[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G02B 5/20
G03F 7/033
G02F 1/1335
C07D251/18

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140756.5

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211672C

[22] 申请日 2001.7.13 [21] 申请号 01140756.5
[30] 优先权
[32] 2000. 7.13 [33] JP [31] 212674/2000
[71] 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 小池淳一郎 米原祥友 德田博之 广田安信
审查员 李晓娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈 昕

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 滤色器及其制造方法

[57] 摘要

提供一种可以用碱显象液形成图形、并且耐热性、耐溶剂性或耐药性优良、实用性高的滤色器。本发明的滤色器的特征在于，在透明基板上有象素部分，上述象素部分由含有(a)色料、(b)有光聚合性官能基的化合物以及(c)具有羧基和/或酚性羟基的氨基树脂的固化性着色组合物的涂膜构成，使上述涂膜光固化，并且再进行热固化。

ISSN1008-4274

1、滤色器，其特征在于，该滤色器在透明基板上有象素部分，上述象素部分由含有(a)色料、(b)25～150重量%的具有光聚合性官能基的化合物以及(c)100重量%的含有酸值为20～250mg KOH/g的具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂的粘合剂树脂的固化性着色组合物的涂膜构成，上述涂膜经过光固化，并且再热固化。

2、权利要求1所述的滤色器，其中(c)：具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂，是将(C－1)：(4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基)苯甲酸，和(C－2)：由甲醛、乙醛酸、琥珀半醛及羟基苯甲醛组成的组中选择的至少1种醛化合物缩合而构成的氨基树脂。

3、权利要求1所述的滤色器，其中(c)：具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂，是将(c-3)：由三聚氰胺、苯并胍胺及(4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基)苯甲酸组成的组中选择的至少1种三嗪系化合物，和(c-4)：由乙醛酸、琥珀半醛及羟基苯甲醛组成的组中选择的至少1种醛化合物缩合而构成的氨基树脂。

4、权利要求1所述的滤色器，其中(b)：具有光聚合性官能基的化合物是甲基丙烯酸衍生物和／或马来酰亚胺衍生物。

5、权利要求1所述的滤色器，其中含有(a)色料200/7～1200/7重量%。

6、滤色器的制造方法，使用含有(a)色料、(b)25～150重量%的具有光聚合性官能基的化合物以及(c)100重量%的含有酸值为20～250mg KOH/g的具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂的粘合剂树脂的固化性着色组合物，在透明基板上形成涂膜，通过有滤色器象素图形的掩模，在该涂膜上进行曝光，使该涂膜固化；再使该涂膜显象，形成象素部分，接着对该象素部分进行加热，使该象素部分固化。

7、权利要求6所述的滤色器的制造方法，其中(c)：具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂，是将(c-1)：(4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基)苯甲酸，和(c-2)：由甲醛、乙醛酸、琥珀半醛及羟基苯甲醛组成的组中选择的至少1种醛化合物缩合而构成的氨基树脂。

8、权利要求6所述的滤色器的制造方法，其中(c)：具有羧基和／或酚性

羟基的氨基树脂，是将（c-3）：由三聚氰胺、苯并胍胺及（4，6－二氨基－1，3,5－三嗪－2－基)苯甲酸组成的组中选择的至少1种三嗪系化合物,和(c-4)：由乙醛酸、琥珀半醛及羟基苯甲醛组成的组中选择的至少 1 种醛化合物缩合而构成的氨基树脂。

9、权利要求6所述的滤色器的制造方法，其中（b）：具有光聚合性官能基的化合物是甲基丙烯酸衍生物和／或马来酰亚胺衍生物。

10、权利要求6所述的滤色器的制造方法,其中含有(a)色料200/7～1200/7重量%。

滤色器及其制造方法

技术领域

本发明涉及在彩色液晶显示器、彩色扫描仪、固体摄象元件等当中使用的滤色器，更详细地说，涉及在要求经曝光、显象的图形形成工序后，在有耐久性的用途中使用的耐久性优良的滤色器。

背景技术

历来，作为使用颜料、染料等色料的光固化性着色组合物之一，已知的有在用粘合剂树脂和／或分散剂等将色料分散得到的着色组合物中，添加光聚合性单体、光聚合引发剂的光固化性着色组合物，而且已知，经过将其涂布在基材上进行干燥，再用掩模曝光，接着显象，形成着色图形，然后固着图形等方法，制成着色画象等．这些光固化性着色组合物的一个特别的利用领域，是在彩色液晶显示器、彩色扫描仪、固体摄象元件等当中使用的滤色器．滤色器是在设有黑色基体的透明基板上，以选择地透过红、绿、蓝色光的3原色的方式，或者以选择地反射青、品红、黄色的3原色的方式，将色料配置在各象素部分而形成的．

对于滤色器所用材料要求的特性，多是彩色液晶显示器制造工艺引起的，例如在透明电极的蒸镀或溅射工序、烧成工序中要求的耐热性、洗涤工序和定向膜涂布工序等当中要求的耐溶剂性，此外，在显示图像时，透过滤色器的光成为图象信息还要求具有耐光性．

因此，为满足这些要求，主要使用颜料作为色料．而制造方法则以“颜料分散法”为主流（LCD面板部件·材料技术，P23～25，プレス杂志社，1999年3月20日发行）．此外，作为其中所用的粘合剂树脂，主要使用耐热性、耐光性、透明性、耐药性比较优良的丙烯酸系粘合剂树脂．

在“颜料分散法”的滤色器制造工艺中，作为曝光后显象时用的显象液，由环境问题出发，与有机溶剂相比更优选碱性水溶液．因此，为了对形成滤色器的光固化性着色组合物赋与对碱性水溶液的显象适应性，对颜料分散时所用的粘合剂树脂也要求碱溶解性，一般使用具有羧基的丙烯酸系粘合剂树脂作为碱显象

型的光固化性着色组合物.

