- [0190] 색재 농도를 높이고, 분산제 함유량이 증가하면, 상대적으로 결합제량이 감소하므로, 착색 수지층이 현상 시에 하지 기판으로부터 박리되기 쉬워진다. 분산제가 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 B 블록을 포함하고, 상기 특정한 산가 및 유리 전이 온도를 가짐으로써, 현상 밀착성이 향상된다. 산가가 지나치게 높으면, 현상성이 우수하지만, 극성이 지나치게 높아 오히려 현상 시에 박리가 발생하기 쉬워진다고 추정된다.
- [0191] 또한, 본 발명에 있어서, 분산제의 유리 전이 온도는 현상 밀착성이 향상되는 점에서, 30℃ 이상인 것이 바람직하다. 즉, 분산제가, 염 형성 전 블록 공중합체이든, 염형 블록 공중합체이든, 그의 유리 전이 온도는 30℃ 이상인 것이 바람직하다. 분산제의 유리 전이 온도가 낮으면, 특히 현상액 온도(통상 23℃ 정도)에 근접하여, 현상 밀착성이 저하될 우려가 있다. 이는, 당해 유리 전이 온도가 현상액 온도에 근접하면, 현상 시에 분산제의 운동이 커지고, 그 결과, 현상 밀착성이 악화되기 때문이라고 추정된다. 유리 전이 온도가 30℃ 이상인 것에 의해, 현상 시의 분산제의 분자 운동이 억제되므로, 현상 밀착성의 저하가 억제된다고 추정된다.
- [0192] 분산제의 유리 전이 온도는 현상 밀착성의 점에서 그 중에서도 32℃ 이상이 바람직하고, 35℃ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 정청의 용이 등, 사용 시의 조작성 관점에서, 200℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0193] 본 발명에 있어서의 분산제의 유리 전이 온도는 JIS K7121에 준거하여, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 측정함으로써 구할 수 있다.
- [0194] 또한, 본 발명에 있어서 상기 분산제는 산가가 1mgKOH/g 이상 18mgKOH/g 이하이고, 유리 전이 온도가 30℃ 이상인 것이, 색재 분산 안정성이 우수하고, 착색 수지 조성물로 했을 때에, 현상 잔사의 발생이 억제되면서, 용제 재용해성이 우수하고, 또한 높은 현상 밀착성을 갖는 점에서 바람직하다.
- [0195] 색재 농도를 높이고, 분산제 함유량이 증가하면, 상대적으로 결합제량이 감소하므로, 착색 수지층이 현상 시에 하지 기판으로부터 박리되기 쉬워진다. 분산제가 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위를 포함하는 B 블록을 포함하고, 상기 특정한 산가 및 유리 전이 온도를 가짐으로써, 현상 밀착성이 향상된다. 그러나, 산가가 지나치게 높은 경우에는, 현상성이 우수하지만, 극성이 지나치게 높아 오히려 현상 시에 박리가 발생하기 쉬워진다고 추정된다.
- [0196] 상기 카르복시기 함유 단량체로서는, 일반식 (II)로 표현되는 구성 단위를 갖는 단량체와 공중합 가능하고, 불포화 이중 결합과 카르복시기를 함유하는 단량체를 사용할 수 있다. 이와 같은 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 비닐벤조산, 말레산, 말레산모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴

산 이량체 등을 들 수 있다. 또한, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체와 무수 말레산이나 무수 프탈산, 시클로헥산디카르복실산 무수물과 같은 환상 무수물과의 부가 반응물, ω -카르복시-폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등도 이용할 수 있다. 또한, 카르복시기의 전구체로서 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등의 산 무수물기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 공중합성이나 비용, 용해성, 유리 전이 온도 등의 점에서 (메트)아크릴산이 특히 바람직하다.

- [0197] 염 형성 전의 블록 공중합체 중, 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유 비율은 블록 공중합체의 산가가 상기 특정한 산가의 범위 내가 되도록 적절히 설정하면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 블록 공중합체의 전체 구성 단위의 합계 질량에 대해, 0.05 내지 4.5질량%인 것이 바람직하고, 0.07 내지 3.7질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0198] 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위의 함유 비율이 상기 하한값 이상인 것에 의해 현상 잔사의 억제 효과가 발현되고, 상기 상한값 이하인 것에 의해 현상 밀착성의 악화나 용제 재용해성의 악화를 방지할 수 있다.
- [0199] 또한, 카르복시기 함유 단량체 유래의 구성 단위는 상기 특정한 산가가 되면 되고, 1종을 포함하는 것이어도 되고, 2종 이상의 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0200] 또한, 본 발명에 사용되는 분산제의 유리 전이 온도를 특정한 값 이상으로 하여, 현상 밀착성이 향상되는 점에서, 단량체의 단독 중합체의 유리 전이 온도의 값(T_{gi})이 10℃ 이상인 단량체를, 합계로 B 블록 중에 75질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 85질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0201] 상기 블록 공중합체에 있어서, 상기 A 블록의 구성 단위의 유닛수 m 과, 상기 B 블록의 구성 단위의 유닛수 n 의 비율 m/n 으로서는, 0.05 내지 1.5의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.1 내지 1.0의 범위 내인 것이, 색재의 분산성, 분산 안정성의 점에서 보다 바람직하다.
- [0202] 상기 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 M_w 는 특별히 한정되지 않지만, 색재 분산성 및 분산 안정성을 양호한 것으로 하는 점에서, 1000 내지 20000인 것이 바람직하고, 2000 내지 15000인 것이 보다 바람직하고, 또한 3000 내지 12000인 것이 보다 바람직하다.
- [0203] 여기서, 중량 평균 분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구한다. 또한, 블록 공중합체의 원료가 되는 거대 단량체나 염형 블록 공중합체, 그래프트 공중합체에 대해서도 상기 조건으로 행한다.
- [0204] 상기 블록 공중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 공지의 방법에 의해 블록 공중합체를 제조할 수 있지만, 그 중에서 리빙 중합법으로 제조하는 것이 바람직하다. 연쇄 이동이나 실패가 일어나기 어려워, 분자량이 정렬된 공중합체를 제조할 수 있고, 분산성 등을 향상시킬 수 있기 때문이다. 리빙 중합법으로서는, 리빙 라디칼 중합법, 그룹 트랜스퍼 중합법 등의 리빙 음이온 중합법, 리빙 양이온 중합법 등을 들 수 있다. 이들 방법에 의해 단량체를 순차 중합함으로써 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, A 블록을 먼저 제조하고, A 블록에 B 블록을 구성하는 구성 단위를 중합함으로써, 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 또한, 상기의 제조 방법에 있어서 A 블록과 B 블록의 중합의 순서를 역으로 할 수도 있다. 또한, A 블록과 B 블록을 따로따로 제조하고, 그 후, A 블록과 B 블록을 커플링할 수도 있다.
- [0205] 이와 같은 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 블록부와 용제 친화성을 갖는 블록부를 갖는 블록 공중합체의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 제4911253호 공보에 기재된 블록 공중합체를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0206] 상기 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체를 분산제로서 사용하여, 상기 레이크 색재를 분산하는 경우에는, 레이크 색재 100질량부에 대해, 당해 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체의 함유량이 15 내지 300질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 250질량부인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내이면 분산성 및 분산 안정성이 우수하다.
- [0207] 본 발명에 있어서는, 상기 레이크 색재, 그 중에서도 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재 및 일반식 (II)로 표현되는 색재의 분산성이나 분산 안정성의 점에서, 상기 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체 중의 아미노기 중 적어도 일부와, 유기산 화합물이 염을 형성한 것을 분산제로서 사용하는 것이 보다 바람직하다(이하, 이와 같은 중합체를, 염형 중합체라고 칭하는 경우가 있음).
- [0208] 당해 염형 중합체를 사용함으로써, 특히, 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재 및 일반식 (II)로 표현되는 색재의 분산성 및 분산 안정성이 향상된다. 그 중에서도, 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체가 블록 공중합체이며, 상기 유기산 화합물이 산성 유기 인 화합물인 것이, 레이크 색재, 특히 상기 일반식 (I)로 표현되는

색제 및 일반식 (II)로 표현되는 색제의 분산성 및 분산 안정성이 우수한 점에서 바람직하다.

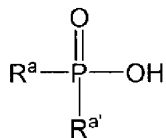
[0209] 본 발명에 있어서 상기 유기산 화합물은 1개 이상의 탄소 원자와, 산성기를 갖는 화합물이면 되고 특별히 한정되지 않는다. 유기산 화합물이 갖는 산성기로서는, 카복시기, 술포기, 인산기 등을 들 수 있고, 분산성, 분산 안정성, 내열성 및 알칼리 현상성의 점에서, 술포기 또는 인산기인 것이 바람직하다. 또한, 알칼리 현상성의 점에서는 인산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0210] 유기산 화합물 1분자 중에 포함되는 산성기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 분산성, 분산 안정성, 내열성 및 알칼리 현상성의 점에서, 1분자 중의 산성기가 1 내지 3개인 것이 바람직하고, 1 내지 2개인 것이 보다 바람직하다. 또한, 산성기의 가수는 특별히 한정되지 않지만, 분산 안정성, 내열성 및 현상성의 점에서, 1 내지 3가의 산인 것이 바람직하고, 1 내지 2가의 산인 것이 보다 바람직하다.

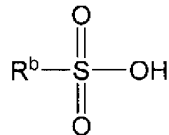
[0211] 본 발명에 있어서, 유기산 화합물은 분산제가 갖는 아미노기와 염 형성하기 쉬운 점에서, 분자량이 5000 이하인 것이 바람직하고, 100 이상 1000 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 이상 500 이하가 보다 더욱 바람직하다.

[0212] 본 발명에 있어서, 유기산 화합물이 하기 일반식 (VI) 및 하기 일반식 (VII)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이, 분산성, 분산 안정성, 내열성 및 알칼리 현상성이 우수한 점에서 바람직하다.

일반식 (VI)



일반식 (VII)



[0213]

[0214] (식 (VI) 및 식 (VII) 중, R^a 및 $\text{R}^{a'}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$, $-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-\text{R}^e$ 또는 $-\text{O}-\text{R}^{a''}$ 로 나타나는 1가의 기이고, R^a 및 $\text{R}^{a'}$ 중 어느 하나는 탄소 원자를 포함함. $\text{R}^{a''}$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$, $-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-\text{R}^e$ 로 나타나는 1가의 기임.

[0215] R^b 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$, $-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-\text{R}^e$ 또는 $-\text{O}-\text{R}^{b'}$ 로 나타나는 1가의 기임. $\text{R}^{b'}$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$ 또는 $-(\text{CH}_2)_t-\text{O}-\text{R}^e$ 로 나타나는 1가의 기임.

[0216] R^c 및 R^d 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, R^e 는 수소 원자, 혹은 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{CHO}$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 또는 $-\text{CH}_2\text{COOR}^f$ 로 나타나는 1가의 기이고, R^f 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기임.

[0217] R^a , $\text{R}^{a'}$ 및 R^b 에 있어서, 알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기는 각각 치환기를 갖고 있을 수 있음.

[0218] s는 1 내지 18의 정수, t는 1 내지 5의 정수, u는 1 내지 18의 정수를 나타냄.)

[0219] 상기 일반식 (VI)에 있어서, R^a 및 $\text{R}^{a'}$ 가 방향환을 갖는 경우, 해당 방향환 위에 적당한 치환기, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상의 알킬기 등을 갖고 있을 수 있다.

[0220] 상기 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 아르알킬기, 아릴기는 상기 분산제에 있어서의 R^g 와 동일한 것으로 할 수 있다.

[0221] R^a 및/또는 $\text{R}^{a'}$ 가 $-\text{O}-\text{R}^{a''}$ 인 경우, 산성 인산에스테르가 된다.

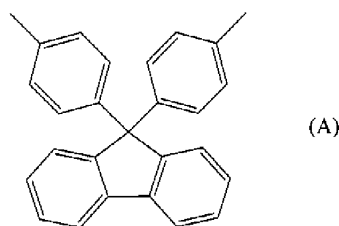
[0222] 또한, $\text{R}^{a''}$ 가 방향환을 갖는 경우, 해당 방향환 위에 적당한 치환기, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상의 알킬기 등을 갖고 있을 수 있다.

- [0223] 상기 R^e 로 나타나는 1가의 기에 있어서, 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, F, Cl, Br 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0224] 상기 R^e 중 탄소수 1 내지 18의 알킬기는 상기한 R^8 에서 나타낸 바와 같고, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기는 상기한 R^a 및 $R^{a'}$ 에서 나타낸 바와 같다.
- [0225] R^a , $R^{a'}$ 및 $R^{a''}$ 에 있어서, s는 1 내지 18의 정수, t는 1 내지 5의 정수, u는 1 내지 18의 정수이다. s는 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 2의 정수이고, t는 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다. u는 바람직하게는 1 내지 4의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 2의 정수이다.
- [0226] 상기 일반식 (VII)에 있어서, R^b 가 방향환을 갖는 경우, 해당 방향환 위에 적당한 치환기, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상의 알킬기 등을 갖고 있을 수 있다.
- [0227] R^b 가 $-O-R^{b'}$ 인 경우, 산성 황산에스테르가 된다. 상기 $R^{b'}$ 는 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 또는 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 로 나타나는 1가의 기이다.
- [0228] 상기 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 아르알킬기, 아릴기는 상기한 R^8 에서 나타낸 바와 같고, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기는 상기한 R^a 및 $R^{a'}$ 에서 나타낸 바와 같다. 또한, R^b 가 방향환을 갖는 경우, 해당 방향환 위에 적당한 치환기, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상의 알킬기 등을 갖고 있을 수 있다.
- [0229] 상기 R^c , R^d 및 R^e 는 상기와 동일하다.
- [0230] 상기 R^b 및 $R^{b'}$ 에 있어서, s는 1 내지 18의 정수, t는 1 내지 5의 정수, u는 1 내지 18의 정수이다. 바람직한 s, t, u는 상기 R^a , $R^{a'}$ 및 $R^{a''}$ 와 마찬가지로이다.
- [0231] 상기 일반식 (VI)으로 표현되는 유기산 화합물로서는, 상기 일반식 (VI)에 있어서의 R^a 및 $R^{a'}$ 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 메틸기, 에틸기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기 또는 아르알킬기, 비닐기, 알릴기, $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 또는 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$, 혹은 $-O-R^{a''}$ 로 나타나는 1가의 기이고, R^a 및 $R^{a'}$ 중 어느 하나는 탄소 원자를 포함하고, 또한 $R^{a''}$ 가 메틸기, 에틸기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기 또는 아르알킬기, 비닐기, 알릴기, $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 또는 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 이고, R^c 및 R^d 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기인 것이, 색재의 분산성을 향상시키고, 또한 얻어진 착색층의 콘트라스트가 높고, 또한 내열성이 우수한 점에서 바람직하고, R^a 가 수산기, 또한 $R^{a'}$ 가 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0232] 또한, 일반식 (VII)로 표현되는 유기산 화합물로서는, 일반식 (VII)에 있어서의 R^b 가 메틸기, 에틸기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기 또는 아르알킬기, 비닐기, 알릴기, $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 또는 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$, 혹은 $-O-R^{b'}$ 로 나타나는 1가의 기이고, $R^{b'}$ 가 메틸기, 에틸기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기 또는 아르알킬기, 비닐기, 알릴기, $-[CH(R^c)-CH(R^d)-O]_s-R^e$ 또는 $-[(CH_2)_t-O]_u-R^e$ 이고, R^c 및 R^d 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기인 것이, 색재의 분산성을 향상시키고, 또한 얻어진 착색층의 콘트라스트가 높고, 또한 내열성이 우수한 점에서 바람직하고, R^b 가 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0233] 그 중에서도, 상기 일반식 (VI) 및 일반식 (VII)로 표현되는 유기산 화합물은 R^a , $R^{a'}$ 및/또는 $R^{a''}$, 및/또는 $R^{b'}$ 로서, 방향환을 갖는 것이 색재의 분산성을 향상시키고, 또한 얻어진 착색층의 콘트라스트가 높고, 또한 내열성이 우수한 점에서 바람직하다. R^a , $R^{a'}$ 및 $R^{a''}$ 중 적어도 1개, 혹은 R^b 또는 $R^{b'}$ 가, 치환기를 갖고 있을 수 있는 아릴기 또는 아르알킬기, 보다 구체적으로는 벤질기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 비페닐기인 것이, 색재 분산성의 점에서 바람직하다. 상기 일반식 (VI)에 있어서는, R^a 및 $R^{a'}$ 의 한쪽이 방향환을 갖는 경우에는,

R^a 및 $R^{a'}$ 의 다른 쪽은 수소 원자나 수산기인 것도 적합하게 사용된다.

