



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101324754 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 200810125423. 0

(22) 申请日 2008. 06. 13

(30) 优先权数据

157315/2007 2007. 06. 14 JP

(73) 专利权人 东洋油墨制造株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉泽俊启 上野慎司 桐谷康治

池田真吾

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

G03F 7/028 (2006. 01)

G02B 5/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1975471 A, 2007. 06. 06, 说明书第 3 页第 11 行—第 17 页第 27 行, 第 18 页第 2-5 行.

JP 特开 2004-361736 A, 2004. 12. 24, 全文.

CN 1912742 A, 2007. 02. 14, 全文.

CN 1573369 A, 2005. 02. 02, 全文.

JP 特开 2005-077451 A, 2005. 03. 24, 全文.

CN 1729429 A, 2006. 02. 01, 全文.

JP 特开 2006-053569 A, 2006. 02. 23, 全文.

审查员 李珍珍

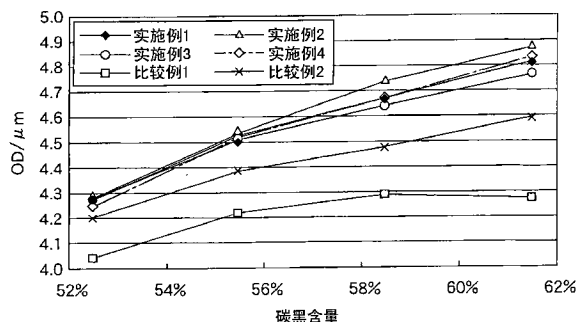
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

感光性黑色组合物以及滤色器

(57) 摘要

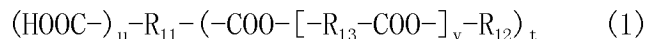
本发明提供感光性黑色组合物, 其含有 (a) 碳黑、(b) 分散剂、(c) 色素衍生物、(d) 光聚合引发剂以及 (e) 烯键式不饱和化合物。碳黑 (a) 具有 15 ~ 25nm 的平均一次粒径、100 ~ 180m²/g 的比表面积、以及 55cm³/100g 以下的邻苯二甲酸二丁酯吸收量。分散剂 (b) 由磷酸酯类颜料分散剂或特定的酸性分散剂构成。色素衍生物 (c) 由特定的碱性色素衍生物构成。



1. 感光性黑色组合物,其含有 (a) 碳黑、(b) 分散剂、(c) 色素衍生物、(d) 光聚合引发剂以及 (e) 烯键式不饱和化合物,其特征在于,

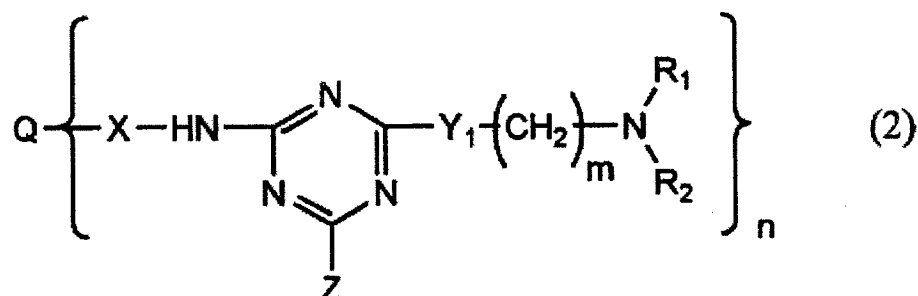
碳黑 (a) 是具有 15 ~ 25nm 的平均一次粒径、100 ~ 180m²/g 的比表面积、以及 55cm³/100g 以下的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收量的碳黑;

分散剂 (b) 为磷酸酯类颜料分散剂或者用下述通式 (1) 表示的酸性分散剂:

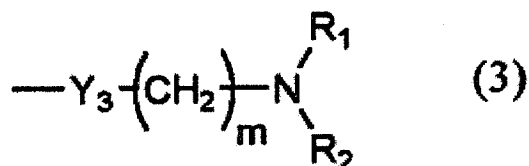


通式 (1) 中, R₁₁ 表示 4 价的四羧酸化合物残基, R₁₂ 表示一元醇残基, R₁₃ 表示内酯残基, u 表示 2 或 3, v 表示 1 ~ 50 的整数, t 表示 (4-u);