但是，有羧基的丙烯酸树脂，具有当温度超过200℃时易发生分解的缺点.

为对这些进行改良，公开了由碱可溶性树脂、光酸发生剂及三聚氰胺树脂组成的抗蚀层材料（特开平 8－292564 号公报），和由含有羧基的丙烯酸树脂、光酸发生剂及酸作用而固化的变联剂（例如三聚氰胺树脂）等组成的滤色器用负型感光性组合物（特开平 9－203806 号公报）等.

它们于光的照射下，由于光酸发生剂产生的酸的作用，使三聚氰胺树脂等交联而不溶于碱显象液，从而可以形成图形.

但是在使用光氧发生剂的场合，由光酸发生剂产生的酸残存在滤色器中，引起滤色器的劣化，或者扩散到液晶中，引起导电率的降低等，因而不佳.

而且在显象后，在透明电极蒸镀时，溅射时或烧成时，伴随有温度的高温化，因此需求更高耐热性的或不因热产生色变化的滤色器.

由于这样的背景原因，希望有使良好耐热性及耐溶剂性等涂膜物性和碱性显象性兼容的、而且不残存会引起液晶性能降低那样的杂质的滤色器.

发明内容

本发明解决了这一课题，提供了一种可以由碱显象液形成图形、而且在耐热性、耐溶剂性或耐药品性中耐热性优良的、实用性高的滤色器.

即，本发明为解决上述课题，提供了一种滤色器，其特征在于，该滤色器在透明基板上有象素部分，上述象素部分由含有（a）色料、（b）具有光聚合性官能基的化合物以及（c）具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂的固化性着色组合物的涂膜构成。上述涂膜经过光固化，并且再进行热固化.

另外，本发明为解决上述课题，提供了一种滤色器的制造方法，其特征在于，使用含有（a）色料、（b）具有光聚合性官能基的化合物以及（c）具有羧基和／或酚性羟基的氨基树脂的聚合性着色组合物，在透明基板上形成涂膜，通过有滤色器用象素图形的掩模，在该涂膜上进行曝光，使该涂膜硬化，再使该涂膜显象，形成象素部分，接着对该象素部分进行加热，使该象素部分热固化.

发明的具体实施方式

以下对本发明作更详细的说明.

本发明中使用的透明基板，是在滤色器中使用的透明基板，具有耐热固化的耐热性。作为这样的透明基板，可举出玻璃基板。

作为本发明中使用的色料（a），通常使用的染料、颜料均可以在没有特别障碍的情况下使用，但由耐热性、耐光性方面考虑，优选使用颜料。

颜料的平均粒径优选处于0.005～3μm的范围。更佳为0.01～1μm。平均粒径为其以下时，因易于触变，得不到良好的涂布性，另外，比其大时，涂膜的透明性欠缺。为得到这样的粒径，球磨机、砂磨机、玻璃珠磨、三辊磨、涂料振动器、研磨机、分散搅拌机、超声波等分散处理是有效的。

本发明中使用的有光聚合性官能基的化合物（b），是具有经紫外线或可见光线的照射能够产生聚合或交联反应的官能基的化合物，其中有代表性的可举出自由基引发聚合系化合物、阳离子聚合化合物。

具体地可例举（甲基）丙烯酸系化合物、马来酰胺化合物等。另外，列出了这些具体实例，但是本发明不受这些示例化合物的限制。

作为有光聚合性官能基的化合物（b）所使用的（甲基）丙烯酸化合物，例如三羟甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（丙烯酰基氧基丙基）醚、三（丙烯酰基氧基乙基）三聚异氰酸酯、三（丙烯酰基氧基乙基）三聚氰酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯；可溶可熔酚醛环氧树脂、甲酚可溶酚醛环氧树脂、双酚A型环氧树脂等环氧树脂和（甲基）丙烯酸的反应物等；乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚1，4-丁二醇、双酚A的聚乙氧基二醇、聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚碳酸酯多元醇等多元醇类和有机聚异氰酸酯类（例如甲苯撑二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六甲撑二异氰酸酯等）和含有羟基的（甲基）丙烯酸酯类（例如2－羟乙基（甲基）丙烯酸酯、2－羟丙基（甲基）丙烯酸酯、1，4－丁二醇单（甲基）丙烯酸酯等）的反应物等。

作为有光聚合官能基的化合物所用的马来酰亚胺，优选由脂肪族基键合马来酰胺基的化合物，具体可举出N－己基马来酰亚胺或N，N'－4，9－二氧杂－1，12－双马来酰亚胺十二烷那样的烷基或烷基醚马来酰亚胺、乙二醇双（马来酰

胺乙酸酯)、聚(1，4-丁二醇)双(马来酰亚胺乙酸酯)、四(乙二醇改性)季戊四醇四(马来酰亚胺乙酸酯)等马来酰亚胺羧酸(聚)烷撑二醇酯、双(2-马来酰亚胺乙基)碳酸酯等的碳酸酯马来酰亚胺、异佛尔酮双尿烷双(N-乙基马来酰亚胺)等尿烷马来酰亚胺等.