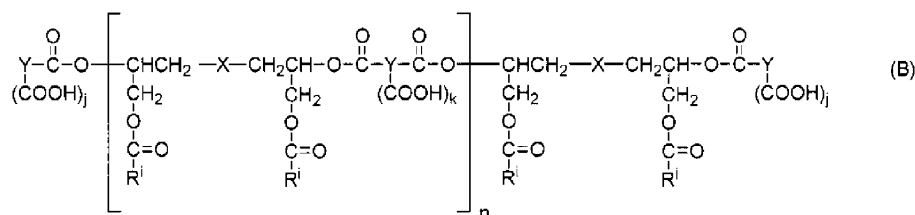
- [0234] 또한, 내열성이나 내약품성, 특히 내알칼리성의 점에서는 상기 일반식 (VI) 및 일반식 (VII)로 표현되는 유기산 화합물로서는, 인(P)이나 황(S)에 탄소 원자가 직접 결합한 화합물인 것이 바람직하고, R^a 및 $R^{a'}$ 가 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$, $-\text{[(CH}_2)_t-\text{O}]_u-\text{R}^e$ 로 나타나는 1가의 기이고, R^a 및 $R^{a'}$ 중 어느 하나는 탄소 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, R_b 가 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 2 내지 18의 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, $-\text{CH}(\text{R}^c)-\text{CH}(\text{R}^d)-\text{O}-\text{R}^e$, $-\text{[(CH}_2)_t-\text{O}]_u-\text{R}^e$ 로 나타나는 1가의 기인 것이 바람직하다.
- [0235] 본 발명에 있어서 유기산 화합물은 분산성, 내열성의 면에서, 벤젠술포산, p-톨루엔술포산, 모노부틸인산, 디부틸인산, 메틸인산, 디벤질인산, 디페닐인산, 페닐포스폰산 등이 바람직하고, 그 중에서도, p-톨루엔술포산, 페닐포스폰산이 보다 바람직하다. 또한, 유기산 화합물은 p-톨루엔술포산 1수화물과 같은 수화물을 사용할 수 있다.
- [0236] 본 발명에 있어서 유기산 화합물은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0237] 염형 블록 공중합체의 제조 방법으로서, 상기 일반식 (IV)로 표현되는 구성 단위를 갖는 중합체를 용해 내지 분산한 용제 중에, 상기 일반식 (VI) 및 (VII)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가하여, 교반, 또한 필요에 따라 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0238] 또한, 상기 일반식 (IV)로 표현되는 구성 단위를 갖는 중합체의 당해 일반식 (IV)로 표현되는 구성 단위가 갖는 말단의 질소 부위와, 상기 일반식 (VI) 및 (VII)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물이 염을 형성하고 있는 것 및 그의 비율은, 예를 들어 NMR 등, 공지의 방법에 의해 확인할 수 있다.
- [0239] 분산제의 함유량은 분산성 및 분산 안정성의 점에서, 색재 분산액 중의 전체 고형분 100질량부에 대해, 3 내지 45질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 35질량부의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- [0240] 특히 색재 농도가 높은 도막 내지 착색층을 형성하는 경우에는, 분산제의 함유량은 색재 분산액 중의 전체 고형분 100질량부에 대해, 3 내지 25질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 20질량부의 비율로 배합하는 것이 바람직하다.
- [0241] 또한, 본 발명에 있어서 고형분은 상술한 용제 이외의 것 전부이고, 용제 중에 용해되어 있는 단량체 등도 포함된다.
- [0242] 본 발명에 있어서, 분산제 및 유기산 화합물의 합계의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 분산성 및 분산 안정성의 점에서, 색재 100질량부에 대해, 분산제 및 유기산 화합물의 합계의 함유량이 10 내지 120질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 100질량부인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 80질량부인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0243] 상기 염형 중합체를 분산제로서 사용하여, 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재를 포함하는 색재를 분산하는 경우, 색재 100질량부에 대해, 당해 염형 중합체의 함유량이 10 내지 120질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 80질량부인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내이면 분산성 및 분산 안정성이 우수하다.
- [0244] [알칼리 가용성 수지]
- [0245] 본 발명에 있어서는, 알칼리 가용성 수지로서, 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 수지를 선택하여 사용한다. 알칼리 가용성 수지는 결합제 수지로서 작용하고, 또한 패턴 형성할 때에 사용되는 현상액, 바람직하게는 알칼리 현상액에 가용성이 있는 수지이다. 본 발명에 있어서 알칼리 가용성 수지는 산가가 80mgKOH/g 이상인 수지이고, 당해 수지 중에 포함되는 산성기의 수가 비교적 많아, 당해 산성기가 기관과의 밀착성에 기여하는 것으로 추정된다. 또한, 에틸렌성 이중 결합을 가지므로, 컬러 필터 제조 시에 있어서의 수지 조성물의 경화 공정에 있어서, 당해 알칼리 가용성 수지끼리, 내지 당해 알칼리 가용성 수지와 다관능 단량체 등이 가교 결합을 형성할 수 있다. 그 결과, 착색층의 경화막의 막 강도가 향상되고, 경화막의 열수축이 억제되어 기관과의 밀착성이 우수하다. 이와 같은 알칼리 가용성 수지를 선택하여 사용함으로써, 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 의해 형성된 착색층은 실란 커플링제를 사용하지 않은 경우라도 기관 밀착성이 우수하므로, 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물은, 장기간 보관 후에 있어서도 기관에 대한 밀착성이 저하되지 않고, 또한 감도 변화가 억제되어 설계대로의 패턴상 착색층을 얻을 수 있다.

- [0246] 산가가 80mgKOH/g 이상인 알칼리 가용성 수지는 산성기를 비교적 많이 갖는 수지이므로, 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재의 분자 회합체 표면 부근에 존재하고 있는 염료 혹은 레이크화제 염기성기와 상호 작용하기 쉽고, 그 결과, 알칼리 가용성 수지가 상기 분자 회합체 표면에 흡착하기 쉬운 것으로 추정된다. 당해 알칼리 가용성 수지는 비교적 산가가 높기 때문에 일단 흡착하면, 고온 가열 시에 있어서도 해리되기 어려워, 색재의 분해 등을 보다 억제할 수 있고, 휘도의 저하가 억제되고, 내열성이 각별히 향상되는 것으로 추정된다.
- [0247] 또한, 본 발명자들은 탄화수소환을 갖는 알칼리 가용성 수지를 사용함으로써, 얻어진 착색층의 내용제성, 특히 착색층의 팽윤이 억제된다는 지견을 얻었다. 작용에 대해서는 미해명이지만, 착색층 내에 부피가 큰 탄화수소환이 포함됨으로써, 착색층 내에 있어서의 분자의 움직임이 억제되는 결과, 도막의 강도가 높아져 용제에 의한 팽윤이 억제되는 것으로 추정된다.
- [0248] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지는, 적어도 탄화수소환과, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 통상, 카르복실기를 더 갖는 것이다. 구체적으로는, 카르복실기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 아크릴계 공중합체, 카르복실기 및 에틸렌성 이중 결합을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은 측쇄에 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 측쇄에 이중 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체이다.
- [0249] 카르복실기를 갖는 구성 단위와 에틸렌성 이중 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체는, 예를 들어 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체 및 필요에 따라 공중합 가능한 그 밖의 단량체를 (공)중합하여 얻어진 (공)중합체의 카르복실기에, 분자 내에 에폭시기와 에틸렌성 이중 결합을 겸비하는 화합물, 예를 들어 글리시딜(메트)아크릴레이트 등을 부가시켜, 측쇄에 이중 결합을 도입함으로써 얻어진다.
- [0250] 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 비닐벤조산, 말레산, 말레산모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산 이량체 등을 들 수 있다. 또한, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체와 무수 말레산이나 무수 프탈산, 시클로헥산디카르복실산 무수물과 같은 환상 무수물과의 부가 반응물, ω -카르복시-폴리카프로락톤모노(메트)아크릴레이트 등도 이용할 수 있다. 또한, 카르복실기의 전구체로서 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등의 무수물 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 공중합성이나 비용, 용해성, 유리 전이 온도 등의 점에서 (메트)아크릴산이 특히 바람직하다.
- [0251] 단, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 구성 단위를 도입하는 방법은 상기 방법으로 한정되지 않고, 적절히 공지의 방법을 사용할 수 있다.
- [0252] 예를 들어, 수산기를 갖는 구성 단위를 공중합체에 도입해 두고, 분자 내에 이소시아네이트기와 에틸렌성 이중 결합을 구비한 화합물을 부가시켜, 측쇄에 이중 결합을 도입할 수 있다.
- [0253] 본 발명에 있어서 알칼리 가용성 수지는 착색층의 밀착성이 우수한 점에서, 탄화수소환을 더 갖는다. 알칼리 가용성 수지가 부피가 큰 탄화수소환을 가짐으로써 경화 시의 수축이 억제되어, 기관과의 사이의 박리가 완화되어, 기관 밀착성이 향상된다.
- [0254] 이와 같은 탄화수소환으로서, 치환기를 갖고 있을 수 있는 환상의 지방족 탄화수소환, 치환기를 갖고 있을 수 있는 방향족환 및 이들의 조합을 들 수 있고, 탄화수소환이 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 아미드기 등의 치환기를 갖고 있을 수 있다.
- [0255] 탄화수소환의 구체예로서는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 트리시클로[5.2.1.0(2,6)]데칸(디시클로펜탄), 아다만탄 등의 지방족 탄화수소환; 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오렌 등의 방향족환; 비페닐, 터페닐, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 스틸벤 등의 쇠상 다환이나, 하기 화학식 (A)에 나타나는 카르도 구조 등을 들 수 있다.

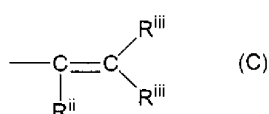


[0256]

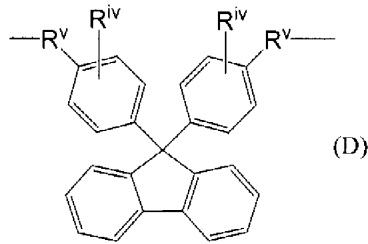
- [0257] 탄화수소환으로서, 지방족환을 포함하는 경우에는, 착색층의 내열성이나 밀착성이 향상됨과 함께, 얻어진 착색층의 휘도가 향상되는 점에서 바람직하다.
- [0258] 또한, 상기 화학식 (A)에 나타나는 카르도 구조를 포함하는 경우에는, 또한 착색층의 경화성이 향상되고, (NMP 팅윤 억제)가 향상되는 점에서 특히 바람직하다.
- [0259] 본 발명에서 사용되는 알칼리 가용성 수지에 있어서는, 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 상기 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 수지를 사용하는 것이, 각 구성 단위량을 조정하기 쉽고, 상기 탄화수소환을 갖는 구성 단위량이 증가하여 당해 구성 단위가 갖는 기능을 향상시키기 쉬운 점에서 바람직하다.
- [0260] 카르복실을 갖는 구성 단위와, 상기 탄화수소환을 갖는 아크릴계 공중합체는 전술한 "공중합 가능한 그 밖의 단량체"로서 탄화수소환을 갖는 에틸렌성 불포화 단량체를 사용함으로써 제조할 수 있다.
- [0261] 탄화수소환을 갖는 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들어 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0262] 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 에틸렌성 이중 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트 등, 에스테르기를 갖는 구성 단위 등의 다른 구성 단위를 더 함유하고 있을 수 있다. 에스테르기를 갖는 구성 단위는 킬러 필터용 착색 수지 조성물의 알칼리 가용성을 억제하는 성분으로서 기능할뿐만 아니라, 용제에 대한 용해성, 나아가 용제 재용해성을 향상시키는 성분으로서도 기능한다.
- [0263] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지는 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체인 것이 바람직하고, 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위와, 에틸렌성 이중 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0264] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지로서는, 상기 카르도 구조를 포함하는 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지(이하, 카르도 수지라고 함)를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0265] 상기 카르도 구조를 포함하는 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지(이하, 카르도 수지라고 함)는 정확한 메커니즘은 불분명하지만, 플루오렌 골격이 π 공액계를 포함하므로, 라디칼에 대해 고감도라고 생각된다. 후술하는 옥심에스테르계 광중합 개시제와 카르도 수지를 조합함으로써, 또한 용제 내성, 물열록, 감도 등의 요구 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0266] 카르도 수지로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2007-119720호 공보에 기재된 하기 일반식 (B)로 표현되는 중합성 화합물 및 일본 특허 공개 제2006-308698호 공보에 기재된 플루오렌 골격을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트와 다염기산의 반응물(중축합물) 등을 바람직하게 들 수 있다.



- [0267]
- [0268] (여기서, 상기 일반식 (B) 중, X는 하기 일반식 (D)로 표현되는 기를 나타내고, Y는 각각 독립적으로, 다가 카르복실산 또는 그의 산 무수물의 잔기를 나타내고, R^i 는 하기 일반식 (C)로 표현되는 기를 나타내고, j는 0 내지 4의 정수, k는 0 내지 3의 정수, n은 1 이상의 정수임)



- [0269]
- [0270] (여기서, 상기 일반식 (C) 중, R^{ii} 는 수소 원자 또는 메틸기, R^{iii} 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타냄.)



[0271]

[0272] (여기서, 상기 일반식 (D) 중, R^{iv} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기 또는 할로젠 원자, R^v 는 $-O-$ 또는 $-OCH_2CH_2O-$ 를 나타냄)

[0273] 본 발명에 사용되는 카르도 수지는, 예를 들어 플루오렌비스페놀 화합물을 에폭시화하여 플루오렌비스페놀 화합물의 에폭시 화합물로 하고, 이것에 (메트)아크릴산을 반응시켜 에폭시(메트)아크릴레이트로 하고, 이 에폭시(메트)아크릴레이트에 다가 카르복실산 또는 그의 산 무수물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0274] 플루오렌비스페놀 화합물로서는, 상기 일반식 (D)에 있어서, R^v 가 $-O-$ 이고, 이 $-O-$ 가 $-OH$ 가 된 것을 바람직하게 들 수 있다.

[0275] 플루오렌비스페놀 화합물로서는, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-메톡시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-플루오로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)플루오렌 등의 비스페놀 화합물 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0276] 상기한 플루오렌 골격을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지의 반응에 사용되는 다가 카르복실산 및 그의 산 무수물로서는, 말레산, 숙신산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 클로렌드산, 메틸테트라히드로프탈산, 글루타르산 등의 디카르복실산 또는 그들의 산 무수물; 비페닐테트라카르복실산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐에테르테트라카르복실산, 비페닐술폰테트라카르복실산, 4-(1,2-디카르복시에틸)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 피로멜리트산 등의 테트라카르복실산 또는 그들의 산 이무수물; 트리멜리트산 또는 그의 산 무수물 등의 트리카르복실산 또는 그들의 산 무수물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0277] 본 발명에 사용되는 카르도 수지로서는, 바람직하게는 플루오렌에폭시(메트)아크릴산 유도체와 디카르복실산 무수물 및/또는 테트라카르복실산 이무수물의 부가 생성물인 플루오렌 골격을 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트산 부가물을 들 수 있다.

[0278] 본 발명에 사용할 수 있는 카르도 수지의 시판품의 상품명으로서는, INR-16M(나가세 켐텍스(주)제), 상품명 V259ME, (신닛테츠 스미킨 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0279] 카르복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지는 각각 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0280] 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 알칼리 가용성 수지는 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그의 함유량으로서는 특별히 제한은 없지만, 컬러 필터용 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해 알칼리 가용성 수지는 바람직하게는 5 내지 60질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40질량%의 범위 내이다. 알칼리 가용성 수지의 함유량이 상기 하한값보다도 적으면, 충분한 알칼리 현상성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 또한 알칼리 가용성 수지의 함유량이 상기 상한값보다도 많으면, 현상 시에 막 거칠음이나 패턴의 절결이 발생하는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서 고형분은 상술한 용제 이외의 것 전부이고, 액상의 다관능 단량체 등도 포함된다.

[0281] 알칼리 가용성 수지는 각 구성 단위의 투입량을 적절히 조정함으로써, 원하는 성능을 갖는 알칼리 가용성 수지로 할 수 있다.

[0282] 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 양호한 패턴이 얻어지는 점에서, 단량체 전량에 대해 5%

이상인 것이 바람직하고, 10% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 현상 후의 패턴 표면의 막 거칠음 등을 억제하는 점에서, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 단량체 전량에 대해 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0283] 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 비율이 5질량% 미만에서는, 얻어지는 도막의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되어, 패턴 형성이 곤란해진다. 또한, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 비율이 50질량%를 초과하면, 알칼리 현상액에 의한 현상 시에, 형성된 패턴의 기관으로부터의 탈락이나 패턴 표면의 막 거칠음을 초래하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0284] 또한, 알칼리 가용성 수지로서 바람직하게 사용되는, 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체에 있어서, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 단량체 전량에 대해 5 내지 50질량%인 것이 바람직하고, 10 내지 40질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 당해 아크릴계 공중합체에 있어서, 탄화수소환기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 단량체 전량에 대해 30 내지 80질량%인 것이 바람직하고, 40 내지 75질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0285] 또한, 알칼리 가용성 수지로서 보다 바람직하게 사용되는, 카르복실기를 갖는 구성 단위와, 탄화수소환을 갖는 구성 단위와, 에틸렌성 이중 결합을 갖는 구성 단위를 갖는 아크릴계 공중합체에 있어서, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체에 분자 내에 에폭시기와 에틸렌성 이중 결합을 겸비하는 화합물을 부가하여, 에틸렌성 이중 결합을 도입하는 경우에는, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 단량체 전량에 대해 5 내지 50 질량%인 것이 바람직하고, 10 내지 40질량%인 것이 보다 바람직하다. 당해 아크릴계 공중합체에 있어서, 탄화수소환기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량은 단량체 전량에 대해 30 내지 80질량%인 것이 바람직하고, 40 내지 75질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 당해 아크릴계 공중합체에 있어서, 에폭시기와 에틸렌성 이중 결합을 겸비하는 화합물은 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체의 투입량에 대해, 10 내지 95질량%인 것이 바람직하고, 15 내지 90질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0286] 아크릴계 공중합체가 카르복실기와 탄화수소환을 갖는 구성 단위를 갖는 경우, 당해 구성 단위는 카르복실기를 갖는 구성 단위, 탄화수소환을 갖는 구성 단위의 각각에 포함되는 것으로 한다.

[0287] 상기 알칼리 가용성 수지는 현상액에 사용하는 알칼리 수용액에 대한 현상성(용해성)의 점 및 기관에의 밀착성의 점에서, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 것을 선택하여 사용한다. 그 중에서도, 90mgKOH/g 이상 280mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 100mgKOH/g 이상 250mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 산가가 100mgKOH/g 이상인 알칼리 가용성 수지는 레이크 색재와 조합하면 내열성을 향상시키고, 착색층의 휘도를 향상시키는 점에서 바람직하다. 또한, 금속 레이크 색재로서, 산성 염료의 금속 레이크 색재를 조합하여 사용하는 경우에는 내열성이 향상되는 점에서, 산가가 90mgKOH/g 이상인 알칼리 가용성 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0288] 산가가 상기 하한값 이상인 알칼리 가용성 수지는 상기 일반식 (I)로 표현되는 색재의 분자 회합체 표면 부근에 존재하고 있는 음이온이 갖는 염기성과 상호 작용하기 쉽고, 그 결과, 알칼리 가용성 수지가 상기 분자 회합체 표면에 흡착하기 쉬운 것으로 추정된다. 당해 알칼리 가용성 수지는 비교적 산가가 높기 때문에 일단 흡착하면, 고온 가열 시에 있어서도 해리되기 어려워, 색재의 분해 등을 보다 억제할 수 있고, 휘도의 저하가 억제되고, 내열성이 각별히 향상되는 것으로 추정된다. 또한, 상기 산가는 JIS K 0070에 따라 측정할 수 있다.

[0289] 알칼리 가용성 수지의 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 경우의 에틸렌성 불포화 결합 당량은 100 내지 2000의 범위인 것이 바람직하고, 특히, 140 내지 1500의 범위인 것이 바람직하다. 해당 에틸렌성 불포화 결합 당량이 2000 이하이면 현상 내성이나 밀착성이 우수하다. 또한, 100 이상이면, 상기 카르복실기를 갖는 구성 단위나, 탄화수소환을 갖는 구성 단위 등의 다른 구성 단위의 비율을 상대적으로 증가시킬 수 있으므로, 현상성이나 내열성이 우수하다.