色素衍生物 (c) 为以下述通式 (2) 表示的碱性色素衍生物,



通式 (2) 中, Q 表示有机色素残基, X 表示直接键合、-CONH-Y₂-、-SO₂NH-Y₂- 或者 -CH₂NHCOCH₂NH-Y₂-, 其中, Y₂ 表示亚烷基或亚芳基, Y₁ 表示 -NH- 或 -O-, R₁ 和 R₂ 分别独立地表示可以具有取代基的烷基, 或者 R₁ 和 R₂ 也可以相互结合而形成至少含有氮原子的杂环, m 表示 1 ~ 6 的整数, n 表示 1 ~ 4 的整数, Z 在 n 为 1 时表示羟基、烷氧基、通式 (3) 表示的取代基或者 -NH-X-Q, 这里 Q 和 X 表示的意义如前所述, Z 在 n 为 2 ~ 4 时表示羟基、烷氧基或所述通式 (3) 表示的取代基,



通式 (3) 中, Y₃ 表示 -NH- 或 -O-, R₁、R₂ 以及 m 表示的意义如前所述;

使用所述感光性黑色组合物形成的黑色矩阵的每 1 μm 干燥膜厚的光学浓度在 4.5 以上。

2. 权利要求 1 记载的感光性黑色组合物,其特征在于,光聚合引发剂 (d) 为选自脞类光聚合引发剂、咪唑类光聚合引发剂以及硼酸盐类光聚合引发剂中的至少 1 种光聚合引发剂。

3. 权利要求 1 或 2 记载的感光性黑色组合物,其特征在于,烯键式不饱和化合物 (e) 的重量 M 相对于分散剂 (b) 的重量 P 的比率 M/P 为 0.10 ~ 0.70。

4. 权利要求 1 或 2 记载的感光性黑色组合物,其特征在于,其还含有树脂 (f)。

5. 权利要求 4 记载的感光性黑色组合物,其特征在于,烯键式不饱和化合物 (e) 的重量 M 相对于分散剂 (b) 和树脂 (f) 的合计重量 P 的比率 M/P 为 0.10 ~ 0.70。

6. 滤色器,其特征在于,其在透明基板上具备使用权利要求 1 ~ 5 的任何一项记载的感光性黑色组合物形成的黑色矩阵。

感光性黑色组合物以及滤色器

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成构成液晶显示装置或者摄像管元件等中使用的滤色器的黑色矩阵的感光性黑色组合物以及具备由该感光性黑色组合物形成的黑色矩阵的滤色器。

背景技术

[0002] 滤色器中,一般在红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)的滤波器节(filtersegment)之间形成被称为黑色矩阵(以下有时简称为“BM”)的格子状的黑色图案。该BM的功能是阻断来自背光的光从而提高对比度,以及防止邻接的RGB像素的混色。

[0003] 作为BM的形成方法,正在开发的有使用铬等金属、用蒸镀法、溅射法等基板上形成金属薄膜后、通过光刻法和蚀刻将金属薄膜进行微细布图的图案的方法(金属BM法)、以及使用使碳黑等黑色成分分散在感光性材料中而形成的感光性黑色组合物、用光刻法形成的方法(树脂BM法)。

[0004] 然而,金属BM法由于制造工序复杂,制造成本非常高,并且,由于采用蒸镀法或溅射法,从装置成本的观点或从技术性观点来说,难以在大型的基板上形成金属BM。并且,普遍使用的铬在废弃处理的过程中有可能产生环境问题。

[0005] 从低成本化的观点、技术性观点、进而从环境问题的观点出发,近年来,树脂BM代替金属BM受到注目。然而,树脂BM存在遮光性(光学浓度(OD))低于金属BM的问题。即,金属BM一般以膜厚 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 即可得到所期待的遮光性,与之相对,为了用树脂BM表现出与金属BM同等的遮光性,必须将膜厚设定得更厚。在制作滤色器时,为了没有漏光,要使BM和邻接的RGB层重叠形成,但遮光性低的树脂BM会产生BM和RGB层重叠部分的高度差变大、该高度差部分会打乱液晶取向从而使显示质量降低的问题。进而,由于近年来高亮度背光的采用,为了不发生漏光,对作为遮光膜的BM,要求具有更高的遮光性。