在这些当中，三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、N,N'-4，9-二氧杂-1，12-双马来酸酰亚胺十二烷、乙二醇双(马来酰亚胺乙酸酯)、聚(1，4-丁二醇)双(马来酰亚胺乙酸酯)、(乙二醇改性)季戊四醇四(马来酰亚胺乙酸酯)、双(2-马来酰亚胺乙基)碳酸酯、异佛尔酮双尿烷双(N-乙基马来酰亚胺)等多官能(甲基)丙烯酸酯类或多官能马来酰亚胺类，由紫外线或可见光等照射时的固化出发，特别优选.

有光聚合性官能基的化合物(b)可以单独或组合使用，其使用比例不作特别限定，但相对于聚合性着色组合物中使用的含氨基树脂(c)的粘合剂树脂的总量，为25-150重量%为佳.超过150重量%时，作为本发明目的的碱溶解性降低.另一方面，在25重量%以下时，难以得到具有所希望的涂膜物性的固化涂膜，而且形成图形困难，因而不佳.

本发明中使用的氨基树脂(c)，可以将尿素、三聚氰胺、苯并胍胺、甲基胍胺、胍胺系化合物等氨基化合物，和甲醛、仲甲醛、乙醛等醛化合物缩合得到.另外，也可以将该缩合生成物用醚化用醇进行醚化得到.

作为本发明中使用的氨基化合物，不作特别限定，但是可举出例如尿素、三聚氰胺、苯并胍胺、甲基胍胺、环己烷碳化胍胺、邻苯二甲胍胺、甾族胍胺、螺胍胺、2-、3-或4-(4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基)苯甲酸、2，3、或4-(4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基)-苯酚等.

其中，三聚氰胺、苯并胍胺、或(4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基)苯甲酸，由显象性和耐热性考虑特佳.

另外，作为本发明中所用的醛化合物，不作特别的限定，例如可举出甲醛、仲甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙二醛、乙醛酸、琥珀半醛、2-、3-或4-羟基苯甲醛；三氧杂环己烷、仲甲醛那样的甲醛缩合物；甲醛水溶液那样的水溶液；甲基半缩甲醛、正丁基半缩甲醛或异丁基半缩甲醛等.

其中，甲醛、乙醛酸、琥珀半醛、或4-羟基苯甲醛，由显象性和耐热性

方面考虑特佳。不用说，这些既可以单独使用，也可2种以上并用。

本发明中所用的氨基树脂（c），以具有羧基和/或酚性羟基作为特征，因此，在不持有羧基或酚性羟基的氨基树脂用原料氨基化合物，例如尿素、三聚氰胺、苯并胍胺、甲基胍胺、环己基碳化胍胺、邻苯胍胺、甾族胍胺、螺胍胺等的情况下，所用的醛化合物必须至少具有羧基或酚性羟基，作为此时的醛化合物，优选乙醛酸、琥珀半醛、2-、3-或4-羟基苯甲醛等。

另一方面，构成氨基树脂（c）的原料的氨基化合物，以2-、3-或4-（4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基）苯甲酸或2-、3-或4-（4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基）-苯酚的方式具有羧基或酚性羟基的场合，对所用的醛化合物不作特别限定，可用上述示例的化合物。

此外，本发明中所用的氨基树脂（c），不仅是由单一的氨基化合物和单一的醛化合物的缩合得到的，而且也可以进行各种混合再进行缩合制造后使用。此时，可以是氨基化合物或醛化合物的至少1种含有至少1个羧基或酚性羟基。例如，可以将苯并胍胺和4-（4，6-二氨基-1，3，5-三嗪-2-基）苯甲酸以所希望的比率混合，再与甲醛或仲甲醛和乙醛酸的所希望比率的混合物缩合。这样，采用复数使用原料的氨基化合物和/或醛化合物的方法，能够调整所得氨基树脂的酸值，从而控制光固化性着色组合物的显象性。

在本发明中，醚化用醇主要可用于使由原料氨基化合物和醛化合物的缩合反应生成物稳定化。对其不作特别限定，例如可举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、环己醇、正戊醇、异戊醇、甲基异丁基甲醇、苄醇、糠醇、正辛醇、仲辛醇、2-乙基己醇或烯丙醇等，碳数1~8的各种醇类；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇单叔丁基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单己基醚、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚或二丙二醇单甲基醚那样的各种醚醇类；或者酮丁醇、双丙酮醇或乙偶姻等那样的各种酮醇。它们当然是既可单独使用，也可二种以上并用。