[0290] 여기서, 에틸렌성 불포화 결합 당량이란, 상기 알칼리 가용성 수지에 있어서의 에틸렌성 불포화 결합 1몰당의 중량 평균 분자량의 것이고, 하기 수식 (1)로 표현된다.

수식 (1)

$$\text{에틸렌성 불포화 결합 당량 (g/mol)} = \frac{W (g)}{M (mol)}$$

[0291]

[0292] (수식 (1) 중, W는 알칼리 가용성 수지의 질량(g)을 나타내고, M은 알칼리 가용성

- [0293] 상기 에틸렌성 불포화 결합 당량은, 예를 들어 JIS K 0070:1992에 기재된 요오드가의 시험 방법에 준거하여, 알칼리 가용성 수지 1g당에 포함되는 에틸렌성 이중 결합의 수를 측정함으로써 산출할 수 있다.
- [0294] (그 밖의 수지)
- [0295] 본 발명의 착색 수지 조성물에 있어서는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 그 밖의 수지를 더 함유할 수 있다. 그 밖의 수지의 구체예로서는, 예를 들어 폴리카르보네이트 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리비닐피롤리돈 수지, 히드록시에틸셀룰로오스 수지, 카르복시메틸셀룰로오스 수지, 폴리염화비닐 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 말레인산 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 내열성의 점에서 폴리아미드 수지 또는 폴리아미드 수지가 바람직하고, 또한 환상 구조를 갖는 폴리아미드 수지, 또는 환상 구조를 갖는 폴리아미드 수지인 것이 보다 바람직하다. 이들 수지는 알칼리 가용성을 갖는 것이어도 되고, 알칼리 가용성을 갖지 않는 것이어도 된다. 또한 이들 수지는 1종 또는 2종 이상을 조합할 수 있다.
- [0296] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도 바람직하게는 1,000 내지 500,000의 범위이고, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 200,000이다. 1,000 미만에서는 경화 후의 결합체 기능이 현저하게 저하되고, 500,000을 초과하면 알칼리 현상액에 의한 현상 시에, 패턴 형성이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0297] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 알칼리 가용성 수지는 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대한 알칼리 가용성 수지의 함유량은 특별히 제한은 없지만, 5 내지 60질량%가 바람직하고, 10 내지 40질량%가 보다 바람직하다. 알칼리 가용성 수지의 함유량이 지나치게 적으면, 충분한 알칼리 현상성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 또한 알칼리 가용성 수지의 함유량이 지나치게 많으면 색재의 비율이 상대적으로 낮아져, 충분한 착색 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서 고형분은 상술한 용제 이외의 것 전부이고, 액상의 다관능 단량체 등도 포함된다.
- [0298] [다관능 단량체]
- [0299] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 다관능 단량체는 후술하는 개시체에 의해 중합 가능한 것이면 되고, 특별히 한정되지 않고, 통상, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 화합물이 사용되고, 특히 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 2개 이상 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트인 것이 바람직하고, 또한 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0300] 다관능 (메트)아크릴레이트 중, 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 무수 숙신산 변성 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 인산트리(메트)아크릴레이트, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 모노히드록시펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 알킬 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 카르복실산 변성 디펜타에리스톨펜타(메트)아크릴레이트, 무수 숙신산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 우레탄트리(메트)아크릴레이트, 에스테르트리(메트)아크릴레이트, 우레탄헥사(메트)아크릴레이트, 에스테르헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0301] 본 발명에 있어서는, 광경화성(고감도)을 향상시키는 점에서, 다관능 단량체가, 중합 가능한 이중 결합을 3개(3관능) 이상 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 3가 이상의 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트류를 적합하게 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 알칼리 현상성을 향상시키는 점에서, 다관능 단량체가 카르복실기를 갖는 것이 바람직하다. 카르복실기를 갖는 다관능 단량체로서는, 예를 들어 상기 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트류의 카르복실산 변성물 등을 들 수 있다.
- [0302] 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트류의 구체예로서는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0303] 또한, 다가 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트류의 카르복실산 변성물로서는, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레

이트의 숙신산 변성물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물 등을 들 수 있다.

- [0304] 이들 다관능 단량체는 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 카르복실기를 갖는 다관능 단량체와, 카르복실기를 갖지 않는 다관능 단량체를 조합하여 사용할 수 있다. 내열성 및 밀착성을 향상시키는 점에서 카르복실기를 갖고 있는 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물이 바람직하다.
- [0305] 이와 같은 다관능 단량체는 적절히 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들어 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물을 포함하는 시판품으로서, 상품명 M-520D, TO-2371(도아 고세이(주)사제) 등을 들 수 있다.
- [0306] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 상기 다관능 단량체의 함유량은 특별히 제한은 없지만, 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대한 다관능 단량체의 함유량은 5 내지 60질량%가 바람직하고, 10 내지 40질량%가 보다 바람직하다. 다관능 단량체의 함유량이 상기 범위보다 적으면 충분히 광경화가 진행되지 않아, 노광 부분이 용출되는 경우가 있고, 또한 다관능 단량체의 함유량이 상기 범위보다 많으면 알칼리 현상성이 저하될 우려가 있다.
- [0307] [개시제]
- [0308] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 개시제로서는, 특별히 제한은 없고, 종래 알려져 있는 각종 개시제 중에서 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0309] 개시제로서는, 방향족 케톤류, 벤조인에테르류, 할로메틸옥사디아졸 화합물, α -아미노케톤, 비이미다졸류, N,N-디메틸아미노벤조페논, 할로메틸-S-트리아진계 화합물, 티오크산톤 등을 들 수 있다. 개시제의 구체예로서는, 벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논 등의 방향족 케톤류, 벤조인메틸에테르 등의 벤조인에테르류, 에틸벤조인 등의 벤조인, 2-(o-클로로페닐)-4,5-페닐이미다졸 이량체 등의 비이미다졸류, 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 등의 할로메틸옥사디아졸 화합물, 2-(4-부톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-S-트리아진 등의 할로메틸-S-트리아진계 화합물, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노 프로판, 1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,1-히드록시-시클로헥실-페닐케톤, 벤질, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폰, 벤질메틸케탈, 디메틸아미노벤조에이트, p-디메틸아미노벤조산이소아밀, 2-n-부톡시에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 4-벤조일-메틸디페닐술폰, 1-히드록시-시클로헥실-페닐케톤, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, α -디메톡시- α -페닐아세토편, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판 등을 들 수 있다.
- [0310] 그 중에서도, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 디에틸티오크산톤이 바람직하게 사용된다. 또한, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온과 같은 α -아미노아세토편계 개시제와 디에틸티오크산톤과 같은 티오크산계 개시제를 조합하는 것이 감도 조정, 물얼룩을 억제하여, 현상 내성이 향상되는 점에서 바람직하다.
- [0311] α -아미노아세토편계 개시제와 티오크산계 개시제의 함유량은 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해, 5 내지 15질량%가 바람직하다. 개시제량이 15질량% 이하이면 제조 프로세스 중의 승화물이 저감하므로 바람직하다. 개시제량이 5질량% 이상이면 물얼룩 등, 현상 내성이 향상된다.
- [0312] 본 발명에 있어서, 개시제는 그 중에서도, 물얼룩 발생 억제 효과가 높은 점에서, 옥시메스테르계 광개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 물얼룩이란, 알칼리 현상 후, 순수로 린스한 후에, 물이 스며든 것 같은 자국이 발생하는 그 현상을 말한다. 이와 같은 물얼룩은 포스트베이킹 후에 사라지므로 제품으로서는 문제가 없지만, 현상 후에 패터닝면의 외관 검사에 있어서, 얼룩 이상으로서 검출되어 버려, 정상품과 이상품의 구별이 되지 않는다는 문제가 발생한다. 그로 인해, 외관 검사에 있어서 검사 장치의 검사 감도를 낮추면, 결과적으로 최종적인 컬러 필터 제품의 수율 저하를 일으켜, 문제가 된다.
- [0313] 당해 옥시메스테르계 광개시제로서는, 분해물에 의한 컬러 필터용 착색 수지 조성물의 오염이나 장치의 오염을 저감하는 점에서, 그 중에서도, 방향환을 갖는 것이 바람직하고, 방향환을 포함하는 축합환을 갖는 것이 보다 바람직하고, 벤젠환과 헤테로환을 포함하는 축합환을 갖는 것이 더욱 바람직하다.

- [0314] 옥심에스테르계 광개시제로서는, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-,2-(*o*-벤조일옥심)], 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심), 일본 특허 공개 제2000-80068호 공보, 일본 특허 공개 제2001-233842호 공보, 일본 특허 공표 제2010-527339, 일본 특허 공표 제2010-527338, 일본 특허 공개 제2013-041153 등에 기재된 옥심에스테르계 광개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 시판품으로서, 이르가큐어 OXE-01, 이르가큐어 OXE-02, 이르가큐어 OXE-03(이상, BASF사제), ADEKA OPT-N-1919, 아데카 아클즈 NCI-930, 아데카 아클즈 NCI-831(이상, ADEKA사제), TR-PBG-304, TR-PBG-326, TR-PBG-345, TR-PBG-3057(이상, 상주 강력 전자 신재료사(常州强力電子新材料)제) 등을 사용할 수 있다.
- [0315] 본 발명에 사용되는 당해 옥심에스테르계 광개시제로서는, 그 중에서도 아릴 라디칼, 특히 페닐 라디칼을 발생하는 옥심에스테르계 광개시제를 사용하는 것이 바람직하고, 또한 알킬 라디칼, 특히 메틸 라디칼을 발생하는 옥심에스테르계 광개시제를 사용하는 것이, 내용제성, 현상 내성 및 물얼룩 발생 억제 효과가 우수한 점에서 바람직하다. 알킬 라디칼은 아릴 라디칼에 비해 라디칼 이동이 활성화되기 쉬운 것이 추정된다. 알킬 라디칼을 발생하는 옥심에스테르계 광개시제로서는, 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명: 이르가큐어 OXE-02, BASF제), 메타논, [8-[[*o*-아세틸옥시]이미노][2-(2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시)페닐]메틸]-11-(2-에틸헥실)-11H-벤조[*a*]카르바졸-5-일]-, (2,4,6-트리메틸페닐)(상품명: 이르가큐어 OXE-03, BASF제), 에타논, 1-[9-에틸-6-(1,3-디옥솔란,4-(2-메톡시페녹시)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명 ADEKA OPT-N-1919, ADEKA사제), 메타논, (9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)[4-(2-메톡시-1-메틸에톡시-2-메틸페닐)-, *o*-아세틸옥심(상품명 아데카 아클즈 NCI-831, ADEKA사제), 1-프로판, 3-시클로펜틸-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명 TR-PBG-304, 상주 강력 전자 신재료사제), 1-프로판, 3-시클로펜틸-1-[2-(2-피리미디닐티오)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명 TR-PBG-314, 상주 강력 전자 신재료사제), 에타논, 2-시클로헥실-1-[2-(2-피리미디닐옥시)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명 TR-PBG-326, 상주 강력 전자 신재료사제), 에타논, 2-시클로헥실-1-[2-(2-피리미디닐티오)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명 TR-PBG-331, 상주 강력 전자 신재료사제), 1-옥탄, 1-[4-[3-[1-[(*o*-아세틸옥시)이미노]에틸]-6-[4-[(4,6-디메틸-2-피리미디닐)티오]-2-메틸벤조일]-9H-카르바졸-9-일]페닐]-,1-(*o*-아세틸옥심)(상품명: EXTA-9, 유니온 케미컬제) 등을 들 수 있다.
- [0316] 또한, 옥심에스테르계 광개시제에, 3급 아민 구조를 갖는 광개시제를 조합하여 사용하는 것이, 물얼룩을 억제하고, 또한 감도 향상의 점에서 바람직하다. 3급 아민 구조를 갖는 광개시제는 분자 내에 산소 원치인 3급 아민 구조를 가지므로, 개시제로부터 발생한 라디칼이 산소에 의해 실패되기 어렵고, 감도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 3급 아민 구조를 갖는 광개시제의 시판품으로서, 예를 들어 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온(예를 들어, 이르가큐어 907, BASF사제), 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논(예를 들어, 이르가큐어 369, BASF사제), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논(예를 들어, 하이큐어 ABP,가와구치 야쿠헌제) 등을 들 수 있다.
- [0317] 본 발명에 있어서 개시제는 옥심에스테르계 광개시제를 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 알킬 라디칼계 옥심에스테르 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0318] 알킬 라디칼계 옥심에스테르 화합물과, α -아미노알킬페논계 개시제를 조합한 경우에는, 물얼룩 억제 효과가 우수한 도막을 얻을 수 있고, 감도의 조절도 용이해진다.
- [0319] 또한, 알킬 라디칼계 옥심에스테르 화합물과, 아릴 라디칼계 옥심에스테르 화합물을 조합하여 사용한 경우, 적은 개시제량으로 내용제성과 물얼룩 억제에 특히 우수한 도막을 얻을 수 있고, 감도의 조절도 용이해진다.
- [0320] 알킬 라디칼계 옥심에스테르 화합물의 양으로서, 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해, 2 내지 7질량%가 바람직하다. 개시제량이 7질량 미만이면 마스크 개구에 대해 패턴이 지나치게 굵어지지 않으므로 바람직하다. 개시제량이 2질량% 이상이면 내용제성이 양호해진다.
- [0321] 본 발명의 착색 수지 조성물에 있어서 사용되는 개시제의 함유량은 특별히 제한은 없지만, 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해, 1 내지 40질량%가 바람직하고, 2 내지 30질량%가 보다 바람직하고, 3 내지 20질량%가 특히 바람직하다. 이 함유량이 상기 범위보다 적으면 충분히 중합 반응을 발생시킬 수 없으므로, 착색층의 경도를 충분한 것으로 할 수 없는 경우가 있고, 한편 상기 범위보다 많으면, 착색 수지 조성물의 고형분 중의 색재 등의 함유량이 상대적으로 적어져, 충분한 착색 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0322] [용제]
- [0323] 본 발명에 있어서 용제는 특별히 한정되지 않고, 레이크 색재가 분산 가능한 용제 중에서 적절히 선택하여 사용

하면 된다. 레이크 색재의 분산성의 점에서, 레이크 색재의 23℃에서의 용해도가 0.1(g/10ml 용제) 이하인 용제를 선택하는 것이 바람직하다. 색재에 대해 이와 같은 실질적으로 용해되지 않는 용제 또는 난용성의 용제를 사용함으로써, 색재를 미립자로서 분산시켜 사용할 수 있으므로, 내열성 및 내광성이 우수한 착색 수지 조성물을 얻을 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 있어서 사용되는 용제는 분산성, 내열성이 우수하고, 고휘도의 도막이 얻어지는 점에서, 23℃에서의 레이크 색재의 용해도가 0.05(g/10ml 용제) 이하의 용제인 것이 바람직하다.

[0324] 또한, 본 발명에 있어서, 23℃에서의 레이크 색재의 용해도가 0.1(g/10ml 용제) 이하인 용제는 이하의 평가 방법에 의해 간이적으로 판정할 수 있다.

[0325] 먼저, 하기의 방법에 의해, 레이크 색재를 실질적으로 용해하지 않는 용제인지 여부를 판단할 수 있다.

[0326] 20mL 샘플관 병에, 용해성을 판단하려고 하는 색재를 0.1g 투입하고, 용제 S를 10ml 홀 피펫을 사용하여 투입하고, 또한 덮개를 덮은 후에 초음파로 3분간 처리한다. 얻어진 액은 23℃의 워터 베스에서 60분간 정치 보관한다. 이 상청액 5ml를 PTFE 5μm 멤브레인 필터로 여과하고, 또한 0.25μm 멤브레인 필터로 여과하여, 불용물을 제거한다. 얻어진 여과액의 흡광 스펙트럼을 자외 가시 분광 광도계(예를 들어, 시마즈 세이사쿠쇼사제 UV-2500PC)로 1cm 셀을 사용하여 측정한다. 각 색재의 극대 흡수 파장에 있어서의 흡광도(abs)를 구한다. 이때, 흡광도(abs)가 측정 상한값의 40% 미만(시마즈 세이사쿠쇼사제 UV-2500PC의 경우, 흡광도(abs)가 2 미만)이라면 당해 용제는 상기 색재를 실질적으로 용해하지 않는 용제라고 평가할 수 있다. 이때, 흡광도(abs)가 측정 상한값의 40% 이상인 경우에는, 또한 다음의 평가 방법에 의해 용해도를 구한다.

[0327] 먼저, 상기 용제 S 대신에 용해성을 판단하려고 하는 색재의 양용제(예를 들어, 메탄올 등의 알코올)를 사용하여, 마찬가지로 여과액을 얻고, 색재 용액을 제작하고, 그 후 10000배 내지 100000배 정도로 적절히 희석하고, 마찬가지로 색재의 극대 흡수 파장에 있어서의 흡광도를 측정한다. 상기 용제 S의 색재 용액과 양용제의 색재 용액의 흡광도와 희석 배율로부터 상기 용제 S에 대한 색재의 용해도를 산출한다.

[0328] 그 결과, 상기 색재의 용해도가 0.1(g/10ml 용제) 이하인 용제는 본 발명에서 사용하는 것이 가능한, 색재가 난용성의 용제라고 판단된다.

[0329] 상기 색재의 용해도가 0.1(g/10ml 용제) 이하인 용제는 색재 분산액의 분산 안정성이 향상되는 점에서, 색재 분산액의 전체 용제 중에 95질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 또한 98질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 100질량% 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[0330] 본 발명의 착색 수지 조성물에 있어서는, 그 중에서도 에스테르계 용제 중에서 적절히 선택하여 사용하는 것이 분산 안정성의 점에서 바람직하다.

[0331] 에스테르계 용제로서는, 예를 들어 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 락트산에틸, 메톡시에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 메톡시부틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 시클로헥산올아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 본 발명에 사용하는 용제로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 에톡시프로피온산에틸, 락트산에틸 및 3-메톡시부틸아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이, 다른 성분의 용해성이나 도포 적성의 점에서 바람직하다.

[0332] 그 중에서도, 인체への 위험성이 낮은 것, 실온 부근에서의 휘발성이 낮지만 가열 건조성이 양호한 점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 종래의 PGMEA를 사용한 착색 수지 조성물과의 전환 시에도 특별한 세정 공정을 필요로 하지 않는다는 장점이 있다.

[0333] 본 발명에서 사용되는 용제로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 전체 용제 중 50질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 70질량% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상 포함하는 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0334] 이들 용제는 단독 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0335] <임의 첨가 성분>

[0336] 본 발명의 착색 수지 조성물에는 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 필요에 따라 각종 첨가제를 포함하는 것이어도 된다. 첨가제로서는, 예를 들어 산화 방지제, 중합 정지제, 연쇄 이동제, 레벨링제, 가소제, 계면

활성제, 소포제, 실란 커플링제, 자외선 흡수제, 밀착 촉진제 등을 들 수 있다.