[0006] 出于这样的背景,对于树脂BM,高遮光性、即每单位膜厚的高OD值要求要在目前的程度以上。

[0007] 因此,为了提高黑色矩阵的遮光性,对于感光性组合物中含有的碳黑等遮光成分的含量进行了比已有更多的尝试。然而,使用这种方法,由于减少了分散剂、树脂等分散稳定化成分的含量,容易发生遮光成分的分散体的不稳定化,从而导致光学浓度(OD)降低。近年来,为了实现高遮光性($\text{OD}/\mu\text{m} = 4.5$ 以上)和良好的图案形状,进而,为了对应图案线宽 $10 \mu\text{m}$ 以下的高精细化,使用了更小粒径的碳黑,但这种碳黑由于比表面积大,难以确保作为分散体的分散性,作为感光性黑色组合物时该问题显著地表现出来。为了回避这样的问题并兼顾高遮光性,要求在遮光成分的分散体中以一定的含量配合有助于分散稳定化的成分,以使得能够实现更有效的分散稳定化,同时,遮光成分以一定的含量具有更高的遮光性。至今为止,为提高遮光性,使用作为遮光成分的碳黑和分散剂、色素衍生物的方法被提出,但仍然不足以实现在维持良好的图案形状的情况下达成高遮光性。

[0008] 例如在日本特开平11-80584号公报中,为了达成高遮光性,将大粒径的碳黑和小粒径的碳黑合并使用被提出。但是,使用这种方法,不仅小粒径的碳黑难以分散,而且由于

图案形状由大粒径的碳黑决定,难以对应高精细化。另外,在日本特开 2005-10604 号公报中公开了使用特定的色素衍生物的感光性黑色组合物,但对于确保适于高精细化的碳黑的分散性、同时满足感光性黑色组合物的图案形状和高遮光性这方面来说仍然是不充分的。

[0009] 对于使用了碳黑的分散体,由于一般认为碳黑的结构(一次凝集体)越大则越容易分散,因此有希望使用结构大的碳黑的趋势。但是,涂膜中该结构形成的构造会影响涂膜形成时碳黑的填充性,会形成碳黑以外的空洞多的涂膜。尤其在碳黑的含量增大时,结构对碳黑填充性的影响增大。其结果是,即使相同的含量,填充性也会根据碳黑的种类和分散性的不同而变化,从而带来遮光性不同的结果。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供在同样的遮光成分的含量下显示高于现有的遮光性(OD/ $\mu\text{m} = 4.5$ 以上)、能够形成良好的图案形状、并且适于黑色矩阵的高精细化的感光性黑色组合物。另外,本发明的其他目的在于提供具备遮光性高、能实现高精细化的黑色矩阵的滤色器。

[0011] 根据本发明的第一方面,提供一种感光性黑色组合物,其含有(a)碳黑、(b)分散剂、(c)色素衍生物、(d)光聚合引发剂以及(e)烯键式不饱和化合物,其特征在于,

[0012] 碳黑(a)具有 $15 \sim 25\text{nm}$ 的平均一次粒径、 $100 \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积、以及 $55\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量,

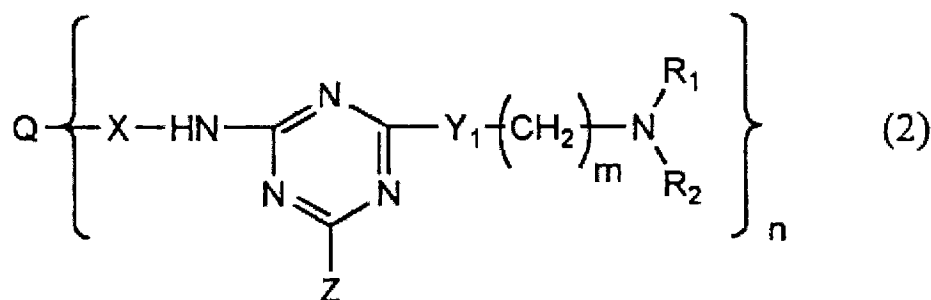
[0013] 分散剂(b)为磷酸酯类颜料分散剂或者用下述通式(1)表示的酸性分散剂,

[0014] $(\text{HOO}C-)_u-R_{11}-(-\text{COO}-[-R_{13}-\text{COO}-]_v-R_{12})_t$

[0015] (通式(1)中, R_{11} 表示4价的四羧酸化合物残基, R_{12} 表示一元醇残基, R_{13} 表示内酯残基, u 表示2或3, v 表示1~50的整数, t 表示(4- u)。)