其中，甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇，由反应性、成本及得到的氨基树脂的交联性等方面考虑特佳。

为得到本发明所用的氨基树脂（c），例如可以按照特开平9-143169号公

报，特开平 8－176249 号公报、特开平 9－208821 号公报、特开平 10－140015 号公报等当中记载的制造方法，相对于氨基化合物 1.0 摩尔，醛化合物以 1.5～8 摩尔的比例、而且醚化用醇以 3～20 摩尔的比例使之反应。另外，此时可以使用公知惯用的溶剂。

在将氨基树脂（c）用原料氨基化合物和／或醛化合物 2 种以上并用的场合，对其比例不作特别限制，但酸值过低时，碱溶解性差，而酸值过高时使碱溶解性过高，即使经紫外线或可见光线的照射使有光聚合性官能基的化合物（b）固化，也不能抑制碱溶解性。因而优选的是调整组成，使该氨基树脂（c）的酸值在 20～250mg KOH/g 的范围。

另外，为调制该氨基树脂（c），可采用利用公知惯用的各种制造方法。即，例如可举出：

（1）对于醚化用醇中加有醛化合物的溶液，加氨基化合物，按必要在酸性催化剂存在下，以 50～140℃的温度使之反应 20 分钟～7 小时，使缩合反应和醚化反应同时进行的方法，

（2）对于加有醛化合物和氨基化合物的溶液，在 pH8～10 的范围内进行羟甲基化，接着在醚化用醇存在下，在 pH2～6 的范围内进行烷基醚化的方法，

（3）在醚化用醇中加有醛化合物的溶液中，加入由尿素、三聚氰胺、苯并胍胺、甲基胍胺、环己烷碳化胍胺、邻苯二甲胍胺、甾族胍胺和螺胍胺组成的组中选择的至少 1 种氨基化合物，在进行缩合反应及醚化反应的过程中，加入（4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基）苯甲酸和／或（4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基）－苯酚的方法，或

（4）在醚化用醇中，加入由甲醛、仲甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙二醛、乙醛酸、琥珀半醛、2－、3－或 4－羟基苯甲醛组成的组中选择的至少 1 种醛化合物，接着加入由尿素、三聚氰胺、苯并胍胺、甲基胍胺、环己烷碳化胍胺、邻苯二甲胍胺、甾族胍胺、螺胍胺、（4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基）苯甲酸以及（4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基）－苯酚组成的组中选择的至少 1 种氨基化合物，进行缩合反应及醚化反应的方法等。

另外，也可以用氨或有机胺等的各种挥发性碱。使该氨基树脂（c）中导入的羧基和／或酚性羟基完全中和或部分中和，在水或水可溶性溶剂的混合物中溶解或分散化。

作为中和用的上述有机胺不作特别限制，但具体可举出例如一甲胺、二甲胺、一乙胺、二乙胺或三乙胺等烷基胺类；N－甲基氨基乙醇、N，N－二甲基氨基乙醇、N，N－二乙基氨基乙醇、2－氨基－2－甲基丙醇、二乙醇胺或三乙醇胺等羟基胺类；乙二胺或二乙三胺等多元胺类等。这些当然既可单独使用，也可2种以上并用。

通常，在制做使色料（a）分散着色组合物时，是在至少上述色料（a）和粘合剂树脂中组合溶剂进行制做。作为在使色料（a）分散制做色组合物时所用的溶剂，可举出例如甲苯或二甲苯、甲氧基苯等芳香族系溶剂、乙酸乙酯或乙酸丁酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等乙酸酯系溶剂、乙氧基乙基丙酸酯等丙酸酯系溶剂、甲醇、乙醇等醇系溶剂，丁基溶纤剂、丙二醇单甲基醚、二乙二醇乙基醚、二乙二醇二甲基醚等醚系溶剂，甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂，己烷等脂肪族烃系溶剂，N，N－二甲基甲酰胺、γ－丁内酰胺、N－甲基－2－吡咯烷酮、苯胺、吡啶等氮化合物系溶剂，γ－丁内酯等内酯系溶剂，氨基甲酸甲酯和氨基甲酸乙酯的48：52的混合物的氨基甲酸酯，水等。

这些溶剂选择沸点80℃～200℃的为佳。一般在光固化性着色组合物的制膜中使用旋转涂布，由涂布性出发，具有100℃～170℃沸点的更佳。这些溶剂单独或混合使用。

另外，在使色料（a）分散制成着色组合物的场合，还可以再使用分散剂。这里对色料分散时可以使用的分散剂不作特别限定，可使用公知惯用的分散剂。具体可举出表面活性剂、颜料的中间体、染料的中间体、聚酰胺系化合物和聚氨酯系化合物那样的树脂型分散剂等。作为这些树脂型分散剂的市售品，可举出例如ディスパービック130、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック170、エフカ46、エフカ47、ソルスパース32550、ソルスパース24000、アジスパ－PB811、アジスパ－PB814等。另外，丙烯酸系、聚乙烯系那样的树脂型分散剂等也可以使用。