[0337] (실란 커플링제)

[0338] 본 발명에 있어서는, 실란 커플링제를 착색 수지 조성물의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하의 범위에서 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 실란 커플링제란, 실라놀기 및 알콕시실릴기에서 선택되는 기를 1개 이상 갖는 화합물을 나타낸다.

[0339] 본 발명의 착색 수지 조성물을 제조 후 단기간 중에 사용하는 경우에는, 실란 커플링제를 사용함으로써, 기관과의 밀착성이 향상된다. 본 발명에 있어서는, 실란 커플링제를, 착색 수지 조성물의 전체 고형분에 대해, 0.5질량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 실질적으로 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다. 실란 커플링제로서는, 예를 들어 공지의 실란 커플링제 등을 들 수 있고, 당해 기술 분야에서 사용되고 있는 실란 커플링제를 적절히 선택하여 사용하면 된다.

[0340] 실란 커플링제의 구체예로서는, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 비닐실란류, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴실란류, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시 실란류, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필메틸디에톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노실란류, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리에톡시실란 등의 티오실란류 등의 실란 커플링제를 들 수 있고, 그 중에서도, 기관과의 밀착성의 점에서, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란이 바람직하다.

[0341] (산화 방지제)

[0342] 본 발명의 착색 수지 조성물은 내열성 및 내광성의 점에서 산화 방지제를 함유하는 것이 바람직하다. 산화 방지제는 종래 공지의 것 중에서 적절히 선택하면 된다. 산화 방지제의 구체예로서는, 예를 들어 힌더드 페놀계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 히드라진계 산화 방지제 등을 들 수 있고, 내열성의 내광성의 점에서, 힌더드 페놀계 산화 방지제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0343] 힌더드 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들어 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: IRGANOX 1010, BASF사제), 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시아누레이트(상품명: 이르가녹스 3114, BASF제), 2,4,6-트리스(4-히드록시-3,5-디-tert-부틸벤질)메시틸렌(상품명: 이르가녹스 1330, BASF제), 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀)(상품명: 스밀라이저 MDP-S, 스미또모 가가꾸제), 6,6'-티오비스(2-tert-부틸-4-메틸페놀)(상품명: 이르가녹스 1081, BASF제), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질 포스폰산디에틸(상품명: 이르가모드 195, BASF제) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내열성 및 내광성의 점에서, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: IRGANOX 1010, BASF사제)가 바람직하다.

[0344] 산화 방지제를 사용하는 경우, 그의 배합량은 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위라면 특별히 한정되지 않는다. 산화 방지제의 배합량으로서, 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분 100질량부에 대해, 산화 방지제가 0.1 내지 5.0질량부인 것이 바람직하고, 0.5 내지 4.0질량부인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상이면 내열성 및 내광성이 우수하다. 한편, 상기 상한값 이하이면 본 발명의 착색 수지 조성물을 고감도의 감광성 수지 조성물로 할 수 있다.

[0345] 상기 계면 활성제로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르류, 지방산 변성 폴리에스테르류, 3급 아민 변성 폴리우레탄류 등을 들 수 있다. 또한, 그 밖에도 불소계 계면 활성제도 사용할 수 있다.

[0346] 또한, 가소제로서는, 예를 들어 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 트리크레질 등을 들 수 있다. 소포제, 레벨링제로서는, 예를 들어 실리콘계, 불소계, 아크릴계의 화합물 등을 들 수 있다.

[0347] (연쇄 이동제)

- [0348] 연쇄 이동제로서는, 예를 들어 단관능 티올 화합물, 다관능 티올 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 다관능 티올 화합물이 바람직하다.
- [0349] 단관능 티올 화합물로서는, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2-머캅토메틸벤즈이미다졸, 2-머캅토메틸벤조옥사졸, 2-머캅토메틸벤조티아졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 광중합 개시제가 발생하는 라디칼을 연쇄 이동시켜, 경화성을 향상시키는 관점에서, 단관능 티올 화합물은 2-머캅토메틸벤조티아졸이 바람직하다.
- [0350] 다관능 티올 화합물로서는, 특별히 한정되지 않고, 다양한 화합물을 사용할 수 있다. 다관능 티올 화합물은, 예를 들어 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,8-옥탄디티올, 1,2-시클로헥산디티올, 데칸디티올, 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스티오글리콜레이트, 1,4-부탄디올디티오글리콜레이트, 1,4-부탄디올비스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스티오글리콜레이트, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스티오글리콜레이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사(3-머캅토프로피오네이트), 그 밖에 다양한 다가 알코올과 티오글리콜산, 머캅토프로피온산 등의 티올기 함유 카르복실산의 에스테르를 들 수 있다.
- [0351] 또한, 다관능 티올 화합물로서는, 트리머캅토프로피온산트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트, 1,4-디메틸머캅토벤젠, 2,4,6-트리머캅토-s-트리아진, 2-(N,N-디부틸아미노)-4,6-디머캅토-s-트리아진 등을 들 수 있다. 또한, 다관능 티올 화합물은 2,5-헥산디티올, 2,9-데칸디티올, 1,4-비스(1-머캅토에틸)벤젠, 프탈산디(1-머캅토에틸에스테르), 프탈산디(2-머캅토프로필에스테르), 프탈산디(3-머캅토부틸에스테르), 프탈산디(3-머캅토이소부틸에스테르) 등의 티올기에 대해 α 위치 및/또는 β 위치의 탄소 원자에 치환기를 갖는 다관능 티올 화합물; 에틸렌글리콜비스(3-머캅토부티레이트), 프로필렌글리콜비스(3-머캅토부티레이트), 디에틸렌글리콜비스(3-머캅토부티레이트), 부탄디올비스(3-머캅토부티레이트), 옥탄디올비스(3-머캅토부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토부티레이트), 에틸렌글리콜비스(2-머캅토프로피오네이트), 프로필렌글리콜비스(2-머캅토프로피오네이트), 디에틸렌글리콜비스(2-머캅토프로피오네이트), 부탄디올비스(2-머캅토프로피오네이트), 옥탄디올비스(2-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(2-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(2-머캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(2-머캅토프로피오네이트), 에틸렌글리콜비스(3-머캅토이소부티레이트), 프로필렌글리콜비스(3-머캅토이소부티레이트), 디에틸렌글리콜비스(3-머캅토이소부티레이트), 부탄디올비스(3-머캅토이소부티레이트), 옥탄디올비스(3-머캅토이소부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토이소부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토이소부티레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토이소부티레이트), 에틸렌글리콜비스(2-머캅토이소부티레이트), 프로필렌글리콜비스(2-머캅토이소부티레이트), 디에틸렌글리콜비스(2-머캅토이소부티레이트), 부탄디올비스(2-머캅토이소부티레이트), 옥탄디올비스(2-머캅토이소부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(2-머캅토이소부티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(2-머캅토이소부티레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(2-머캅토이소부티레이트), 에틸렌글리콜비스(4-머캅토발레레이트), 프로필렌글리콜비스(4-머캅토발레레이트), 디에틸렌글리콜비스(4-머캅토발레레이트), 부탄디올비스(4-머캅토발레레이트), 옥탄디올비스(4-머캅토발레레이트), 트리메틸올프로판트리스(4-머캅토발레레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(4-머캅토발레레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(4-머캅토발레레이트), 에틸렌글리콜비스(3-머캅토발레레이트), 프로필렌글리콜비스(3-머캅토발레레이트), 디에틸렌글리콜비스(3-머캅토발레레이트), 부탄디올비스(3-머캅토발레레이트), 옥탄디올비스(3-머캅토발레레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토발레레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토발레레이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토발레레이트) 등을 들 수 있다.
- [0352] 본 발명에 있어서는, 그 중에서도 상기 다관능 티올 화합물이 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)인 것이 바람직하다.
- [0353] 제품으로서, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(PTMP; 쇼와 덴코사제, 「카렌즈 MT(상표) PE1」)를 들 수 있다.
- [0354] <착색 수지 조성물에 있어서의 각 성분의 배합 비율>
- [0355] 레이크 색재 및 그 다른 색재의 합계의 함유량은 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해, 3 내지 65질량%, 보다 바람직하게는 4 내지 55질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 상기 하한값 이상이면, 착색 수지 조성물을 소정의 막 두께(통상은 1.0 내지 5.0 μ m)로 도포했을 때의 착색층이 충분한 색 농도를 갖는다. 또한, 상기

상한값 이하이면 분산성 및 분산 안정성이 우수함과 함께, 충분한 정도나, 기관과의 밀착성을 갖는 착색층을 얻을 수 있다.

- [0356] 또한, 분산제의 함유량으로서는, 레이크 색재를 균일하게 분산할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해 3 내지 40질량% 사용할 수 있다. 또한, 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해 5 내지 35질량%가 바람직하고, 특히 5 내지 25질량%가 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상이면, 레이크 색재의 분산성 및 분산 안정성이 우수하여, 점도의 경시 안정성이 우수하다. 또한, 상기 상한값 이하이면 착색층의 휘도가 양호한 것이 된다.
- [0357] 알칼리 가용성 수지와 다관능 단량체와, 개시제의 합계의 함유량은 착색 수지 조성물의 고형분 전량에 대해 10 내지 92질량%, 바람직하게는 15 내지 87질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 상기 하한값 이상이면 충분한 정도나, 기관과의 밀착성을 갖는 착색층을 얻을 수 있다. 또한 상기 상한값 이하이면 현상성이 우수하거나, 열수축에 의한 미소한 주름의 발생도 억제된다.
- [0358] 또한, 용제의 함유량은 착색층을 고정밀도로 형성할 수 있는 범위에서 적절히 설정하면 된다. 당해 용제를 포함하는 상기 착색 수지 조성물의 전량에 대해, 통상, 55 내지 95질량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 그 중에서도 65 내지 88질량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 상기 용제의 함유량이 상기 범위 내인 것에 의해, 도포성이 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0359] <컬러 필터용 착색 수지 조성물의 제조 방법>
- [0360] 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물의 제조 방법은 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 용제와 소망에 따라 사용되는 각종 첨가 성분을 함유하고, 레이크 색재가 분산제에 의해 용제 중에 균일하게 분산될 수 있는 방법이면 되고, 공지의 혼합 수단을 사용하여 혼합함으로써, 제조할 수 있다.
- [0361] 당해 수지 조성물의 제조 방법으로는, 예를 들어, (1) 먼저 레이크 색재의 분산액을 제조하고, 당해 분산액에, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와 소망에 따라 사용되는 각종 첨가 성분을 혼합하는 방법; (2) 용제 중에, 레이크 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 소망에 따라 사용되는 각종 첨가 성분을 동시에 투입하여 혼합하는 방법; (3) 용제 중에, 분산제와, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 소망에 따라 사용되는 각종 첨가 성분을 첨가하여, 혼합한 후, 레이크 색재를 가하여 분산하는 방법; (4) 용제 중에 색재와, 분산제와, 알칼리 가용성 수지를 첨가하여 분산액을 제조하고, 당해 분산액에, 알칼리 가용성 수지와, 다관능 단량체와, 개시제와, 소망에 따라 사용되는 각종 첨가 성분을 더 첨가하여, 혼합하는 방법; 등을 들 수 있다.
- [0362] 이들 방법 중에서, 상기 (4) 방법이 색재의 응집을 효과적으로 방지하고, 균일하게 분산시킬 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0363] 레이크 색재의 분산액을 제조하는 방법은 종래 공지의 분산 방법 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, (1) 미리, 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 제조하고, 계속해서 유기산 화합물을 혼합하여 분산제가 갖는 아미노기와 유기산 화합물을 염 형성시킨다. 이것을 레이크 색재와 필요에 따라 그 밖의 성분을 혼합하고, 공지의 교반기 또는 분산기를 사용하여 분산시키는 방법; (2) 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 제조하고, 계속해서, 레이크 색재 및 유기산 화합물과, 필요에 따라 그 밖의 성분을 혼합하고, 공지의 교반기 또는 분산기를 사용하여 분산시키는 방법; (3) 분산제를 용제에 혼합, 교반하여, 분산제 용액을 제조하고, 계속해서, 레이크 색재 및 필요에 따라 그 밖의 성분을 혼합하고, 공지의 교반기 또는 분산기를 사용하여 분산액으로 한 후, 유기산 화합물을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0364] 본 발명에 있어서는, 상기 (1)의 방법으로 하는 것이, 색재의 분산 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0365] 분산 처리를 행하기 위한 분산기로서는, 2개 롤, 3개 롤 등의 롤 밀, 볼 밀, 진동 볼 밀 등의 볼 밀, 페인트 컨디셔너, 연속 디스크형 비즈 밀, 연속 애플리형 비즈 밀 등의 비즈 밀을 들 수 있다. 비즈 밀의 바람직한 분산 조건으로서, 사용하는 비즈 직경은 0.03 내지 2.00mm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.10 내지 1.0mm이다.
- [0366] 구체적으로는, 비즈 직경이 비교적 큰 2mm 지르코니아 비즈로 예비 분산을 행하고, 또한 비즈 직경이 비교적 작은 0.1mm 지르코니아 비즈로 본분산하는 것을 들 수 있다. 또한, 분산 후, 0.5 내지 0.1 μ m의 멤브레인 필터로 여과하는 것이 바람직하다.

- [0367] 2. 컬러 필터
- [0368] 본 발명에 관한 컬러 필터는 투명 기관과, 당해 투명 기관 위에 설치된 착색층을 적어도 구비하는 컬러 필터이며, 당해 착색층 중 적어도 하나가 상기 본 발명에 관한 착색 수지 조성물을 경화시켜 형성되어 이루어지는 착색층을 갖는다.
- [0369] 이와 같은 본 발명에 관한 컬러 필터에 대해, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 발명의 컬러 필터의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 의하면, 본 발명의 컬러 필터(10)는 투명 기관(1)과, 차광부(2)와, 착색층(3)을 갖고 있다.
- [0370] (착색층)
- [0371] 본 발명의 컬러 필터에 사용되는 착색층은 적어도 하나가 상기 본 발명에 관한 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 경화시켜 형성되어 이루어지는 착색층이다.
- [0372] 착색층은, 통상, 후술하는 투명 기관 위의 차광부의 개구부에 형성되며, 통상 3색 이상의 착색 패턴으로 구성된다.
- [0373] 또한, 당해 착색층의 배열로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스트라이프형, 모자이크형, 트라이앵글형, 4화소 배치형 등의 일반적인 배열로 할 수 있다. 또한, 착색층의 폭, 면적 등은 임의로 설정할 수 있다.
- [0374] 당해 착색층의 두께는 도포 방법, 착색 수지 조성물의 고형분 농도나 점도 등을 조정함으로써, 적절히 제어되지만, 통상, 1 내지 $5\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0375] 당해 착색층은, 예를 들어 착색 수지 조성물이 감광성 수지 조성물인 경우, 하기의 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0376] 먼저, 전술한 본 발명의 컬러 필터용 착색 수지 조성물을 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 다이 코팅법 등의 도포 수단을 사용하여 후술하는 투명 기관 위에 도포하여, 웨트 도막을 형성시킨다.
- [0377] 계속해서, 핫 플레이트나 오븐 등을 사용하여, 해당 웨트 도막을 건조시킨 후, 이것에 소정 패턴의 마스크를 통해 노광하여, 알칼리 가용성 수지 및 다관능 단량체 등을 광중합 반응시켜, 감광성의 도막으로 한다. 노광에 사용되는 광원으로서, 예를 들어 저압 수은등, 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프 등의 자외선, 전자선 등을 들 수 있다. 노광량은 사용하는 광원이나 도막의 두께 등에 따라 적절히 조정된다.
- [0378] 또한, 노광 후에 중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 처리를 행할 수 있다. 가열 조건은 사용하는 착색 수지 조성물 중의 각 성분의 배합 비율이나, 도막의 두께 등에 따라 적절히 선택된다.
- [0379] 이어서, 현상액을 사용하여 현상 처리하고, 미노광 부분을 용해, 제거함으로써, 원하는 패턴으로 도막이 형성된다. 현상액으로서, 통상, 물이나 수용성 용제에 알칼리를 용해시킨 용액이 사용된다. 이 알칼리 용액에는 계면 활성제 등을 적당량 첨가할 수 있다. 또한, 현상 방법은 일반적인 방법을 채용할 수 있다.
- [0380] 현상 처리 후는, 통상, 현상액의 세정, 착색 수지 조성물의 경화 도막의 건조가 행해져, 착색층이 형성된다. 또한, 현상 처리 후에, 도막을 충분히 경화시키기 위해 가열 처리를 행할 수 있다. 가열 조건으로서, 특별히 한정은 없고, 도막의 용도에 따라 적절히 선택된다.
- [0381] 컬러 필터의 착색층의 색도는 광원 등에 따라 적절히 조정하면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 청색 착색층인 경우, C 광원에 있어서의 색도(x, y)에 있어서, x가 0.12 내지 0.27, y가 0.04 내지 0.18의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0382] (차광부)
- [0383] 본 발명의 컬러 필터에 있어서의 차광부는 후술하는 투명 기관 위에 패턴상으로 형성되는 것이며, 일반적인 컬러 필터에 차광부로서 사용되는 것과 마찬가지로 할 수 있다.
- [0384] 당해 차광부의 패턴상으로서, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스트라이프상, 매트릭스상 등의 형상을 들 수 있다. 이 차광부로서, 예를 들어 흑색 안료를 결합제 수지 중에 분산 또는 용해시킨 것이나, 크롬, 산화크롬 등의 금속 박막 등을 들 수 있다. 이 금속 박막은 CrO_x 막(x는 임의의 수) 및 Cr막이 2층 적층된 것이어도 되고, 또한 보다 반사율을 저감시킨 CrO_x 막(x는 임의의 수), CrN_y 막(y는 임의의 수) 및 Cr막이 3층 적층된 것이

어도 된다.