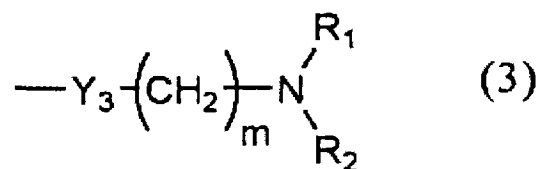
[0016] 色素衍生物(c)为下述通式(2)表示的碱性色素衍生物,

[0017]



[0018] (通式(2)中, Q 表示有机色素残基, X 表示直接键合、 $-\text{CONH}-\text{Y}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}_2-$ 或者 $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{NH}-\text{Y}_2-$,此处, Y_2 表示亚烷基或亚芳基, Y_1 表示 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{O}-$, R_1 和 R_2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基,或者 R_1 和 R_2 也可以相互结合而形成至少含有氮原子的杂环, m 表示1~6的整数, n 表示1~4的整数, Z 在 n 为1时表示羟基、烷氧基、通式(3)表示的取代基或者 $-\text{NH}-\text{X}-\text{Q}$ (此处, Q 和 X 表示的意义如前所述), Z 在 n 为2~4时表示羟基、烷氧基或上述通式(3)表示的取代基。)

[0019]



[0020] (通式(3)中, Y_3 表示 $-NH-$ 或 $-O-$, R_1 、 R_2 以及 m 表示的意义如前所述。)

[0021] 另外,根据本发明的第二方面,提供一种滤色器,其特征在于,其在透明基板上具备使用上述感光性黑色组合物形成的黑色矩阵。

[0022] 本发明的感光性黑色组合物在同样的遮光成分(碳黑)的含量下显示出高于现有的遮光性,能够形成良好的图案形状,并且适于黑色矩阵的高精细化。因此,通过使用本发明的感光性黑色组合物,可以形成遮光性高、高精度的黑色矩阵。

附图说明

[0023] 图1为表示实施例和比较例的感光性黑色组合物涂膜中的碳黑含量和遮光性(每单位膜厚的光学浓度(OD/ μm))的关系的图。

具体实施方式

[0024] 首先,说明本发明的感光性黑色组合物。

[0025] 本发明的感光性黑色组合物含有(a)碳黑、(b)分散剂、(c)色素衍生物、(d)光聚合引发剂以及(e)烯键式不饱和化合物。

[0026] 本发明的感光性黑色组合物使用碳黑(a)作为遮光成分。

[0027] 作为碳黑(a),必须使用平均一次粒径为15~25nm、比表面积为100~180m²/g、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收量为55cm³/100g以下的碳黑。另外,在以下的记述中将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收量仅称为吸油量。

[0028] 单独使用平均一次粒径不足15nm的碳黑而形成的感光性黑色组合物中,每单位体积的碳黑粒子数增多,从遮光性的观点看是有利的,但是,这样微细的碳黑难以稳定地分散,有时显影后的玻璃基板上会残留部分黑色组合物,从而出现被称为残渣(或者也被称为浮垢)的现象。

[0029] 另一方面,平均一次粒径超过25nm的碳黑可以稳定地分散,但含有这样大的碳黑的感光性黑色组合物的遮光性和黑色矩阵的图案形状、尤其是直线性不充分。

[0030] 另外,使用比表面积小于100m²/g的碳黑时,容易发生黑色矩阵的图案形状的劣化或粘附性的降低,使用大于180m²/g的碳黑时,碳黑难以稳定分散。

[0031] 如前所述,由于碳黑的结构大则填充性降低,因此为了得到更高的遮光性,碳黑的吸油量必须为55cm³/100g以下。

[0032] 作为通过使用本发明规定的碳黑使OD值增高的原因,可以认为是由于不仅粒径小,而且可以采取结构小得接近于球形的结构接近最密填充的构造。进而,本发明使用的碳黑的吸油量小,可以抑制分散剂的吸收,所以使用的分散剂的量可以减少,因此碳黑的浓度可以更高。一般结构小的碳黑由于凝集力大而难于分散,但在本发明的色素衍生物和分散剂的组合中,与碳黑的表面官能团亲和性高的有机色素残基部作为增效剂发挥作用,通过在该色素衍生物的氨基上牢固地吸附具有羧酸或磷酸基的分散剂,可以有效地形成稳定的