在本发明使用的固化性着色组合物中，也可以按必要并用光聚合引发剂。光聚合引发剂可使用由光解离发生自由基那样的光聚合引发剂，可使用公知惯用的作为这样的光聚合引发剂。

另外，在上述光聚合引发剂中还可以并用公知惯用的光敏剂。作为本发明

所用的光敏剂，可举出例如胺类、尿素类、含硫化合物、含磷化合物、含氯化合物或者腈类或其它含氮化合物等．这些可以单独使用或将2种以上组合使用．

其使用比例不作特别限定，但相对于组合物中的具有光聚合性官能基的化合物为0.1～30重量%为佳，其中1～20重量%更佳．在0.1重量%以下时光敏度降低．超过30重量%时，引起结晶析出、涂膜物性劣化等，因而不佳．

本发明所用的固化性着色组合物通过将上述诸成分混合而得到．此时可以使用适当溶剂，作为此时所用的溶剂，只要是不和上述各成分反应的，就不作特别限定，可使用在制做使色料（a）分散的着色组合物时所用的各种溶剂．另外，它们也可单独使用或将2种以上组合使用．此时，既可以用同种溶剂调整所有的成分，也可以按必要用不同溶剂调合各成份，制成2种以上的溶液，再将这些溶液混合，调制固化性着色组合物的溶液．

这样得到的固化性着色组合物，单液保存稳定性优良，而且由于使用有羧基和／或苯酚性羟基的氨基树脂，所以显象时未曝光部的碱显象性优良，图形形成容易．而且在显象后的烧成工序中，因氨基树脂的热交联反应而生成交联结构，可以使耐热性和耐溶剂性提高．

本发明使用的固化性着色组合物，还可以按必要在不超出本发明目的的范围内，特别是在能够保持保存稳定性、耐热性、耐溶剂性等的范围内再含有其它成分．作为这样的其它成分，可添加公知惯用的偶合剂和防氧化剂、稳定剂、充填剂、硅系、氟系、丙烯酸系等各种匀涂剂、以调整碱溶解性为目的的多元羧酸及其酐、再有以通过反应使光固化后残存的羧基消失为目的的环氧化合物等．

在本发明使用的聚合性着色树脂组合物中，按必要添加的偶合剂，是对无机材料和有机材料两者化学连接的、或者伴随化学反应改善亲和性、从而使复合体系材料的功能提高的化合物．作为代表性的偶合剂，可举出硅烷系化合物、钛系化合物、铝系化合物．

其中，由对各种透明基板赋予特别优良的平滑性、接合性、耐水性及耐溶剂性的观点出发，优选γ－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、β－（3，4－环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷等具有环氧基的硅烷偶合剂．这些偶合剂可以单独或混合使用．

这些偶合剂的配合量为：上述碱可溶性粘合剂树脂每100重量份配合0.1～30重量份的范围，优选为0.5～20重量份．偶合剂的配合量在0.1份重量以下

时，形成的涂膜的平滑性及与透明基板的接合性、耐水性和耐溶剂性不充分，而超过 30 份重量时不能期望接合性的再提高，而且形成的涂膜的光固化性降低，因而不佳.

另外，本发明使用的固化性着色组合物，可添加环氧化合物、多元羧酸及其酸酐.

作为环氧化合物，可举出例如可溶可熔酚醛环氧树脂、甲酚可溶酚醛环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 A · 酚醛清漆型环氧树脂、脂环式环氧树脂和各种二醇、环氧化物改性的环氧树脂、含有环氧丙基的丙烯酸树脂、含有脂环式环氧基的丙烯酸树脂等. 它们既可单独使用，也可 2 种以上组合使用.

作为代表性的多元羧酸及其酸酐，可举出例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、丁四酸、马来酸、衣康酸等脂肪族多元羧酸；六氢化邻苯二甲酸、1，2－环己烷羧酸、1，2，4－环己烷三羧酸、环戊烷四羧酸等脂环式多价羧酸及邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、1，4，5，8－萘四羧酸、二苯甲酮四羧酸；邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、琥珀酸酐、柠康酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、丙三羧酸酐、马来酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基四氢化邻苯二甲酸酐、ハイミック酸酐等脂肪酸二羧酸酐；1，2，3，4－丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐等脂肪族多元羧酸二酐；均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐；乙二醇双偏苯三酸酯、甘油三一偏苯三酸酯等含有酯基的酸酐等.

另外，由无色羧酸酐组成的市售环氧树脂固化剂也可优选使用，具体例子可举出アデカハードナ－EH－700[商品名（下同），旭电化工业（株）制]、リカシッド一HH、同 MH－700[新日本理化（株）制]、エピキニ 126、同 YH－306、同 DX－126[油化シェルエポキシ（株）制]等.

另外，作为多元羧酸及其酸酐，分子中有 2 个以上的羧基或其酐的树脂也适用. 具体可举出例如具有羧基的尿烷树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、内酯改性聚酯树脂、聚酯酰胺树脂、醇酸树脂、聚醚树脂、改性聚醚树脂、聚硫醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚乙醛树脂、聚烯烃树脂、环氧改性树脂、硅氧烷树脂、或氟树脂、或其酸酐等.

以上所示的多元羧酸及多元羧酸酐，既可 1 种单独使用，也可 2 种以上组合使用.