- [0385] 당해 차광부가 흑색 색재를 결합제 수지 중에 분산 또는 용해시킨 것인 경우, 이 차광부의 형성 방법으로서는, 차광부를 패터닝할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 차광부용 착색 수지 조성물을 사용한 포토리소그래피법, 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다.
- [0386] 패턴상의 차광부는, 예를 들어 상기 착색층의 형성과 동일한 방법으로 형성할 수 있다.
- [0387] 차광부의 막 두께로서는, 금속 박막의 경우는 0.2 내지 0.4 μm 정도로 설정되고, 흑색 색재를 결합제 수지 중에 분산 또는 용해시킨 것인 경우는 0.5 내지 2 μm 정도로 설정된다.
- [0388] (투명 기관)
- [0389] 본 발명의 컬러 필터에 있어서의 투명 기관으로서, 가시광에 대해 투명한 기재이면 되고, 특별히 한정되지 않고 일반적인 컬러 필터에 사용되는 투명 기관을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 석영 유리, 무알칼리 유리, 합성 석영판 등의 가요성이 없는 투명한 강성재, 혹은 투명 수지 필름, 광학용 수지판, 플렉시블 유리 등의 가요성을 갖는 투명한 플렉시블재를 들 수 있다.
- [0390] 당해 투명 기관의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 컬러 필터의 용도에 따라, 예를 들어 100 μm 내지 1mm 정도의 것을 사용할 수 있다.
- [0391] 또한, 본 발명의 컬러 필터는 상기 투명 기관, 차광부 및 착색층 이외에도, 예를 들어 오버코트층이나 투명 전극층, 나아가 배향막이나 배향 돌기, 기동상 스페이서 등이 형성된 것이어도 된다.
- [0392] 3. 표시 장치
- [0393] 본 발명에 관한 표시 장치는 상기 본 발명에 관한 컬러 필터를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서 표시 장치의 구성은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 표시 장치 중에서 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 액정 표시 장치나, 유기 발광 표시 장치 등을 들 수 있다.
- [0394] [액정 표시 장치]
- [0395] 액정 표시 장치는 전술한 본 발명에 관한 컬러 필터와, 대향 기관과, 상기 컬러 필터와 상기 대향 기관 사이에 형성된 액정층을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0396] 이와 같은 본 발명의 액정 표시 장치에 대해, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 2는 액정 표시 장치의 일례를 나타내는 개략도이다. 도 2에 예시한 바와 같이 액정 표시 장치(40)는 컬러 필터(10)와, TFT 어레이 기관 등을 갖는 대향 기관(20)과, 상기 컬러 필터(10)와 상기 대향 기관(20) 사이에 형성된 액정층(30)을 갖고 있다.
- [0397] 또한, 본 발명의 액정 표시 장치는 이 도 2에 나타나는 구성으로 한정되는 것은 아니고, 일반적으로 컬러 필터가 사용된 액정 표시 장치로서 공지의 구성으로 할 수 있다.
- [0398] 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식으로서, 특별히 한정은 없고 일반적으로 액정 표시 장치에 사용되어 있는 구동 방식을 채용할 수 있다. 이와 같은 구동 방식으로서, 예를 들어 TN 방식, IPS 방식, OCB 방식 및 MVA 방식 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는 이들 중 어떤 방식이라도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0399] 또한, 대향 기관으로서, 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식 등에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0400] 또한, 액정층을 구성하는 액정으로서, 본 발명의 액정 표시 장치의 구동 방식 등에 따라, 유전 이방성이 상이한 각종 액정 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0401] 액정층의 형성 방법으로서, 일반적으로 액정 셀의 제작 방법으로서 사용되는 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 진공 주입 방식이나 액정 적하 방식 등을 들 수 있다.
- [0402] [유기 발광 표시 장치]
- [0403] 유기 발광 표시 장치는 전술한 본 발명에 관한 컬러 필터와, 유기 발광체를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0404] 이와 같은 유기 발광 표시 장치에 대해, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 3은 유기 발광 표시 장치의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 3에 예시한 바와 같이 본 발명의 유기 발광 표시 장치(100)는 컬러 필터(10)와, 유기 발광체(80)를 갖고 있다. 컬러 필터(10)와, 유기 발광체(80) 사이에 유기 보호층(50)이나 무기 산화막(60)을 갖고 있을 수 있다.

[0405] 유기 발광체(80)의 적층 방법으로서, 예를 들어 컬러 필터 상면에 투명 양극(71), 정공 주입층(72), 정공 수송층(73), 발광층(74), 전자 주입층(75) 및 음극(76)을 순차적으로 형성하는 방법이나, 별도 기관 위에 형성한 유기 발광체(80)를 무기 산화막(60) 위에 접합하는 방법 등을 들 수 있다. 유기 발광체(80)에 있어서의 투명 양극(71), 정공 주입층(72), 정공 수송층(73), 발광층(74), 전자 주입층(75) 및 음극(76), 그 밖의 구성은 공지 의 것을 적절히 사용할 수 있다. 이와 같이 하여 제작된 유기 발광 표시 장치(100)는, 예를 들어 패시브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도, 액티브 구동 방식의 유기 EL 디스플레이에도 적용 가능하다.

[0406] 또한, 본 발명의 유기 발광 표시 장치는 이 도 3에 나타나는 구성으로 한정되는 것은 아니고, 일반적으로 컬러 필터가 사용된 유기 발광 표시 장치로서 공지의 구성으로 할 수 있다.

[0407] 실시예

[0408] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 나타내어 구체적으로 설명한다. 이들 기재에 의해 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

[0409] (합성예 1: 중간체 1의 합성)

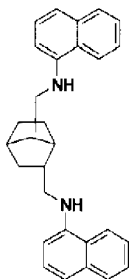
[0410] 와코 준야쿠(주)제 1-요오도나프탈렌 15.2g(60mmol), 미쓰이 가가쿠(주)제 노르보르난디아민(NBDA)(CAS No. 56602-77-8)4.63g(30mmol), 나트륨-tert-부톡시드 8.07g(84mmol), 알드리치제 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐 0.09g(0.2mmol), 와코 준야쿠(주)제 아세트산팔라듐 0.021g(0.1mmol), 크실렌 30mL로 분산하여 130-135℃에서 48시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각하고 물을 가하여 추출하였다. 계속해서 황산마그네슘으로 건조하여 농축함으로써 하기 화학식 (1)로 나타나는 중간체 18.5g(수율 70%)을 얻었다.

[0411] 얻어진 화합물은 하기의 분석 결과로부터 목적의 화합물인 것을 확인하였다.

[0412] • MS(ESI) (m/z): 407(M+H),

[0413] • 원소 분석값: CHN 실측값(85.47%, 8.02%, 6.72%); 이론값(85.26%, 8.11%, 6.63%)

화학식 (1)



[0414]

[0415] (합성예 2: 중간체 2의 합성)

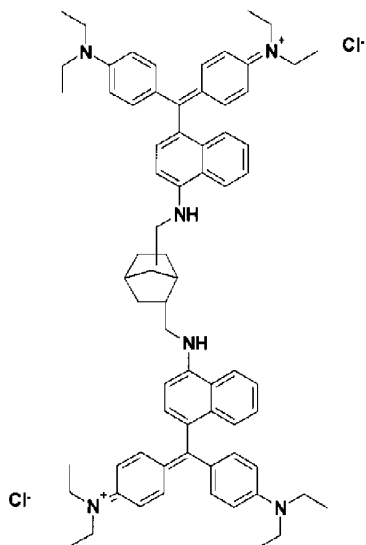
[0416] 중간체 1 8.46g(20.8mmol), 도쿄 가세이 고교제 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 13.5g(41.6mmol) 톨루엔 60mL를 넣고 45-50℃에서 교반하였다. 와코 준야쿠 고교제 옥시염화인 6.38g(51.5mmol)을 적하하고, 2시간 환류하여 냉각하였다. 반응 종료 후, 톨루엔을 데칸트하였다. 수지상 석출물을 클로로포름 40mL, 물 40mL, 농염산을 가하고 용해하여 클로로포름층을 분액하였다. 클로로포름층을 물로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조, 농축하였다. 농축물에 아세트산에틸 65mL를 가하여 환류하였다. 냉각 후에 석출물을 여과하여 하기 화학식 (2)로 나타나는 중간체 2(BB7-Nb-dimer)를 15.9g(수율 70%) 얻었다.

[0417] 얻어진 화합물은 하기의 분석 결과로부터 목적의 화합물인 것을 확인하였다.

[0418] • MS(ESI) (m/z): 511(+), 2가

[0419] · 원소 분석값: CHN 실측값(78.13%, 7.48%, 7.78%); 이론값(78.06%, 7.75%, 7.69%)

화학식 (2)



[0420]

[0421] (합성예 3: 색재 A의 합성)

[0422] 중간체 2 5.00g(4.58mmol)을 물 300ml에 가하고, 90℃에서 용해시켜 중간체 2 용액으로 하였다. 이어서 넛폰 무키 가가쿠 고교제 인텅스텐산·n수화물 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (n=30) 10.44g(3.05mmol)을 물 100mL에 넣고, 90℃에서 교반하여, 인텅스텐산 수용액을 제조하였다. 앞의 중간체 2 용액에 인텅스텐산 수용액을 90℃에서 혼합하여, 생성한 침전물을 여과 취출하고, 물로 세정하였다. 얻어진 케이크를 건조하여 하기 화학식 (3)으로 표현되는 색재 A를 13.25g(수율 98%)을 얻었다.

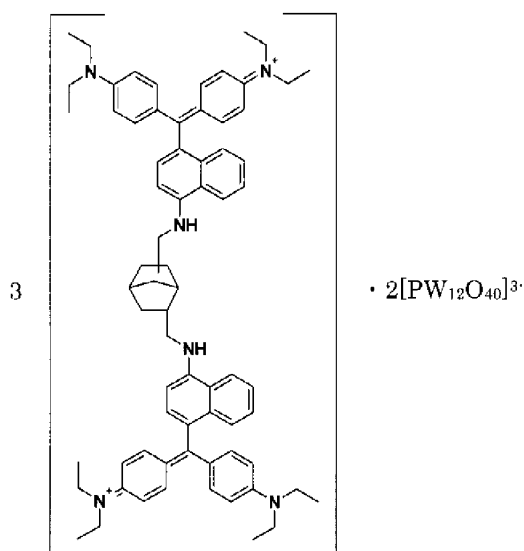
[0423] 얻어진 화합물은 하기의 분석 결과로부터 목적의 화합물인 것을 확인하였다(몰비 W/Mo=100/0).

[0424] · MS(ESI) (m/z): 510(+), 2가

[0425] · 원소 분석값: CHN 실측값(41.55%, 5.34%, 4.32%); 이론값(41.66%, 5.17%, 4.11%)

[0426] 또한, 인텅스텐산의 폴리산 구조가 색재 A가 된 후에도 유지되어 있는 것을 ^{31}P -NMR에 의해 확인하였다.

화학식 (3)



[0427]

- [0428] (제조예 1: 블록 공중합체 A 용액의 제작)
- [0429] 500ml의 4구 세퍼러블 플라스크를 감압하여 건조 후, Ar(아르곤) 치환하였다. Ar 플로우하면서, 탈수 THF 100g, 메틸트리메틸실릴디메틸케텐아세탈 1.6g, 테트라부틸암모늄-3-클로로벤조에이트(TBACB)의 1M 아세토니트릴 용액 0.15ml, 메시틸렌 0.2g을 가하였다. 거기에 적하 깔때기를 사용하여, 메틸메타크릴레이트 33g을 45분에 걸쳐 적하하였다. 반응이 진행되면 발열하므로, 빙냉함으로써, 온도를 40℃ 미만으로 유지하였다. 1시간 후, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 17g을 15분에 걸쳐 적하하였다. 1시간 반응시킨 후, 메탄올 5g을 가하여 반응을 정지시켰다. 용제를 감압 제거하여, 블록 공중합체 A를 얻었다. GPC 측정(NMP LiBr 10mM)에 의해 구한 중량 분자량은 7,600, 아민가는 120mgKOH/g이었다.
- [0430] 또한, 본 발명에 있어서 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 Mw는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구한다. 측정은 도소(주)제의 HLC-8120GPC를 사용하여, 용출 용제를 0.01몰/리터의 브롬화리튬을 첨가한 N-메틸피롤리돈으로 하고, 교정 곡선용 폴리스티렌 스탠다드를 Mw 377400, 210500, 96000, 50400, 20650, 10850, 5460, 2930, 1300, 580(이상, Polymer Laboratories사제 Easi PS-2 시리즈) 및 Mw 1090000(도소(주)제)으로 하고, 측정 칼럼을 TSK-GEL ALPHA-M×2개(도소(주)제)로 하여 행해진 것이다.
- [0431] 얻어진 블록 공중합체 A를 PGMEA에 용해시켜, 60wt%의 블록 공중합체 A 용액을 제작하였다.
- [0432] (제조예 2: 색재 분산액 A의 제조)
- [0433] 225mL 마요네즈병 중에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 71.0질량부, 블록 공중합체 A 용액(아민가 120mgKOH/g, 고형분 60질량%) 14.0질량부를 넣어 교반하였다. 거기에 페닐포스폰산(상품명: PPA, 닛산 가가쿠사제) 1.99질량부(블록 공중합체의 3급 아미노기에 대해 0.7몰 당량)를 가하여, 실온에서 30분 교반하여 염형 블록 공중합체 용액을 얻었다.
- [0434] 계속해서, 상기 색재 A 13.0질량부, 입경 2.0mm 지르코니아 비즈 100질량부를 넣고, 예비 해쇄로서 페인트 셰이커(아사다 닷코사제)로 1시간 진탕하고, 계속해서 입경 0.1mm의 지르코니아 비즈 200부로 변경하고 본 해쇄로서 페인트 셰이커로 4시간 분산을 행하여, 색재 분산액 A를 얻었다.
- [0435] (비교 제조예 1: 안료 분산액 B의 제조)
- [0436] 제조예 2에 있어서, 색재 A를 시판하고 있는 피그먼트 블루 15:6(PB15:6) 11.3질량부, 피그먼트 바이올렛 23(PV23) 1.7질량부로 변경한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여, 비교 제조예 1의 안료 분산액 B를 얻었다.
- [0437] (제조예 3: 알칼리 가용성 수지 A의 합성)
- [0438] 중합조에, PGMEA를 150질량부 투입하고, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산(MAA) 21질량부, 메타크릴산메틸(MMA) 15질량부, 메타크릴산시클로헥실(CHMA) 50질량부 및 퍼부틸 O(니치유 가부시키가이샤제) 6질량부, 연쇄 이동제(n-도데실머캅탄) 2질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1질량부를 첨가하여 중합을 정지하였다.
- [0439] 이어서, 공기를 불어 넣으면서, 예폭시기 함유 화합물로서 메타크릴산글리시딜(GMA) 14질량부를 첨가하고, 110℃로 승온한 후, 트리에틸아민 0.8질량부를 첨가하고 110℃에서 15시간 부가 반응시켜, 알칼리 가용성 수지 A(중량 평균 분자량(Mw) 9020, 산가 90mgKOH/g, 고형분 40질량%)를 얻었다.
- [0440] 또한, 상기 중량 평균 분자량의 측정 방법은 폴리스티렌을 표준 물질로 하고, THF를 용리액으로 하여 쇼텍스 GPC 시스템-21H(Shodex GPC System-21H)에 의해 중량 평균 분자량을 측정하였다. 또한 산가의 측정 방법은 JIS K 0070에 기초하여 측정하였다.
- [0441] (제조예 4 내지 9: 알칼리 가용성 수지 B 내지 G의 합성)
- [0442] 제조예 3에 있어서 단량체의 종류와 비율을 표 1과 같이 각각 변경한 것 이외에는 제조예 3과 마찬가지로 알칼리 가용성 수지 B 내지 G의 PGMEA 용액(고형분 40질량%)을 얻었다. 알칼리 가용성 수지 B 내지 G의 중량 평균 분자량 및 산가를 표 1에 나타낸다.
- [0443] (비교 제조예 2: 알칼리 가용성 수지 H의 제조)
- [0444] 제조예 3에 있어서 단량체의 종류와 비율을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는 제조예 3과 마찬가지로 하여 알칼

리 가용성 수지 H의 PGMEA 용액(고형분 40질량%)을 얻었다. 알칼리 가용성 수지 H의 중량 평균 분자량 및 산가를 표 1에 나타낸다.

[0445] (비교 제조예 3: 알칼리 가용성 수지 I의 제조)

[0446] 중합조에, PGMEA를 150질량부 투입하고, 질소 분위기 하에서 100℃로 승온한 후, 메타크릴산(MAA) 11질량부, 메타크릴산메틸(MMA) 39질량부, 메타크릴산시클로헥실(CHMA) 50질량부 및 퍼부틸 O(니치유 가부시키가이샤제) 6질량부, 연쇄 이동제(n-도데실머캅탄) 2질량부를 1.5시간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 그 후, 100℃를 유지하여 반응을 계속하고, 상기 주쇄 형성용 혼합물의 적하 종료로부터 2시간 후에 중합 금지제로서, p-메톡시페놀 0.1질량부를 첨가하여 중합을 정지시켜, 알칼리 가용성 수지 I(중량 평균 분자량(Mw) 9010, 산가 73mgKOH/g, 고형분 40질량%)을 얻었다.

[0447] (비교 제조예 4: 알칼리 가용성 수지 J의 제조)

[0448] 비교 제조예 3에 있어서 단량체의 종류와 비율을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는 비교 제조예 3과 마찬가지로 알칼리 가용성 수지 J의 PGMEA 용액(고형분 40질량%)을 얻었다. 알칼리 가용성 수지 J의 중량 평균 분자량 및 산가를 표 1에 나타낸다.

표 1

알칼리 가용성 수지	CHMA	DCPMA	BzMA	MMA	MAA	GMA	산가 [mgKOH/g]	질량 평균 분자량
A	50			15	21	14	90	9020
B	50			18	22	10	108	9100
C	50			12	28	10	147	10150
D	50			5	35	10	193	11080
E				65	21	14	90	9010
F			50	15	21	14	90	9050
G		50		15	21	14	90	9030
H	44				27	29	73	8800
I			50	39	11		73	9010
J	50			36	14		90	10400

[0449]

[0450] 또한, 표 1 중의 약호는 이하와 같다.

- [0451] · CHMA 시클로헥실메타크릴레이트
- [0452] · DCPMA 디시클로펜타닐메타크릴레이트
- [0453] · BzMA 벤질메타크릴레이트
- [0454] · MMA 메틸메타크릴레이트
- [0455] · MAA 메타크릴산
- [0456] · GMA 글리시딜메타크릴레이트

[0457] (제조예 10: 감광성 결함제 A의 제조)

[0458] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 31.4질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트의 숙신산 변성물(아로닉스 M520(도아 고세이제)) 18.8질량부, 개시제로서 이르기큐어 907(BASF제) 5.9질량부, 카야큐어 DETX-S(닛폰 가야쿠제) 2.0질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 41.2질량부를 가하여, 감광성 결함제 A를 얻었다.

[0459] (제조예 11 내지 16: 감광성 결함제 B 내지 G의 제조)

[0460] 제조예 10에 있어서, 알칼리 가용성 수지 A 용액 대신에 각각 알칼리 가용성 수지 B 내지 G 용액을 사용한 것 이외에는 제조예 10과 마찬가지로 하여 감광성 결함제 B 내지 G를 얻었다.