分散粒子。进而,由于本发明中使用的分散剂的分子量比较小,因此通过形成相对于碳黑的粒径适当厚度的吸附层,可以确保高分散性和涂膜形成时的高填充性。本发明之外的例如高分子量型的分散剂从立体障碍的角度看是有利的,但由于相对于碳黑粒径其吸附层过厚,因此有可能成为妨碍充填性的因素。

[0033] 作为平均一次粒径为 15 ~ 25nm、比表面积为 100 ~ 180m²/g、吸油量为 55cm³/100g 以下的碳黑,例如,可以列举出 CABOT 生产的 BLACK PEARLSL、三菱化学生产的 MA8、MCF88、#(1000, 45, 45L)、DEGUSSA 生产的 Special Black550、Printex 75、Printex 55、Columbian Carbon 生产的 RAVEN1250、1200 等,尤其优选可以使用三菱化学生产的 #45、#45L、DEGUSSA 生产的 Printex 55。

[0034] 以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100 重量%),碳黑(a)可以以优选为 40 ~ 65 重量%、更优选为 50 ~ 60 重量%的量使用。碳黑的量少于 40 重量%则不能得到高的遮光性,多于 65 重量%则难以保证分散稳定性。

[0035] 本发明的感光性黑色组合物含有磷酸酯类颜料分散剂或者下述通式

[0036] (1) 表示的分散剂作为分散剂(b)。

[0037] 通式(1):

[0038] $(\text{HOOC-})_u\text{-R}_{11}\text{-(COO-[-R}_{13}\text{-COO-}]_v\text{-R}_{12})_t$

[0039] 通式(1)中,R₁₁表示4价的四羧酸化合物残基,R₁₂表示一元醇残基、R₁₃表示内酯残基,u表示2或3,v表示1~50的整数,t表示(4-u)。

[0040] 作为磷酸酯类颜料分散剂,可以列举出 BYK-Chemie 生产的 Disperbyk-111、110 等,并没有特别的限定。

[0041] 通式(1)表示的分散剂只要具有通式(1)表示的结构,则用任何制造方法合成都可以,但优选通过包括下述工序的方法来制造:以一元醇作为起始剂,使内酯开环聚合,从而制造在一个末端具有羟基的聚酯的第一工序;和使得到的在一个末端具有羟基的聚酯与四羧酸二酐发生反应的第二工序。

[0042] 作为一元醇,只要是含有一个醇式羟基的化合物即可以是任意的化合物。作为示例,可以列举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、异戊醇、1-己醇、环己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、异壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十四烷醇、十六烷醇、1-十八烷醇、异十八烷醇、2-辛基癸醇、2-辛基十二烷醇、2-己基癸醇、二十二烷醇、油醇等脂肪族一元醇、苯甲醇等芳香族一元醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单-2-乙基己基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单己基醚、丙二醇单-2-乙基己基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丙基醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇单己基醚、二甘醇单-2-乙基己基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、二丙二醇单己基醚、二丙二醇单-2-乙基己基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单乙基醚、三甘醇单丙基醚、三甘醇单丁基醚、三甘醇单己基醚、三甘醇单-2-乙基己基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚、三丙二醇单己基醚、三丙二醇单-2-乙基己基醚、四甘醇单甲基醚、四甘醇单乙基醚、四甘醇单丙基醚、四甘醇单丁基醚、四甘醇单己基醚、四甘醇单-2-乙基己基醚、四丙二醇单甲基醚、四丙二醇单乙基醚、四丙二醇单丙基醚、四丙二

醇单丁基醚、四丙二醇单己基醚、四丙二醇单-2-乙基己基醚、四二甘醇单甲基醚等亚烷基二醇(alkylene glycol)单烷基醚。

[0043] 进而,作为一元醇,也可以使用具有烯键式不饱和双键的一元醇。

[0044] 作为烯键式不饱和双键的示例,可以列举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基,优选(甲基)丙烯酰基。具有烯键式不饱和双键的一元醇可以具有一个烯键式不饱和双键,也可以具有多个烯键式不饱和双键。另外,也可以具有不同种类的烯键式不饱和双键基团。