将如上述那样调制的本发明用的固化性着色组合物涂布在透明基板上，实施形成图形处理，然后经加热固化，形成滤色器用的象素部分，就能够得到本发明的滤色器。

将本发明用的固化性着色组合物涂布在透明基板表面的方法不作特别限定，例如可使用喷涂法、辊涂法、棒涂法、幕式涂法、旋涂法等各种方法。

施加象素部分的图案形成处理时的涂膜作成方法示例如下：首先对涂布在透明基板上的固化性着色组合物涂膜进行加热（自由烘烤）。加热条件因各成分的种类、配合比例等而异，但通常是在50～150℃下1～15分钟。接着通过有预定的滤光器用象素图形的掩模对自由烘烤的涂膜照射紫外线或可见光线，然后经显象液显象，除去不要的部分，形成预定的图形。

光固化所用的光源优选由紫外线到可见光线，其中200～500nm波长的光源为佳。出于经济的理由，特别推荐使用紫外线作为这样的光源。作为紫外光或可见光的发生源，可举出例如低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、化学灯、黑光灯、汞氙灯、氧化物灯、短弧灯、氦·镉激光器、氩离子激光器、Nd-YAG激光的THG或FHG光激光器等。

作为显象液，可举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、吡咯、哌啶、1，8－二氮杂二环[5，4，0]－7－十一碳烯、1，5－二氮杂二环[4，3，0]－5－壬烷等碱的水溶液等。另外，也可以在上述碱水溶液中添加适当量的甲醇、乙醇、异丙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂的水溶液作为显象液使用。

显象的方法，过剩液量法、浸渍法、喷雾法均可。显象后进行流水洗净，用压缩空气或压缩氮气风干，除去不要的部分形成图形。然后，用加热板、烘箱等加热装置在100～280℃进行一定时间的加热处理，就能够得到耐热性、透明性、硬度等优良的涂膜。

滤色器是在设有黑色基体的透明基板上将色料规则地配置在各象素部分而形成。使得分别选择性地透过红、绿、蓝的光的三原色，或者选择性反射青兰、品红、黄色的三原色。

本发明使用的固化性着色组合物就是用上述方法，在基板上将该光固化性

着色组合物涂布、曝光、显象、烘烤，并反复进行以上各工序，使复数的不同的颜色在一起，可以形成红、绿、兰的光的三原色，或青、品红、黄色的三原色，以及遮光用的黑色等各着色象素．通过使用上述固化性着色组合物，能够制造耐热性、耐溶剂性及耐药性优良的滤色器．

实施例

以下通过实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限定．以下的“份”及“%”如不特别说明，全部取为重量基准．对作成的涂膜的性能试验采用以下的方法．

〈性能试验及评价基准〉

保存稳定性：

将红色颜料分散液于 40℃保存 24 小时，测定此时的粘度，相对初始粘度的变化率不足 10% 的记作○，10% 以上的记作×．另外，粘度测定用トキメツク社制 E 型粘度计进行．

显象特性：

用旋转涂布器以转数 1000 转／分在玻璃板上旋转涂布 9 秒钟，然后在 60℃预干燥 5 分钟，用预定的图形掩模，采用高压汞灯对膜厚 1.5μm 的涂膜 1000J/m^2曝光，然后用保持在30℃的碱显象液显象．作为显象液，使用将 ID19A1（アイテス社制，四甲基氢氧化铵系）用纯水 30 倍稀释得到的显象液（pH 10.82）．显象后再用纯水洗净．经过这些操作，评价线宽 50μm 的图形（残留）是否可能．可以图形化的记作○，不能的记作×．

后烘烤：显象后的涂膜，对显象特性评价结果为○的，于 230℃下进行 15 分钟后烘烤．

耐热性－1：将涂布在玻璃板上固化的涂膜在 280℃加热 30 分钟，以加热前后色调中的透明性（Y 值）的变化进行评价．此时变化率的差△Y 不足 0.5 的记作○，0.5 以上的记作×．另外，色度测定用 Olympus 制显微分光测定装置 OSP－SP200 进行．

耐热性－2：将涂布在玻璃板上固化的涂膜在 280℃加热 30 分钟，以加热前后的最大光线透过率的变化进行评价．此时的变化率不足 5% 的记作○，5% 以上的记作×．

耐药性－1：用固化的涂膜，在 23℃的 N－甲基－2－吡咯烷酮中浸渍 30 分

钟，然后观察液体浸渍部分的界面，界线能由目视确认时记作×，不能的记作○。

耐药性－2：将固化的涂膜用磨擦试验机[太平理化工业（株）]，在25℃条件下，以100g负荷在丙酮中磨擦，评价到达基底玻璃板的磨擦次数。此时的磨擦次数不足25次的记作×，25次以上不足100次的记作○，100次以上的记作◎。

制造例1（具有羧基的氨基树脂的调制）

在配备温度计、回流冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中，加入131.7份含有12.3份的水的2－（4，6－二氨基－1，3，5－三嗪－2－基）苯甲酸、202.8份37％甲醛水溶液、222.3份正丁醇，一边搅拌，一边浸渍到预先加热到115℃的油浴中。15分钟后成为均一溶液，开始回流。继续2小时反应后，在5.33×10^{4}Pa的减压下，用3小时蒸馏除去水及过剩的甲醛。