[0461] (제조예 17: 감광성 결함제 A-2의 제조)

[0462] 제조예 10에 있어서, 산화 방지제를 첨가하지 않는 것 이외에는 제조예 10과 마찬가지로 하여, 감광성 결함제

A-2를 얻었다.

[0463] (제조예 18: 감광성 결합제 A-3의 제조)

[0464] 제조예 10에 있어서, 다관능 단량체를 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 18.8질량부로 변경한 것 이외에는 제조예 10과 마찬가지로 하여, 감광성 결합제 A-3을 얻었다.

[0465] (비교 제조예 5 내지 7: 감광성 결합제 H 내지 J의 제조)

[0466] 제조예 10에 있어서, 알칼리 가용성 수지 A 용액 대신에 각각 알칼리 가용성 수지 H 내지 J 용액을 사용한 것 이외에는 제조예 10과 마찬가지로 하여 감광성 결합제 H 내지 J를 얻었다.

[0467] (실시에 1: 착색 수지 조성물 1의 제조)

[0468] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 30.9질량부, 제조예 10에서 얻어진 감광성 결합제 A 26.9질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.04질량부, PGMEA 42.2질량부를 혼합하여, 실시예 1의 착색 수지 조성물 1을 얻었다.

[0469] (실시에 2 내지 4, 6 내지 9: 착색 수지 조성물 2 내지 4, 6 내지 9의 제조)

[0470] 실시예 1에 있어서 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 B 내지 D, F 내지 G, A-1, A-2로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2 내지 4, 6 내지 9의 착색 수지 조성물 2 내지 4, 6 내지 9를 얻었다.

[0471] (비교예 5a: 비교 착색 수지 조성물 5a의 제조)

[0472] 실시예 1에 있어서 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 E로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 5a의 비교 착색 수지 조성물 5a를 얻었다.

[0473] (실시에 10: 착색 수지 조성물 10의 제조)

[0474] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 30.8질량부, 제조예 10에서 얻어진 감광성 결합제 A 26.9질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.04질량부, KBM503(신에쓰 가가쿠제; 실란 커플링제(3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)) 0.09질량부, (전체 고형분에 대해 0.5%) PGMEA 42.1질량부를 혼합하여, 실시예 10의 착색 수지 조성물 10을 얻었다.

[0475] (실시에 11: 착색 수지 조성물 11의 제조)

[0476] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 30.8질량부, 제조예 10에서 얻어진 감광성 결합제 A 26.9질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.04질량부, KBM503(신에쓰 가가쿠제) 0.18질량부(전체 고형분에 대해 1.0%), PGMEA 42.1질량부를 혼합하여, 실시예 11의 착색 수지 조성물 11을 얻었다.

[0477] (비교예 1: 비교 착색 수지 조성물 1의 제조)

[0478] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 30.8질량부, 제조예 10에서 얻어진 감광성 결합제 A 26.8질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.04질량부, KBM503(신에쓰 가가쿠제) 0.36질량부(전체 고형분에 대해 2.0%), PGMEA 42.0질량부를 혼합하여, 비교예 1의 비교 착색 수지 조성물 1을 얻었다.

[0479] (비교예 2: 비교 착색 수지 조성물 2의 제조)

[0480] 실시예 1에 있어서, 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 H로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 2의 비교 착색 수지 조성물 2를 얻었다.

[0481] (비교예 3: 비교 착색 수지 조성물 3의 제조)

[0482] 실시예 11에 있어서, 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 H로 변경한 것 이외에는 실시예 11과 마찬가지로 하여, 비교예 3의 비교 착색 수지 조성물 3을 얻었다.

[0483] (비교예 4: 비교 착색 수지 조성물 4의 제조)

[0484] 비교예 1에 있어서, 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 H로 변경한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 4의 비교 착색 수지 조성물 4를 얻었다.

[0485] (비교예 5 내지 6: 비교 착색 수지 조성물 5 내지 6의 제조)

[0486] 실시예 1에 있어서 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 I 내지 J로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하

여, 비교예 5 내지 6의 비교 착색 수지 조성물 5 내지 6을 얻었다.

[0487] (비교예 7: 비교 착색 수지 조성물 7의 제조)

[0488] 비교예 1에 있어서, 색재 분산액 A를 비교 제조예 1의 안료 분산액 B로 변경한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 7의 비교 착색 수지 조성물 7을 얻었다.

[0489] (비교예 8: 비교 착색 수지 조성물 8의 제조)

[0490] 비교예 4에 있어서, 색재 분산액 A를 비교 제조예 1의 안료 분산액 B로 변경한 것 이외에는 비교예 4와 마찬가지로 하여, 비교예 8의 비교 착색 수지 조성물 8을 얻었다.

[0491] (기판 밀착성 평가)

[0492] 제조 직후의 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을, 각각 두께 0.7mm의 유리 기판(NH 테크노 글라스(주)제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 도포하였다. 그 후, 80℃의 핫 플레이트 위에서 3분간 가열 건조를 행한 후, 초고압 수은등을 사용하여 60mJ/cm²의 자외선을 조사하였다. 그 후, 230℃의 클린 오븐에서 30분간 포스트 베이킹하여, 막 두께가 2.5μm인 착색막을 얻었다.

[0493] 얻어진 착색막에 커터 나이프로 바둑판눈상의 틈을 넣은 후, 그 위에 멘딩 테이프를 붙여, 수직 방향으로 신속하게 박리하였다. 바둑판눈상의 막이 1개라도 완전히 박리된 것을 B, 그 이외에는 A로 하였다. 평가 결과가 A이면 기판에의 밀착성이 우수해, 실용 범위라고 평가된다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0494] (기판 밀착성 변화의 평가)

[0495] 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을 제조 후, 당해 착색 수지 조성물을 각각 5℃에서 1개월 보존하였다. 보존 후의 각 착색 수지 조성물을 사용하여 상기 기판 밀착성 평가와 마찬가지로 하여 착색막을 형성하고, 상기 기판 밀착성 평가와 마찬가지로 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0496] (선 폭 변화의 평가)

[0497] 제조 직후의 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을 각각 두께 0.7mm의 유리 기판(NH 테크노 글라스(주)제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 도포하였다. 그 후, 80℃의 핫 플레이트 위에서 3분간 가열 건조를 행한 후, 개구 폭이 90μm인 세션 패턴을 갖는 포토마스크 패턴을 통해, 초고압 수은등을 사용하여 60mJ/cm²의 자외선을 조사하였다. 그 후, 착색층이 형성된 유리판을, 알칼리 현상액으로서 0.05질량% 수산화칼륨 수용액을 사용하여 샤워 현상하고, 230℃의 클린 오븐에서 30분간 포스트베이킹하고, 막 두께는 2.5μm로 조정하였다. 유리 기판에 형성된 착색층 세션 패턴을 광학 현미경으로 관찰하여, 선 폭을 측정하였다.

[0498] 또한, 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을 제조 후, 당해 착색 수지 조성물을 각각 5℃에서 1개월 보존하고, 얻어진 보관 후의 착색 수지 조성물에 대해, 상기와 마찬가지로 착색층의 세션 패턴을 제작하여, 상기와 마찬가지로 선 폭을 측정하였다.

[0499] 제조 직후의 착색 수지 조성물을 사용하여 제작한 착색층의 세션 패턴의 선 폭과, 1개월 보관 후의 착색 수지 조성물을 사용하여 작성한 착색층의 세션 패턴의 선 폭의 차가 1μm 미만인 경우를 A, 1μm 이상인 경우를 B로 하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0500] (현상 내성의 평가)

[0501] 제조 직후의 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을, 각각 두께 0.7mm의 유리 기판(NH 테크노 글라스(주)제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 도포하였다. 80℃의 핫 플레이트 위에서 3분간 가열 건조를 행한 후, 초고압 수은등을 사용하여 40mJ/cm²의 자외선을 조사하였다. 이 시점에서의 막 두께를 측정하여, T1(μm)로 한다. 그 후, 알칼리 현상액으로서 0.05질량% 수산화칼륨 수용액을 사용하여 샤워 현상하였다. 현상 후의 막 두께를 측정하여 T2(μm)로 한다. T2/T1×100(%)를 계산하여, 95% 이상인 경우를 A, 95% 미만인 경우를 B로 하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 평가 결과가 A이면 현상 내성이 우수해, 실용 범위라고 평가된다.

[0502] (내용제성 평가: NMP 팽윤 시험)

[0503] 실시예의 착색 수지 조성물을, 각각 두께 0.7mm이고 100mm×100mm인 유리 기판(NH 테크노 글라스(주)제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 포스트베이킹 후의 막 두께가 2.5μm 정도가 되도록 도포하였다. 그 후, 80℃의 핫 플레이트 위에서 3분간 가열 건조를 행하였다. 포토마스크를 통하지 않고 초고압 수은등을 사용하여 40mJ/

cm²의 자외선을 조사하고, 220℃의 클린 오븐에서 30분간 포스트베이킹함으로써 경화막(청색 착색막)을 얻었다.

[0504] 얻어진 경화막의 막 두께를 측정하여 T1로 한다. 그 후, 이 막을 25℃의 N-메틸피롤리돈에 60분 침지하고, 취출한 직후의 막 두께를 측정하여 T2로 한다. $T2/T1 \times 100(\%)$ 를 계산하여, 103% 미만인 경우를 AA, 103% 이상 105% 미만인 경우를 A, 105% 이상 110% 미만인 경우를 B, 110% 이상 115% 미만인 경우를 C, 115% 이상인 경우를 D로 하였다. 상기 평가 기준이 A, B 또는 C이면, 실용상 사용할 수 있지만, 평가 결과가 B, 나아가 A이면 보다 효과가 우수하다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0505] (물얼룩 평가)

[0506] 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을 각각 두께 0.7mm이고 100mm×100mm인 유리 기판(NH 테크노 글라스(주) 사제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트를 사용하여 80℃에서 3분간 건조함으로써, 두께 3.0μm의 착색층을 형성하였다. 그 후 포토마스크를 통하지 않고 초고압 수은등을 사용하여 40mJ/cm²의 자외선을 전면 조사하였다. 계속해서, 0.05wt% 수산화칼륨(KOH)을 현상액으로 하여 스핀 현상하고, 현상액에 60초간 접액시킨 후에 순수로 세정함으로써 현상 처리하고, 세정 후의 기판을 10초간 회전시켜 물을 원심 제거한 직후에, 하기와 같이 순수의 접촉각을 측정하여 물얼룩을 평가하였다.

[0507] 순수의 접촉각의 측정은 상기 물을 원심 제거한 직후의 착색층 표면에, 순수1.0μL의 액적을 적하하고, 착적(着滴) 10초 후의 정적 접촉각을 $\theta/2$ 법에 따라 측정하였다. 측정 장치는 교와 가이덴 가가쿠사제 접촉각계 DM500을 사용하여, 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0508] <평가 기준>

[0509] A: 접촉각 80도 이상

[0510] B: 접촉각 65도 이상 80도 미만

[0511] C: 접촉각 50도 이상 65도 미만

[0512] D: 접촉각 50도 미만

[0513] 물얼룩 평가 기준이 A 또는 B이면, 실용상 사용할 수 있지만, 평가 결과가 A이면 보다 효과가 우수하다.

[0514] (광학 특성 평가)

[0515] 제조 직후의 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물을, 각각 두께 0.7mm의 유리 기판(NH 테크노 글라스(주)제, 「NA35」) 위에 스핀 코터를 사용하여 도포하였다. 80℃의 핫 플레이트 위에서 3분간 가열 건조를 행한 후, 초고압 수은등을 사용하여 60mJ/cm²의 자외선을 조사하였다. 그 후, 230℃의 클린 오븐에서 75분간 포스트베이킹하여, 얻어진 착색막 색도(x, y), 휘도(Y)를 측정하였다. 도포 시의 막 두께는 포스트베이킹 후의 y값이 0.092가 되도록 조정하였다. 색도 및 휘도는 올림푸스(주)사제 「현미 분광 측정 장치 OSP-SP200」을 사용하여 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	색재	감광성 결합제	알칼리 가용성 수지		단량체 산 부가	산화 방지제	실란 커플링제	기판 밀착성	기판 밀착성 변화	신축 변화	현상 내성	내용계성	물연속	x	y	Y
			산가	변화수소량												
실시에 1	색재 A	A	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.03
실시에 2	색재 A	B	108	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.13
실시에 3	색재 A	C	147	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.19
실시에 4	색재 A	D	193	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.24
비교예 5a	색재 A	E	90	B2MA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	D	C	0.140	0.092	10.90
실시에 6	색재 A	F	90	DCPMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	10.97
실시에 7	색재 A	G	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.07
실시에 8	색재 A	A-2	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	10.95
실시에 9	색재 A	A-3	90	CHMA	있음	있음	0.3%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	10.95
실시에 10	색재 A	A	90	CHMA	있음	있음	1%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.04
비교예 1	색재 A	A	90	CHMA	있음	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.02
비교예 2	색재 A	H	73	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	11.01
비교예 3	색재 A	H	73	CHMA	있음	있음	1%	B	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	10.96
비교예 4	색재 A	H	73	CHMA	있음	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	10.94
비교예 5	색재 A	I	73	CHMA	없음	있음	0%	B	없음	없음	B	B	B	0.140	0.092	10.95
비교예 6	색재 A	J	90	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	없음	B	B	B	0.140	0.092	9.65
비교예 7	PBI56/PV23	A	90	CHMA	있음	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.140	0.092	9.67
비교예 8	PBI56/PV23	H	73	CHMA	있음	있음										

[0516]

[0517] [결과의 정리]

[0518] 레이크 색재와, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 알칼리 가용성 수지를 함유하고, 실란 커플링제의 함유 비율이, 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하인 실시예 1 내지 4, 6 내지 11의 착색 수지 조성물을 사용하여 형성된 착색층은, 기판 밀착성이나 현상 내성이 우수해, 1개월 보관 후에 있어서도 기판 밀착성이나 선 폭에 변화가 없어, 경시 안정성이 우수한 것이 명확해졌다. 또한, 실시예 1 내지 4, 6 내지 11의 착색층은 모두 휘도 Y가 높고, 내열성이 우수한 것도 명확해졌다.

[0519] 각각 상이한 알칼리 가용성 수지를 사용한 실시예 1 내지 4, 6 내지 7의 비교로부터, 지방족환을 갖는 구성 단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용한 실시예 1 내지 4 및 실시예 7의 착색층은 휘도가 높고, 그 중에서도 산가가 100mgKOH/g 이상인 알칼리 가용성 수지를 사용한 실시예 2 내지 4의 착색층이 보다 휘도가 높은 것이 명확해졌다.

- [0520] 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체를 사용한 실시예 1과 다른 단량체를 사용한 실시예 9의 비교로부터, 카르복실기 함유 에틸렌성 불포화 단량체를 사용함으로써, 더욱 휘도가 향상되는 것이 명확해졌다.
- [0521] 실시예 8에 나타난 바와 같이, 산화 방지제를 사용하지 않은 경우라도, 기관 밀착성이나 현상 내성이 우수해, 1개월 보관 후에 있어서도 기관 밀착성이나 선 폭에 변화가 없고, 경시 안정성이 우수하고, 휘도가 높은 착색층이 얻어지지만, 실시예 1과의 비교로부터, 산화 방지제를 사용함으로써, 보다 휘도가 높은 착색층이 얻어지는 것이 명확해졌다.
- [0522] 또한, 실시예 1, 10, 11 및 비교예 1의 비교로부터, 실란 커플링제의 함유 비율이 1% 이하이면 착색 수지 조성물의 경시 안정성이 우수한 것이 명확해졌다.
- [0523] 탄화수소환을 갖지 않는 알칼리 가용성 수지 E를 사용한 비교예 5a의 착색 수지 조성물은 기관 밀착성이나 현상성은 양호했지만, NMP로 팽윤되기 쉽고, 또한 물엿룩이 발생하기 쉬웠다.
- [0524] (합성예 4: 색재 B의 합성)
- [0525] (1) $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 의 제조
- [0526] 13mol/l의 HNO_3 수용액 9.8ml에 1mol/l의 Na_2MoO_4 수용액 16.4ml를 가하여 교반하였다. 이 용액에 Inorganic Synthesis vol 27 p85에 기재된 방법으로 제조한 $K_8(\alpha \text{형 } SiW_{11}O_{39}) \cdot 13H_2O$ 16.4g을 소량씩 첨가하였다. 실온에서 4시간 교반 후, 포화 KCl 수용액으로 세정하였다. 얻어진 고체를 실온에서 건조하여, 12.2g의 $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 를 얻었다.
- [0527] (2) 색재 B의 합성
- [0528] C. I. 베이직 블루 7(BB7)(도료 카세이 가부시킴이샤제) 6.46g을 정제수 390ml에 투입하고, 40℃에서 교반하여 용해하였다. 이것과는 별도로, 상기 (1)에서 제조한 $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 12.2g을 정제수 50ml에 용해하였다. BB7 용액에, $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 용액을 투입하고, 그대로 40℃에서 1시간 교반하고, 계속해서, 내온을 80℃로 올리고, 1시간 더 교반하여 레이크화를 행하였다. 냉각 후 여과하고, 300ml의 정제수로 3회 세정하였다. 얻어진 고체를 90℃에서 건조시킴으로써, 흑청색 고체이고 평균 1차 입경이 50nm인 색재 B를 13.4g 얻었다.
- [0529] (합성예 5: 색재 C의 합성)
- [0530] (1) $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$ 의 제조
- [0531] $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ (와코 준야쿠 고교 가부시킴이샤제) 44.0g, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (간토 가가쿠 가부시킴이샤제) 1.90g을 정제수 230g에 용해하였다. 이 용액에 85% 인산 64.9g을 적하 깔때기 사용하여 교반하면서 첨가하였다. 얻어진 용액을 8시간 가열 환류하였다. 반응액을 실온으로 냉각하고, 브롬수를 1방울 가하고, 교반하면서 염화칼륨 45g을 첨가하였다. 1시간 더 교반한 후, 침전물을 여과 분별하였다. 얻어진 고체를 90℃에서 건조시킴으로써, 29.4g의 $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$ 을 얻었다.
- [0532] (2) 색재 C의 합성
- [0533] BB7 5.30g을 정제수 350ml에 투입하고, 40℃에서 교반하여 용해하였다. 이것과는 별도로, 상기 (1)에서 제조한 $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$ 10.0g을 정제수 40ml에 용해하였다. BB7 용액에 $K_6(P_2MoW_{17}O_{62})$ 용액을 투입하고, 그대로 40℃에서 1시간 교반하였다. 계속해서, 내온을 80℃로 올리고, 1시간 더 교반하여 레이크화를 행하였다. 냉각 후 여과하고, 300ml의 정제수로 3회 세정하였다. 얻어진 고체를 90℃에서 건조시킴으로써, 흑청색 고체이고 평균 1차 입경이 40nm인, 트리아릴메탄 레이크화 색재 C를 10.4g 얻었다.
- [0534] (제조예 19: 색재 분산액 C의 제조)
- [0535] 제조예 2에 있어서, 색재 A를 색재 B로 변경한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 C를 얻었다.
- [0536] (제조예 20: 색재 분산액 D의 제조)
- [0537] 제조예 2에 있어서, 색재 A를 색재 C로 변경한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 D를 얻었다.