[0045] 具有烯键式不饱和双键的一元醇中,包含具有1个、2个或者3个以上烯键式不饱和双键的一元醇。作为烯键式不饱和双键数为一个的一元醇,可以列举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸乙基2-(羟甲基)酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、1,4-环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟乙基乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚等。作为烯键式不饱和双键数为2个的一元醇,可以列举出甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯等。作为烯键式不饱和双键数为3个的一元醇,可以列举出季戊四醇三丙烯酸酯,作为烯键式不饱和双键数为5个的一元醇,可以列举出二季戊四醇五丙烯酸酯。

[0046] 其中,由于季戊四醇三丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯分别是作为与季戊四醇四丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物而制得的,因此需要通过HPLC(高效液相色谱)法或羟值的测定来决定一元醇体的比例。

[0047] 另外,作为其他的不饱和一元醇,也可以列举出烯丙醇、油醇等烯醇、丙炔醇等炔醇等。

[0048] 在上述化合物中,若使用烯键式不饱和双键数为2个以上的则感光性黑色组合物的固化性优异,因此优选使用烯键式不饱和双键数为2个以上的化合物。

[0049] 以上述举例的脂肪族一元醇、芳香族一元醇、亚烷基二醇单烷基醚以及具有烯键式不饱和双键的一元醇的羟基作为起始基团、将环氧烷烃进行加成聚合而得到的在一个末端上具有羟基的聚亚烷基二醇也包含在一元醇的范围内。另外,将环氧烷烃与具有苯酚式羟基的化合物、例如苯酚、枯基苯酚等进行加成聚合而得到的在一个末端上具有羟基的聚亚烷基二醇也包含在本发明的一元醇的范围内。作为被加成的环氧烷烃,可以例示出环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-、1,4-、2,3-或1,3-环氧丁烷,也可以将它们中的2种以上合并使用。将2种以上的环氧烷烃合并使用时的结合形式可以是无规及/或嵌段的任一种。一分子中的环氧烷烃的加成数通常为1~300,优选为2~250,特别优选为5~100。

[0050] 环氧烷烃的加成可以用公知的方法进行,例如在碱性催化剂的存在下,在100~200℃的温度下进行。作为在一个末端具有羟基的聚亚烷基二醇的市售品,有日本油脂公司制造的ユニオックス系列、日本油脂公司制造的ブレンマー系列等。具体举例有ユニオックスM-400、M-550、M-2000、ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、AE-90、AE-200、AE-400、PP-1000、PP-500、PP-800、AP-150、AP-400、AP-550、AP-800、50PEP-300、70PEP-350B、AEP系列、55PET-400、30PET-800、55PET-800、AET系列、30PPT-800、50PPT-800、70PPT-800、APT系列、10PPB-500B、10APB-500B等。

[0051] 另外,作为具有其他官能团的醇,可以列举出甘油碳酸酯、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷等。

[0052] 本发明的一元醇不限于上述示例,只要是含有一个醇式羟基的化合物,则可以使用任何化合物,可以单独使用,也可以2种以上合并使用。

[0053] 在上述的一元醇中,例如使用4-甲基-2-戊醇、异戊醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、异十八烷醇、2-辛基癸醇、2-辛基十二烷醇、2-己基十二烷醇等支链脂肪族一元醇、或者在一个末端上具有羟基的聚亚烷基二醇时,可以生成结晶性降低且在室温下为液态的通式(1)表示的分散剂,因此操作性提高,与上述通式(1)表示的树脂之外的树脂的相容性也优异。

[0054] 在上述第一工序中,在一个末端具有羟基的聚酯可以以一元醇作为起始剂、通过将内酯进行开环聚合来获得。本发明中使用的内酯具体可以列举出 β -丁内酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 δ -己内酯、 ϵ -己内酯、烷基取代了的 ϵ -己内酯,其中,从开环聚合性的方面出发,优选 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯和烷基取代了的 ϵ -己内酯。

[0055] 本发明的内酯不限于上述示例,可以单独使用,也可以2种以上合并使用。通过将2种以上的内酯合并使用,可以生成结晶性降低且在室温下为液态的通式(1)表示的分散剂,因此操作性提高,与上述通式(1)表示的树脂之外的树脂的相容性也优异。