接着，在蒸馏除去水和正丁醇后，加丙二醇单甲基醚乙酸酯（以后简写为PGMAc），进行冷却，再加PGMAc，按不挥发份（107.5℃，1小时干燥后的残留树脂重量％）40.0进行调整。得到树脂固态成分的酸值（将1g试料中存在的酸份按规定的方法中和所需要的氢氧化钾的毫克数）为94.6mg KOH/g的具有羧基的氨基树脂（A－1）。聚苯乙烯换算的数均分子量：Mn为2150，分散度：Mw/Mn为5.12。

制造例－2（具有羧基的氨基树脂的调制）

在备有温度计、回流冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中，加入苯并胍胺37.4份、50％乙醛酸水溶液118.4份、正丁醇88.8份，一边搅拌，一边浸渍到预先加热到115℃的油浴中。15分钟后成为均一溶液。开始回流。继续1小时反应后，在5.33×10^{4}Pa的减压下，用4小时将水及过剩的甲醛蒸馏除去。接着，将水及正丁醇蒸馏除去后，加PGMAc，进行冷却，再加PGMAc，按不挥发份40.0进行调整。得到树脂固态成分的酸值136mg KOH/g的具有羧基的氨基树脂（A－2）。聚乙烯换算的数均分子量：Mn为1624，分散度：Mw/Mn为1.28。

制造例－3（具有酚性羟基的氨基树脂的调制）

在备有温度计、回流冷凝管及搅拌机的四颈烧瓶中，加入苯并胍胺18.7份、对羟基苯甲醛48.8份、正丁醇88.8份，一边搅拌，一边浸渍在预先加热到125℃的油浴中。20分钟后成为均一溶液。于同温度下继续24小时反应。反应后，

在5.33×10⁴Pa的减压下蒸馏除去正丁醇，然后用正己烷/乙酸乙酯（2/1）的混合溶液将所得的固体洗净，除去过剩的对羟基苯甲醛．加PGMAc，进行冷却．再加PGMAc，调整成不挥发份40.0．得到树脂固态成分的酸值为85.2mg KOH/g的具有酚性羟基的氨基树脂（A-3）．聚苯乙烯换算的数均分子量：Mn为4000，分散度：Mw/Mn为3.26．

制造例-4（具有羧基的丙烯酸树脂的调制）

在备有温度计、回流冷凝管、搅拌机及氮气导入口的四颈烧瓶中，加入PGMAc 425.0份，一边搅拌一边升温到90℃，然后将甲基丙烯酸（以下简写为MAA）42.8份、甲基丙烯酸苄酯（以下简写为BzMA）286.1份、PGMAc 96.0份及叔丁基过氧-2-乙基己酸酯（以下简写为P-O）16.5份的混合溶解物用1小时滴下．滴加终了后于90℃保持2小时，然后加P-O 1.7份，再在同温度下反应7小时，得到树脂固态成分的酸值为84.0mg KOH/g的具有羧基的丙烯酸树脂（A-4）的溶液．所得的树脂溶液的不挥发份为39.7%，聚苯乙烯换算的Mn为9500，分散度为Mw/Mn2.07．

实施例1

使用装有φ0.5mm氧化锆珠的高速分散机"TSG-6H"（五十岚机械制造制），将由制造例1调制的有羧基的氨基树脂溶液（A-1）：25.0份、C.I.色素红254:8.0份、アジスパ-PB814:2.5份、PGMAc 64.5份组成的分散液，以2000m⁻¹的转数进行8小时分散，得到红色颜料分散液（D-1）．接着，对上述红色颜料分散液（D-1）100份，加二季戊四醇六丙烯酸酯（以下简写为DPHA）7.0份、イルガキュア#369：0.3份，混合后，用孔径1.0μm的过滤器过滤，得到光固化性着色组合物（R-1）．

将得到的光固化性着色组合物（R-1）25g移到玻璃容器中密封，在40℃下保存24小时，按照性能试验的方法评价保存稳定性．结果保存稳定性良好．

接着，将光固化性着色组合物（R-1），用旋转涂布器在玻璃板上以转数1000m⁻¹的转数进行9秒钟旋转涂布，然后在60℃进行5分钟预干燥形成涂膜，在所得的涂膜上透过预定的掩模，用高压汞灯曝光1000J/m²．所得的涂膜按性能试验的项目进行评价．

将这些评价结果示于表1．

结果，得到了显象特性、耐热性及耐药品性优良的滤色器用着色图形．

另外，测定了耐热试验后涂膜的吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

实施例 2

除了将实施例 1 中使用的氨基树脂（A－1）改变为制造例 2 中得到的氨基树脂（A－2）以外，其它与实施例 1 同样，得到光固化性着色组合物（R－2）.

接着，将所得的光固化着色组合物（R－2）25g 移到玻璃容器中密闭，于 40℃保存 24 小时，评价保存稳定性，结果是保存稳定性良好.

接着，用所得的光固化性着色组合物（R－2），与实施例 1 同样，在玻璃基板上形成涂膜. 与实施例 1 同样曝光、显象后进行洗净，然后按照性能试验项目进行评价.