다.

- [0538] (실시예 12 내지 16: 착색 수지 조성물 12 내지 16의 제조)
- [0539] 실시예 1 내지 4, 11에 있어서 색재 분산액 A를 각각 색재 분산액 C로 변경한 것 이외에는 당해 각 실시예와 마찬가지로 하여, 실시예 12 내지 16의 착색 수지 조성물 12 내지 16을 얻었다.
- [0540] (비교예 9 내지 13: 비교 착색 수지 조성물 9 내지 13의 제조)
- [0541] 비교예 1 내지 2, 4 내지 6에 있어서 색재 분산액 A를 각각 색재 분산액 C로 변경한 것 이외에는 당해 각 비교예와 마찬가지로 하여, 비교예 9 내지 13의 비교 착색 수지 조성물 9 내지 13을 얻었다.
- [0542] (실시예 17 내지 21: 착색 수지 조성물 17 내지 21의 제조)
- [0543] 실시예 1 내지 4, 11에 있어서 색재 분산액 A를 각각 색재 분산액 D로 변경한 것 이외에는 당해 각 실시예와 마찬가지로 하여, 실시예 17 내지 21의 착색 수지 조성물 17 내지 21을 얻었다.
- [0544] (비교예 14 내지 18: 비교 착색 수지 조성물 14 내지 18의 제조)
- [0545] 비교예 1 내지 2, 4 내지 6에 있어서 색재 분산액 A를 각각 색재 분산액 D로 변경한 것 이외에는 당해 각 비교예와 마찬가지로 하여, 비교예 14 내지 18의 비교 착색 수지 조성물 14 내지 18을 얻었다.
- [0546] (평가)
- [0547] 상기 착색 조성물의 각 평가에 있어서, 포스트베이킹 온도를 200℃로 변경한 것 이외에는 상기 각 평가 방법과 마찬가지로 하여, 기판 밀착성 평가, 기판 밀착성 변화의 평가, 선 폭 변화의 평가, 현상 내성의 평가, 내용제성 평가, 물얼룩 평가 및 광학 특성 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	색채	결합성	알칼리 가용성 수지		단량체 산 부가	산화	실란 커플링제	기판 밀착성	변화	신 폭	내성	내용제성	물입복	x	y	y
			상기	탄화수소환												
실시에 12	색채 B	A	A	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.84
실시에 13	색채 B	B	B	108	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.94
실시에 14	색채 B	C	C	147	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.97
실시에 15	색채 B	D	D	193	CHMA	있음	있음	1%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	12.05
비교예 9	색채 B	A	A	90	CHMA	있음	있음	2%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.81
비교예 10	색채 B	H	H	73	CHMA	있음	있음	2%	B	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.82
비교예 11	색채 B	I	I	73	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.79
비교예 12	색채 B	J	J	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	B	B	B	0.143	0.092	11.90
비교예 13	색채 C	A	A	90	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.94
실시에 17	색채 C	B	B	108	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	12.02
실시에 18	색채 C	C	C	147	CHMA	있음	있음	0%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	12.05
실시에 19	색채 C	D	D	193	CHMA	있음	있음	1%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	12.18
실시에 20	색채 C	A	A	90	CHMA	있음	있음	2%	A	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.90
비교예 14	색채 C	H	H	73	CHMA	있음	있음	2%	B	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.91
비교예 15	색채 C	H	H	73	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.93
비교예 16	색채 C	H	H	73	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	A	B	B	0.143	0.092	11.88
비교예 17	색채 C	I	I	73	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	B	B	B	0.143	0.092	11.95
비교예 18	색채 C	J	J	90	CHMA	있음	있음	0%	B	없음	B	B	B	0.143	0.092	11.99

[0548]

[0549] [결과의 정리]

[0550] 실시예 12 내지 16 및 실시예 17 내지 21의 결과로부터, 에틸렌성 이중 결합을 갖고, 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 알칼리 가용성 수지를 함유하고, 실란 커플링제의 함유 비율을 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하로 함으로써, 기판 밀착성이나 현상 내성이 우수해, 1개월 보관 후에 있어어도 기판 밀착성이나 선 폭에 변화가 없어, 경시 안정성이 우수한 것이 명확해졌다.

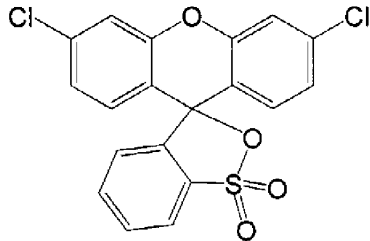
[0551] (합성예 6: 색채 D의 합성)

[0552] 이하의 수순에 의해, 하기 구조식으로 표현되는 색채 D를 합성하였다.

[0553] 500ml의 4구 플라스크에, 하기 화학식 (4)의 술폴플루오란 화합물 40.2중량부, 메탄올 312중량부, N-메틸-2,6-크실리딘 6.8중량부 및 N-메틸-o-톨루이딘 6.0중량부를 투입하여, 30시간 환류시켰다. 이 반응액을 60℃에

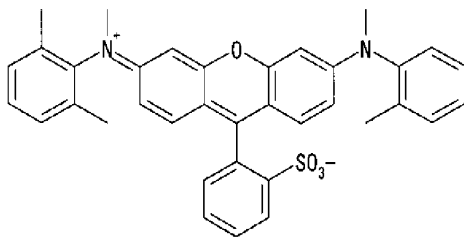
서 여과하여 불용해 분을 제거한 후, 반응액이 약 70ml가 될 때까지 감압 하에서 용제를 제거하고, 6% 염산 200 중량부에 주입하였다. 계속해서, 물 600중량부를 가하여 실온에서 30분간 교반한 후, 웨트 케이크를 여과 취출하였다. 이 웨트 케이크를 100중량부의 물에 현탁시켜 60℃에서 2시간 교반한 후, 다시 여과 취출하여 60℃의 탕에서 수세 후, 건조시킴으로써, 하기 화학식 (5)로 표현되는 색재 D 27.4중량부를 얻었다.

화학식 (4)



[0554]

화학식 (5) (색재 D)



[0555]

[0556]

(제조예 21: 색재 분산액 E의 제조)

[0557]

플라스크에, 색재 D 100중량부에 대해, 메탄올을 1000중량부 가하고 자기 교반기로 용해시켰다. 용해를 확인 후, 농염산 19중량부를 가하여 교반하고, 또한 PGMEA 1000중량부를 가하였다. 계속해서 분산제 BYK-LPN6919(상품명, 빅 케미사제, 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 블록부를 포함하는 블록 중합체, 불휘발분 60중량%, 아민가 120mgKOH/g, 중량 평균 분자량 8000) 331중량부를 가하여 교반하였다. 그 후, 환류 냉각관을 접속하여, 워터 배스에서 80℃까지 승온시키고, 80℃ 도달 후 4시간 반응시켰다. 그 후 증발기에 의해, 워터 배스 45℃에서 메탄올을 증류 제거하고, PGMEA 1000중량부를 가한 후 16시간 실온에서 냉각 방치하였다. 계속해서 여과하여 얻어진 여과액을 회수하여, 염료가 균일하게 분산된 색재 분산액 E를 얻었다.

[0558]

(제조예 22: 색재 분산액 F의 제조)

[0559]

플라스크에, AR289 100질량부에 대해, 메탄올을 1000질량부 가하고 자기 교반기로 용해시켰다. 용해를 확인 후, 농염산 31질량부를 가하여 교반하고, 술폰산염을 술폰산기(-SO₃H)로 변환하여 색재 E로 하고, 또한 PGMEA 1000질량부를 가하였다. 계속해서 분산제 BYK-LPN6919(상품명, 빅 케미사제, 3급 아민을 갖는 반복 단위를 포함하는 블록부를 포함하는 블록 중합체, 불휘발분 60질량%, 아민가 120mgKOH/g, 중량 평균 분자량 8000) 288질량부를 가하여 교반하였다. 그 후, 환류 냉각관을 접속하여, 워터 배스에서 80℃까지 승온시키고, 80℃ 도달 후 4시간 반응시켰다. 그 후 증발기에 의해, 워터 배스 45℃에서 메탄올을 증류 제거하고, PGMEA 1000질량부를 가한 후 16시간 실온에서 냉각 방치하였다. 계속해서 석출물을 여과 분별하고, 100질량부 정도의 PGMEA로 여과 물을 세정하고, 얻어진 여과액을 회수하여, 색재 E가 균일하게 분산된 색재 분산액 F를 얻었다.

[0560]

(제조예 23: 색재 분산액 G의 제조)

[0561]

제조예 2에 있어서, 색재 A를 시판하고 있는 PV23(디옥사진 바이올렛 안료)으로 변경한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 G를 얻었다.

[0562]

(실시예 22: 착색 수지 조성물 22의 제조)

[0563]

제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 26.9질량부, 제조예 21에서 얻어진 색재 분산액 E 2.9질량부, 제조예 11에서 얻어진 감광성 결합제 A 20.7질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.01질량부, PGMEA 49.6질량부를 혼

합하여, 실시예 22의 착색 수지 조성물 22를 얻었다.

[0564] (실시예 23: 착색 수지 조성물 23의 제조)

[0565] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 26.9질량부, 제조예 21에서 얻어진 색재 분산액 E 2.9질량부, 제조예 11에서 얻어진 감광성 결합제 A 20.7질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.01질량부, KBM503(신에쓰가가쿠제) 0.15질량부(전체 고형분에 대해 1.0%), PGMEA 49.6질량부를 혼합하여, 실시예 23의 착색 수지 조성물 23을 얻었다.

[0566] (비교예 19: 비교 착색 수지 조성물 19의 제조)

[0567] 제조예 2에서 얻어진 색재 분산액 A 26.9질량부, 제조예 21에서 얻어진 색재 분산액 E 2.9질량부, 제조예 11에서 얻어진 감광성 결합제 A 20.7질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.01질량부, KBM503(신에쓰가가쿠제) 0.30질량부(전체 고형분에 대해 2.0%), PGMEA 49.6질량부를 혼합하여, 비교예 19의 비교 착색 수지 조성물 19를 얻었다.

[0568] (비교예 20: 비교 착색 수지 조성물 20의 제조)

[0569] 실시예 22에 있어서, 감광성 결합제 A를 감광성 결합제 H로 변경한 것 이외에는 실시예 22와 마찬가지로 하여, 비교예 20의 비교 착색 수지 조성물 20을 얻었다.

[0570] (실시예 24 내지 25: 착색 수지 조성물 24 내지 25의 제조)

[0571] 실시예 22 내지 23에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 A 27.2질량부, 색재 분산액 F를 4.1질량부로 하고, 또한 PGMEA를 48.2질량부로 한 것 이외에는 실시예 22 내지 23과 각각 마찬가지로 하여, 실시예 24 내지 25의 착색 수지 조성물 24 내지 25를 얻었다.

[0572] (비교예 21 내지 22: 비교 착색 수지 조성물 21 내지 22의 제조)

[0573] 비교예 19 내지 20에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 A 27.2질량부, 색재 분산액 F를 4.1질량부로 하고, 또한 PGMEA를 48.2질량부로 한 것 이외에는 비교예 19 내지 20과 각각 마찬가지로 하여, 비교예 21 내지 22의 비교 착색 수지 조성물 21 내지 22를 얻었다.

[0574] (실시예 26 내지 27: 착색 수지 조성물 26 내지 27의 제조)

[0575] 실시예 22 내지 23에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 A 26.3질량부, 색재 분산액 G를 2.3질량부로 하고, 또한 PGMEA를 50.3질량부로 한 것 이외에는 실시예 22 내지 23과 각각 마찬가지로 하여, 실시예 26 내지 27의 착색 수지 조성물 26 내지 27을 얻었다.

[0576] (비교예 23 내지 24: 비교 착색 수지 조성물 23 내지 24의 제조)

[0577] 비교예 19 내지 20에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 A 26.3질량부, 색재 분산액 G를 2.3질량부로 하고, 또한 PGMEA를 50.3질량부로 한 것 이외에는 비교예 19 내지 20과 각각 마찬가지로 하여, 비교예 23 내지 24의 비교 착색 수지 조성물 23 내지 24를 얻었다.

[0578] (평가)

[0579] 실시예 및 비교예의 착색 수지 조성물에 대해, 포스트베이킹 온도를 230℃로 하고, 상기 각 평가 방법과 마찬가지로 하여, 기관 밀착성 평가, 기관 밀착성 변화의 평가, 선 폭 변화의 평가, 현상 내성의 평가, 내용제성 평가, 물열록 평가 및 광학 특성 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

실시예	색재	결합제	알칼리 가수분해성 수지		단량체 산 부가	산화 방지제	식량 커플링제	기판 밀착성	기판 밀착성 변화	선 폭	현상 내성	내용제성	물연속	x	y	Y
			산가	변화수소환												
실시예 22	색재A/색재D	A	A	90	CHMA	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.26
실시예 23	색재A/색재D	A	A	90	CHMA	있음	1%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.23
비교예 19	색재A/색재D	A	A	90	CHMA	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.26
비교예 20	색재A/색재D	H	H	73	CHMA	있음	0%	B	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.18
실시예 24	색재A/색재E	A	A	90	CHMA	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.05
실시예 25	색재A/색재E	A	A	90	CHMA	있음	1%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.04
비교예 21	색재A/색재E	A	A	90	CHMA	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.04
비교예 22	색재A/색재E	H	H	73	CHMA	있음	0%	B	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	12.00
실시예 26	색재A/PV23	A	A	90	CHMA	있음	0%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	11.51
실시예 27	색재A/PV23	A	A	90	CHMA	있음	1%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	11.52
비교예 23	색재A/PV23	A	A	90	CHMA	있음	2%	A	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	11.52
비교예 24	색재A/PV23	H	H	73	CHMA	있음	0%	B	없음	없음	A	B	B	0.146	0.092	11.55

[0580]

[0581] [결과의 정리]

[0582] 레이크 색재를 크산텐계 색재와 조합하여 사용한 실시예 22 내지 25 및 레이크 색재와, 안료를 조합하여 사용한 실시예 26 내지 27의 경우도, 에틸렌성 이중 결합을 갖고 산가가 80mgKOH/g 이상 300mgKOH/g 이하인 알칼리 가수분해 수지를 함유하고, 실란 커플링제의 함유 비율을 착색 수지 조성물 중의 전체 고형분에 대해 1질량% 이하로 함으로써, 기판 밀착성이나 현상 내성이 우수해, 1개월 보관 후에 있어서도 기판 밀착성이나 선 폭에 변화가 없어, 경시 안정성이 우수한 것이 명확해졌다.

[0583] (제조예 24: 블록 공중합체 B의 합성)

[0584] 제조예 1에서 메틸메타크릴레이트 36.5g으로, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트를 13.5g으로 변경한 것 이외에는 합성에 4와 마찬가지로 하여, 블록 공중합체 B를 얻었다. 중량 평균 분자량 Mw는 7,600, 아민가는 95mgKOH/g이

었다.

[0585] (제조예 25: 블록 공중합체 C의 합성)

[0586] 냉각관, 첨가용 깔때기, 질소용 인렛, 기계적 교반기, 디지털 온도계를 구비한 500mL 둥근 바닥 4구 세퍼러블 플라스크에 THF 250질량부, 염화리튬 0.6질량부를 가하여, 충분히 질소 치환을 행하였다. 반응 플라스크를 -60℃까지 냉각한 후, 부틸리튬 4.9질량부(15질량% 헥산 용액), 디이소프로필아민 1.1질량부, 이소부티르산메틸 1.0질량부를 시린지를 사용하여 주입하였다. B 블록용 단량체의 메타크릴산1-에톡시에틸(EEMA) 2.2질량부, 메타크릴산2-(트리메틸실릴옥시)에틸(TMSMA) 29.1질량부, 메타크릴산2-에틸헥실(EHMA) 12.8질량부, 메타크릴산n-부틸(BMA) 13.7질량부, 메타크릴산벤질(BzMA) 9.5질량부, 메타크릴산메틸(MMA) 17.5질량부를, 첨가용 깔때기를 사용하여 60분에 걸쳐 적하하였다. 30분 후, A 블록용 단량체인 메타크릴산디메틸아미노에틸(DMMA) 26.7질량부를 20분에 걸쳐 적하하였다. 30분간 반응시킨 후, 메탄올 1.5질량부를 가하여 반응을 정지시켰다. 얻어진 전구체 블록 공중합체 THF 용액은 헥산 중에서 재침전시켜, 여과, 진공 건조에 의해 정제를 행하고, PGMEA로 희석하여 고형분 30질량% 용액으로 하였다. 물을 32.5질량부 가하고, 100℃로 승온하여 7시간 반응시키고, EEMA 유래의 구성 단위를 탈보호하여 메타크릴산(MAA) 유래의 구성 단위로 하고, TMSMA 유래의 구성 단위를 탈보호하여 메타크릴산2-히드록시에틸(HEMA) 유래의 구성 단위로 하였다. 얻어진 블록 공중합체 PGMEA 용액은 헥산 중에서 재침전시켜, 여과, 진공 건조에 의해 정제를 행하여, 블록 공중합체 X(산가 8mgKOH/g, Tg 38℃)를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 블록 공중합체 X를, GPC(겔 투과 크로마토그래피)로 확인한바, 중량 평균 분자량 Mw는 7730이었다. 또한, 아민가는 95mgKOH/g이었다.

[0587] (제조예 26: 감광성 결합제 A-4의 제조)

[0588] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 36.9질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.1질량부, 개시제로서 이르가큐어 907(BASF제) 1.8질량부, 카야큐어 DETX-S(닛폰 가야큐제) 0.6질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.9질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-4를 얻었다.

[0589] (제조예 27: 감광성 결합제 A-5의 제조)

[0590] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 36.9질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.1질량부, 개시제로서 이르가큐어 OXE01(BASF제) 1.2질량부, 이르가큐어 OXE02(BASF제) 1.2질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.9질량부를 가하여, 감광성 결합제 성분 A-5를 얻었다.