[0056] 内酯的开环聚合可以通过公知的方法进行。例如,可以在连接有脱水管、冷凝管的反应容器中加入一元醇、内酯、聚合催化剂,在氮气气流下进行开环聚合。在使用低沸点的一元醇时,可以使用高压灭菌器在加压下反应。另外,在使用具有烯键式不饱和双键的一元醇作为一元醇时,优选添加聚合禁止剂、在干燥空气流下进行反应。

[0057] 内酯相对于1摩尔一元醇的加成摩尔数为1~50摩尔,优选3~20摩尔,最优选4~16摩尔。加成摩尔数若小于1摩尔或大于50摩尔,都不能得到感光性黑色组合物的稳定性效果。

[0058] 作为上述聚合催化剂,例如,可以列举出四甲基氯化铵、四丁基氯化铵、四甲基溴化铵、四丁基溴化铵、四甲基碘化铵、四丁基碘化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵等季铵盐、四甲基氯化磷、四丁基氯化磷、四甲基溴化磷、四丁基溴化磷、四甲基碘化磷、四丁基碘化磷、苄基三甲基氯化磷、苄基三甲基溴化磷、苄基三甲基碘化磷、四苯基氯化磷、四苯基溴化磷、四苯基碘化磷等季磷盐、三苯基膦等磷化合物、醋酸钾、醋酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸钠等有机羧酸盐、醇钠、醇钾等碱金属醇盐、叔胺类、有机锡化合物、有机铝化合物、有机钛酸盐化合物以及氯化锌等锌化合物等。聚合催化剂的使用量为0.1ppm~3000ppm,优选1ppm~1000ppm。聚合催化剂的量在3000ppm以上时,得到的树脂(通式(1)表示的分散剂)的着色剧烈,对产品的稳定性有不好的影响。反之,催化剂的使用量在0.1ppm以下时,内酯的开环聚合速度非常缓慢,因而不优选。

[0059] 上述的开环聚合反应可以在无溶剂下进行,也可以在适当的脱水有机溶剂中进行。开环聚合反应中使用的溶剂可以在反应结束后通过蒸馏等操作除去,或者也可以直接作为产品的一部分使用。

[0060] 开环聚合反应在100℃~220℃、优选110℃~210℃的温度下进行。反应温度低于100℃则反应速度非常缓慢,超过210℃则容易发生内酯的加成反应之外的副反应,例如发生内酯加成体向内酯单体的分解、环状内酯二聚体或三聚体的生成等。

[0061] 作为在使用具有烯键式不饱和双键的一元醇时使用的聚合禁止剂,优选氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲基醚、对苯醌、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、吩噻嗪等,它们可以单独使用

或合并使用,在 0.01 ~ 6 重量%、优选 0.05 ~ 1.0 重量%范围内使用。

[0062] 在上述第二工序中,使在第一工序中得到的在一个末端上具有羟基的聚酯的羟基与四羧酸二酐反应。使用的四羧酸二酐中包括脂肪族四羧酸二酐和芳香族四羧酸二酐。

[0063] 作为脂肪族四羧酸二酐,可以列举出 1,2,3,4- 丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4- 环丁烷四羧酸二酐、1,3- 二甲基-1,2,3,4- 环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4- 环戊烷四羧酸二酐、2,3,5- 三羧基环戊基醋酸二酐、3,5,6- 三羧基降冰片烷-2- 醋酸酐、2,3,4,5- 四氢呋喃四羧酸二酐、5-(2,5- 二氧四氢呋喃基)-3- 甲基-3- 环己烯-1,2- 二羧酸二酐、二环[2,2,2]- 辛-7- 烯-2,3,5,6- 四羧酸二酐等。

[0064] 作为芳香族四羧酸二酐,可以列举出均苯四甲酸二酐、乙二醇二偏苯三酸酐酯、丙二醇二偏苯三酸酐酯、丁二醇二偏苯三酸酐酯、3,3',4,4'- 二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'- 联苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8- 萘四羧酸二酐、2,3,6,7- 萘四羧酸二酐、3,3',4,4'- 联苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'- 二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'- 四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4- 呋喃四羧酸二酐、4,4'- 双(3,4- 二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐、4,4'- 双(3,4- 二羧基苯氧基)二苯基砜二酐、4,4'- 双(3,4- 二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'- 全氟代异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'- 联苯四羧酸二酐、双(邻苯二甲酸)苯基膦氧化物二酐、对亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、间亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'- 二苯基醚二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'- 二苯基甲烷二酐、9,9- 双(3,4- 二羧基苯基)蒽二酸二酐、9,9- 双[4-(3,4- 二羧基苯氧基)苯基]蒽二酸二酐、3,4- 二羧基-1,2,3,4- 四氢-1- 萘琥珀酸二酐、3,4- 二羧基-1,2,3,4- 四氢-6- 甲基-1- 萘琥珀酸二酐等。