将这些评价结果示于表 1.

结果，得到了显象特性、耐热性及耐药品性优良的滤色器用着色图形.

此外，测定了耐热试验后涂膜的吸收光谱和薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

实施例 3

除了将实施例 1 中使用的氨基树脂（A－1）改变成制造例 3 中得到的氨基树脂（A－3）以外，其它与实施例 1 同样得到光固化性着色组合物（R－3）.

接着，将光固化性着色组合物（R－3）25g 移到玻璃容器中密闭，于 40℃保存 24 小时，评价保存稳定性. 结果保存稳定性良好.

接着，用所得的光固化性着色组合物（R－3），与实施例 1 同样在玻璃基板上形成涂膜. 与实施例 1 同样曝光、显象接着进行洗净，然后按性能试验项目进行评价.

将这些评价结果示于表 1.

结果，得到了显象特性、耐热性及耐药品性优良的滤色器用着色图形.

此外，测定了耐热试验后的涂膜吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

实施例 4

将实施例 1 中使用的氨基树脂（A－1）25 份，改变为制造例 1 得到的氨基树脂（A－1）12.5 份和制造例 4 得到的丙烯酸系树脂（A－4）12.5 份的混合物以外，其它与实施例 1 同样，得到光固化性着色组合物（R－4）. 与实施例 1 同

样评价保存稳定性及涂膜的诸物性，将评价结果示于表 1.

结果，组合物的保存稳定性良好，而且得到了显象特性、耐热性及耐药品性优良的滤色器用着色图形.

此外，测定了耐热试验后的涂膜吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

实施例 5

除了将实施例 1 中使用的光固化树脂 DPHA 改变为季戊四醇三丙烯酸酯（以下简写为 PETA）以外，其它与实施例 1 同样，得到光固化性着色组合物（R－5）. 与实施例 1 同样，评价保存稳定性及涂膜的诸物性，将评价结果示于表 1.

结果，组合物的保存稳定性良好，而且得到了显象特性、耐热性及耐药性优良的滤色器用着色图形.

此外，测定了耐热试验后的涂膜吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

实施例 6

除了将实施例 1 使用的光固化性树脂 DPHA 改变成聚（1，4-丁二醇）双（马来酰亚胺乙酸酯）[聚(1,4-丁二醇)的平均分子量为 250]（以下简写为 MIA 250）以外，与实施例 1 同样，评价保存稳定性及涂膜的诸物性，将评价结果示于表 1.

结果，组合物的保存稳定性良好，而且得到显象特性、耐热性及耐药性优良的滤色器用着色图形.

此外，测定了耐热试验后的涂膜吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，未观测到红色颜料的结晶型变化及晶粒粒径的增大.

比较例 1

将实施例 1 使用的氨基树脂（A－1），改变为制造例 4 得到的丙烯酸系树脂（A－4）以外，与实施例 1 同样，得到光固化性着色组合物（R－7）. 与实施例 1 同样评价保存稳定性及涂膜的诸物性，将评价结果示于表 1. 结果，虽然保存稳定性良好，但得到的涂膜耐热性及耐药性差.

此外，测定了耐热试验后的涂膜吸收光谱及薄膜 X 射线衍射分析，可确认红色颜料的晶粒增大.

与以上实施例 1～6 比较可知，仅用丙烯酸系树脂作为粘合剂树脂时，耐热性及耐药性差.

[表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1
光聚合性着色组合物的组成							
氨基树脂溶液	A-1 25.0	A-2 25.0	A-3 25.0	A-1 12.5	A-1 25.0	A-1 25.0	-
丙烯酸系树脂溶液	-	-	-	A-4 12.5	-	-	A-4 25.0
红色颜料分散液	100	100	100	100	100	100	100
光聚合性单体	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	PETA 7.0	MIA250 7.0	DPHA 7.0
Irg-#369	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
涂膜性能							
保存稳定性	○	○	○	○	○	○	○
显象特性	○	○	○	○	○	○	○
耐热性试验1	◎	○	○	◎	◎	◎	×
耐热性试验2	◎	○	○	◎	◎	◎	×
耐热试验后的涂膜外观	良好	良好	良好	良好	好	良好	微小波纹
耐药品性试验1	○	○	○	○	○	○	○
耐药品性试验2	○	○	○	○	○	○	×

表中的数字全部表示重量份数。

DPHA: 二季戊四醇六丙烯酸酯

PETA: 季戊四醇丙烯酸酯

MIA 250: 聚(1, 4-丁二醇)双(马来酰亚胺乙酸酯)[聚(1, 4-丁二醇)的平均分子量250]

Irg # 369: イルカキユア#369

本发明的滤色器，由于使用具有羧基或酚性羟基的氨基树脂作为碱可溶性粘合剂树脂，所以得到的涂膜在碱显象液中的图形形成性能优良。另外，按照本发明的滤色器的制造方法，由于使用含有有光聚合性官能基的化合物的光聚合性着色树脂组合物经光刻法进行光聚合，所以能够形成耐热性、耐溶剂性及耐药性优良的象素部分，能够提供实用性高的滤色片。