[0591] (제조예 28: 감광성 결합제 A-6의 제조)

[0592] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 36.9질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.1질량부, 개시제로서 아데카 아클즈 NCI-930(ADEAKA제, 옥심에스테르계 광개시제) 1.2질량부, TR-PBG-304(상주 강력 전자 신재료사제, 옥심에스테르계 광개시제) 1.2질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.9질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-6을 얻었다.

[0593] (제조예 29: 감광성 결합제 A-7의 제조)

[0594] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 36.9질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.1질량부, 개시제로서 이르가큐어 907(BASF제) 1.2질량부, 이르가큐어 OXE02(BASF제) 1.2질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.9질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-7을 얻었다.

[0595] (제조예 30: 감광성 결합제 A-8의 제조)

[0596] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 36.9질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.1질량부, 개시제로서 이르가큐어 907(BASF제) 1.2질량부, TR-PBG-304(상주 강력 전자 신재료사제, 옥심에스테르계 광개시제) 1.2질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.9질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-8을 얻었다.

[0597] (제조예 31: 감광성 결합제 A-9의 제조)

[0598] 제조예 3에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 37.5질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜

타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.5질량부, 이르가큐어 OXE02(BASF제) 1.8질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.5질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-9를 얻었다.

[0599] (제조예 32: 감광성 결합제 A-10의 제조)

[0600] 제조예 1에서 얻어진 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 37.5질량부에 대해, 다관능 단량체로서 디펜 타에리트리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(아로닉스 M402(도아 고세이제)) 22.5질량부, 이르가큐어 OXE01(BASF제) 1.8질량부, 산화 방지제 IRGANOX 1010(BASF제) 0.8질량부, PGMEA 37.5질량부를 가하여, 감광성 결합제 A-10을 얻었다.

[0601] (제조예 33 내지 39: 감광성 결합제 M-1 내지 M-7의 제조)

[0602] 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 대신에, 알칼리 가용성 수지 E 용액(카르도 구조를 포함하는 카르 복시기를 갖는 에폭시(메트)아크릴레이트 수지, 제품 번호 INR-16M 나가세 캠텍스(주)제, 고형분 54.5%)으로 변경하고, 고형분이 동일한 질량부가 되도록 사용량을 조정하여 사용한 것 이외에는 제조예 26 내지 32와 마찬가지로 하여, 감광성 결합제 M-1 내지 M-7을 얻었다.

[0603] (제조예 40 내지 46: 감광성 결합제 N-1 내지 N-7의 제조)

[0604] 알칼리 가용성 수지 A 용액(고형분 40질량%) 대신에, 알칼리 가용성 수지 F 용액(플루오렌 골격을 갖는 에폭시 아크릴레이트의 산 무수물 중축합물의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액, 상품명 V259ME, 신닛테츠 스미킨 가가쿠(주)제, 고형분 55.8%)으로 변경하고, 고형분이 동일한 질량부가 되도록 사용량을 조정하여 사용한 것 이외에는 제조예 26 내지 32와 마찬가지로 하여, 감광성 결합제 N-1 내지 N-7을 얻었다.

[0605] (제조예 47: 감광성 결합제 E-2의 제조)

[0606] 제조예 26에 있어서, 알칼리 가용성 수지를 제조예 7의 알칼리 가용성 수지 E로 변경한 것 이외에는 제조예 26 과 마찬가지로 하여, 감광성 결합제 E-2를 얻었다.

[0607] (제조예 48 내지 49: 색재 분산액 H 내지 I의 제조)

[0608] 제조예 2에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 각각 블록 공중합체 B 또는 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 H 내지 I를 얻었다.

[0609] (제조예 50: 색재 분산액 J의 제조)

[0610] 제조예 19에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 19와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 J를 얻었다.

[0611] (제조예 51: 색재 분산액 K의 제조)

[0612] 제조예 20에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 20과 마찬가지로 하여, 색재 분산액 K를 얻었다.

[0613] (제조예 51: 색재 분산액 L의 제조)

[0614] 제조예 21에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 21과 마찬가지로 하여, 색재 분산액 L을 얻었다.

[0615] (제조예 51: 색재 분산액 M의 제조)

[0616] 제조예 22에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 22와 마찬가지로 하여, 색재 분산액 M을 얻었다.

[0617] (제조예 51: 색재 분산액 N의 제조)

[0618] 제조예 23에 있어서, 블록 공중합체 A 대신에 블록 공중합체 C를 사용한 것 이외에는 제조예 23과 마찬가지로 하여, 색재 분산액 N을 얻었다.

[0619] (실시예 28 내지 81: 착색 수지 조성물의 제조)

[0620] 실시예 1에 있어서, 색재 분산액, 감광성 결합제 성분 및 실란 커플링제(KBM503)의 함유 비율을, 하기 표 5 내 지 7의 조합으로 변경하고, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(PTMP; 쇼와 덴코사제, 「카렌즈MT

(상표) PE1」)) 0.47중량부를 가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 28 내지 81의 착색 수지 조성물 27 내지 81을 얻었다.

[0621] 또한, 표 5 내지 7 중의 개시제량은 전체 고형분에 대한 함유 비율(질량%)을 나타낸다.

[0622] (비교예 25 내지 32: 착색 수지 조성물의 제조)

[0623] 실시예 1에 있어서, 색재 분산액, 감광성 결합제 성분 및 실란 커플링제(KBM503)의 함유 비율을, 하기 표 5 내지 6의 조합으로 변경하고, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(PTMP; 쇼와 덴코사제, 「카렌즈MT(상표) PE1」)) 0.47중량부를 가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 비교예 25 내지 32의 착색 수지 조성물 25 내지 32를 얻었다.

[0624] (실시예 82: 착색 수지 조성물 82의 제조)

[0625] 제조예 49에서 얻어진 색재 분산액 I 26.9질량부, 제조예 53에서 얻어진 색재 분산액 L 2.9질량부, 제조예 28에서 얻어진 감광성 결합제 A-6 20.7질량부, 계면 활성제 메가팩 R08MH(DIC제) 0.01질량부, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트)(PTMP; 쇼와 덴코사제, 「카렌즈MT(상표) PE1」)) 0.47중량부, PGMEA 49.6질량부를 혼합하여, 실시예 82의 착색 수지 조성물 82를 얻었다.

[0626] (실시예 83: 착색 수지 조성물 83의 제조)

[0627] 실시예 82에 있어서, 감광성 결합제 A-6을 제조예 35에서 얻어진 감광성 결합제 M-2로 변경한 것 이외에는 실시예 82와 마찬가지로 하여, 실시예 83의 착색 수지 조성물 83을 얻었다.

[0628] (실시예 84 내지 85: 착색 수지 조성물 84 내지 85의 제조)

[0629] 실시예 82 내지 83에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 I 27.2질량부, 제조예 54에서 얻어진 색재 분산액 M 4.1질량부로 하고, 또한 PGMEA를 48.2질량부로 한 것 이외에는 실시예 82 내지 83과 각각 마찬가지로 하여, 실시예 84 내지 85의 착색 수지 조성물 84 내지 85를 얻었다.

[0630] (실시예 86 내지 87: 착색 수지 조성물 86 내지 87의 제조)

[0631] 실시예 82 내지 83에 있어서, 색재 분산액의 배합량을, 색재 분산액 I 26.3질량부, 색재 분산액 N 2.3질량부로 하고, 또한 PGMEA를 50.3질량부로 한 것 이외에는 실시예 82 내지 83과 각각 마찬가지로 하여, 실시예 86 내지 87의 착색 수지 조성물 86 내지 87을 얻었다.

표 5

	색재 분산액	감광성 결합제	실란 커플링제
실시예 28	H	A-3	0
실시예 29	H	A-4	0
실시예 30	H	A-5	0
실시예 31	H	A-6	0
실시예 32	H	A-7	0
실시예 33	H	A-8	0
실시예 34	H	A-9	0
실시예 35	H	A-10	0
실시예 36	H	A-5	1%
비교예 25	H	A-5	2%
실시예 37	H	M-1	0
실시예 38	H	M-2	0
실시예 39	H	M-3	0
실시예 40	H	M-4	0
실시예 41	H	M-5	0
실시예 42	H	M-6	0
실시예 43	H	M-7	0
실시예 44	H	M-2	1%
비교예 26	H	M-2	2%
실시예 45	H	N-1	0
실시예 46	H	N-2	0
실시예 47	H	N-3	0
실시예 48	H	N-4	0
실시예 49	H	N-5	0
실시예 50	H	N-6	0
실시예 51	H	N-7	0
실시예 52	H	N-2	1%
비교예 27	H	N-2	2%
비교예 28	H	E-2	0

[0632]

표 6

	색재 분산액	감광성 결합제	실란 커플링제
실시예 53	I	A-3	0
실시예 54	I	A-4	0
실시예 55	I	A-5	0
실시예 56	I	A-6	0
실시예 57	I	A-7	0
실시예 58	I	A-8	0
실시예 59	I	A-9	0
실시예 60	I	A-10	0
실시예 61	I	A-5	1%
비교예 29	I	A-5	2%
실시예 62	I	M-1	0
실시예 63	I	M-2	0
실시예 64	I	M-3	0
실시예 65	I	M-4	0
실시예 66	I	M-5	0
실시예 67	I	M-6	0
실시예 68	I	M-7	0
실시예 69	I	M-2	1%
비교예 30	I	M-2	2%
실시예 70	I	N-1	0
실시예 71	I	N-2	0
실시예 72	I	N-3	0
실시예 73	I	N-4	0
실시예 74	I	N-5	0
실시예 75	I	N-6	0
실시예 76	I	N-7	0
실시예 77	I	N-2	1%
비교예 31	I	N-2	2%
비교예 32	I	E-2	0

[0633]

표 7

	색재 분산액	감광성 결합제	실란 커플링제
실시예 78	J	A-5	0
실시예 79	J	M-2	0
실시예 80	K	A-5	0
실시예 81	K	M-2	0
실시예 82	I/L	A-5	0
실시예 83	I/L	M-2	0
실시예 84	I/M	A-5	0
실시예 85	I/M	M-2	0
실시예 86	I/N	A-5	0
실시예 87	I/N	M-2	0

[0634]

[0635] (평가)

[0636] 상기 착색 수지 조성물의 각 평가 방법에 있어서, 포스트베이킹 온도를 230℃(색재 B 또는 색재 C를 사용한 실시예 78 내지 81에 대해서는 포스트베이킹 온도를 200℃)로 한 것 이외에는 각 평가 방법과 마찬가지로 하여, 기판 밀착성 평가, 기판 밀착성 변화의 평가, 선 폭 변화의 평가 및 현상 내성의 평가를 행하였다. 결과를 표 8 내지 11에 나타낸다.

표 8

실시예	색재	분산제	알칼리 가용성 수지		개시제	개시제량	기판- 밀착성	기판-밀착성 변화		전 폭 변화	내용 제성	물일록	현상 잔사
			알칼리 가용성 수지 산가	산가				변화	변화				
실시예 28	색재 A	분산제 B	A	90	IRG907/DETX	8.6/2.9	A	없음	없음	없음	B	A	B
실시예 29					IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	없음	C	B	B
실시예 30					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	A	A	B
실시예 31					NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	A	A	B
실시예 32					IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	A	B	B
실시예 33					IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	A	B	B
실시예 34					OXE02	2.6	A	없음	없음	없음	A	B	B
실시예 35					OXE01	2.6	A	없음	없음	없음	B	B	B
실시예 36					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	A	A	B
비교예 25					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	있음	없음	A	A	B
실시예 37					IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	없음	B	B	B
실시예 38					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
실시예 39					NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
실시예 40					IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 41					IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 42	색재 A	분산제 B	M	107	OXE02	2.6	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 43					OXE01	2.6	A	없음	없음	없음	A	B	B
실시예 44					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
비교예 26					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	있음	없음	AA	A	B
실시예 45					IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	없음	B	B	B
실시예 46					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
실시예 47					NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
실시예 48					IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 49					IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 50					OXE02	2.6	A	없음	없음	없음	AA	B	B
실시예 51	비교예 27	비교예 28	E	90	OXE01	2.6	A	없음	없음	없음	A	B	B
실시예 52					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	B
비교예 27					OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	있음	없음	AA	A	B
비교예 28					IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	없음	D	C	B

[0637]

II 9

세제	본산제	알칼리 가용성 수지 잔가		개시제	개시제량	기판 밀착성	기판 밀착성 변화	선 폭 변화	내용 제정	불연특	현상 전사
세제 A	블록 공중합체 C	A	90	IRG907/DETX	8.6/2.9	A	없음	없음	B	A	A
				IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	C	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	A	A	A
				NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	A	A	A
				IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	A	B	A
				IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	A	B	A
				OXE02	2.6	A	없음	없음	A	B	A
				OXE01	2.6	A	없음	없음	B	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	A	A	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	A	A	A
				IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	B	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	B	A
				IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	B	A
				OXE02	2.6	A	없음	없음	AA	B	A
		M	107	OXE01	2.6	A	없음	없음	AA	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	있음	AA	A	A
				IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	B	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				NCI930/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				IRG907/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	B	A
				IRG907/PBG304	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	B	A
				OXE02	2.6	A	없음	없음	AA	B	A
				OXE01	2.6	A	없음	없음	AA	B	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	있음	AA	A	A
				OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	AA	A	A
				IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음	없음	D	C	A
				N	97	OXE02	2.6	A	없음	없음	AA
OXE01	2.6	A	없음			없음	AA	B	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음			없음	D	C	A		
OXE02	2.6	A	없음			없음	AA	B	A		
OXE01	2.6	A	없음			없음	AA	B	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음			없음	D	C	A		
OXE02	2.6	A	없음			없음	AA	B	A		
OXE01	2.6	A	없음			없음	AA	B	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음			없음	AA	A	A		
IRG907/DETX	2.6/0.9	A	없음			없음	D	C	A		

[0638]

표 10

	색 제	분 산 제	알칼리 가용성 수지		개 시 제	개 시 제 량	기 판 밀 착 성	기 판 변 화	기 판 밀 착 성	신 폭 변 화	내 용 계 성	물 일 록	현 상 간 사
			A	90			A	없음	없음	없음	A	A	A
실 시 예 78	색 제 B	블 록 공 중 합 제 C	M	107	OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	없음	AA	A	A
실 시 예 79			A	90			A	없음	없음	없음	A	A	A
실 시 예 80			M	107			A	없음	없음	없음	AA	A	A
실 시 예 81	색 제 C		M	107			A	없음	없음	없음	AA	A	A

[0639]

표 11

실시예	색재	분산제	알칼리 가용성 수지		개시제	개시제량	기판 밀착성		선 폭 변화	내용제성	물열특	현상 전사
			A	90			A	없음				
실시예 82	색재 A/ 색재 D	블록 공중합제 C	M	107	OXE01/OXE02	1.7/1.7	A	없음	없음	A	A	A
실시예 83	색재 A/ 색재 D		A	90			A	없음	없음	AA	A	A
실시예 84	색재 A/ 색재 E		M	107			A	없음	없음	A	A	A
실시예 85	색재 A/ 색재 E		A	90			A	없음	없음	AA	A	A
실시예 86	색재 A/ PV23		M	107			A	없음	없음	A	A	A
실시예 87	색재 A/ PV23		M	107			A	없음	없음	AA	A	A

[0640]

[0641] [결과의 정리]

[0642] 표 8 내지 11의 결과로부터, 일반식 (B)로 표현되는 카르도 골격을 갖는 알칼리 가용성 수지 M 또는 N을 사용한 실시예에서는, 특히 내용제성이 향상되는 것이 명확해졌다. 또한, 카르도 골격을 갖는 알칼리 가용성 수지와, 옥심계 개시제를 조합한 실시예에는 물열특의 우수한 억제 효과가 얻어지는 것이 명확해졌다.

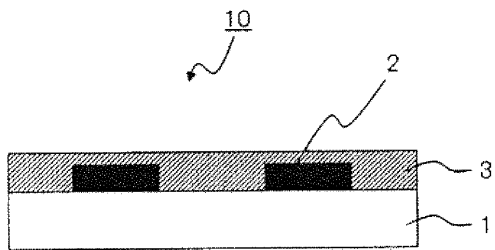
부호의 설명

- [0643] 1 : 투명 기판
2 : 차광부
3 : 착색층

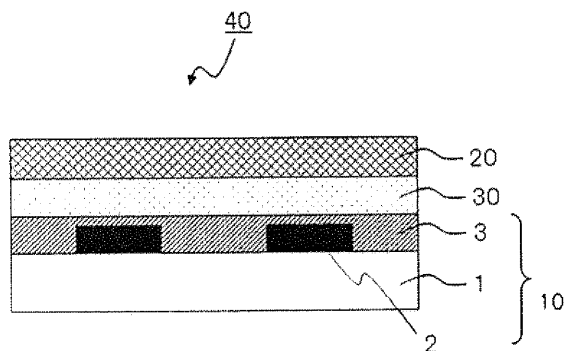
- 10 : 컬러 필터
- 20 : 대향 기관
- 30 : 액정층
- 40 : 액정 표시 장치
- 50 : 유기 보호층
- 60 : 무기 산화막
- 71 : 투명 양극
- 72 : 정공 주입층
- 73 : 정공 수송층
- 74 : 발광층
- 75 : 전자 주입층
- 76 : 음극
- 80 : 유기 발광체
- 100 : 유기 발광 표시 장치
- 201 : 2가 이상의 양이온
- 202 : 2가 이상의 음이온
- 203 : 이온 결합
- 210 : 분자 회합체

도면

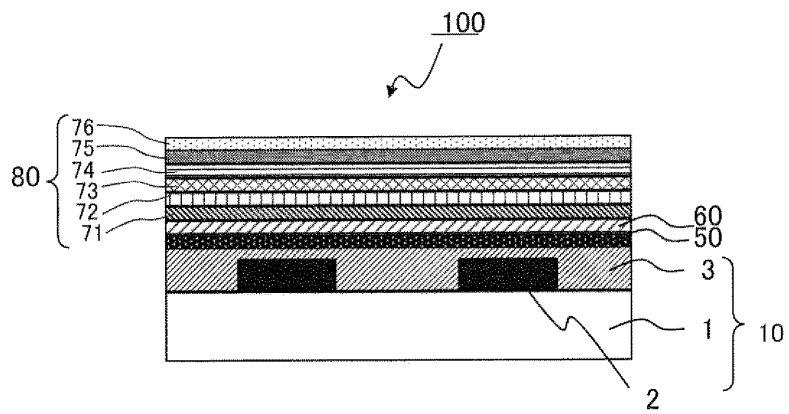
도면1



도면2



도면3



도면4