[0065] 本发明中使用的四羧酸二酐不限于上述所例示的化合物,只要具有两个羧酸酐,任何结构都可以。它们可以单独使用,也可以合并使用。进而,从碳黑分散体的低粘度化的观点出发,本发明中优选使用的是芳香族四羧酸二酐,更优选具有两个以上芳香族环的四羧酸二酐。

[0066] 在第二工序中,将在一个末端具有羟基的聚酯的羟基的摩尔数设为 $\langle H \rangle$,将四羧酸酐的酸酐环的摩尔数设为 $\langle N \rangle$ 时,优选以 $0.5 < \langle H \rangle / \langle N \rangle < 1.2$ 的比例使在一个末端具有羟基的聚酯和四羧酸酐反应,更优选 $0.7 < \langle H \rangle / \langle N \rangle < 1.1$,最优选以 $\langle H \rangle / \langle N \rangle = 1$ 的比例反应。若以 $\langle H \rangle / \langle N \rangle < 1$ 的比例反应时,也可以将残留的酸酐用必要量的水进行水解后使用。

[0067] 第二工序中也可以使用催化剂。作为催化剂,作为叔胺类化合物,可以列举出例如三乙胺、三乙二胺、N, N- 二甲基苄胺、N- 甲基吗啉、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- 壬烯等。

[0068] 第一工序和第二工序都可以在无溶剂下进行,也可以使用适当的脱水有机溶剂。反应中使用的溶剂可以在反应结束后通过蒸馏等操作除去,或者也可以直接作为产品的一部分使用。

[0069] 第二工序中的反应在 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、优选 $90^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度下进行。反应温度在 80°C 以下则反应速度慢,在 180°C 以上则有时半酯化物会再次生成环状酸酐,反应难以结束。

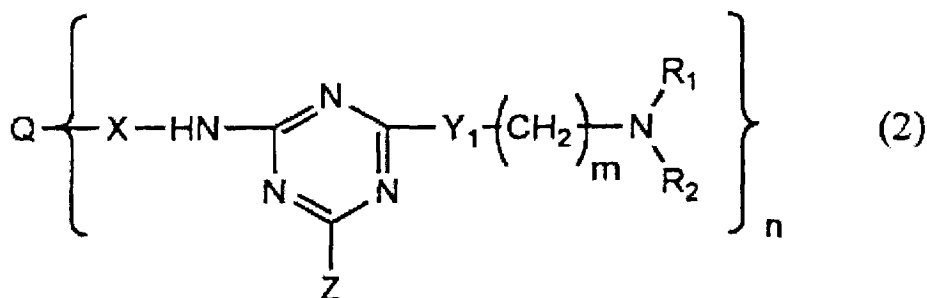
[0070] 以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100 重量%),本发明的感光性

黑色组合物中分散剂 (b) 的含量优选为 0.01 ~ 30 重量%, 更优选为 0.1 ~ 30 重量%, 进一步优选为 0.5 ~ 20 重量%。若分散剂 (b) 的含量少于 0.01 重量%, 则与玻璃的粘附性和感光性黑色组合物的稳定效果不充分, 若高于 30 重量%, 则与玻璃的粘附性和感光性黑色组合物的稳定效果有时会变差。

[0071] 本发明的感光性黑色组合物中含有的色素衍生物 (c) 为在有机色素中引入取代基而形成的化合物, 有机色素中也包括一般不被称为色素的蒽系等淡黄色芳香族多环化合物。作为色素衍生物, 可以优选使用下述通式 (2) 表示的化合物。

[0072] 通式 (2):

[0073]



[0074] 通式 (2) 中, 符号和下标具有以下含义:

[0075] Q 表示有机色素残基。作为有机色素, 例如, 可以列举出酞菁类、喹吖啶酮类、喹吖啶酮氢醌 (quinacridonequinone) 类、异吲哚酮类、喹酞酮类、二氧代吡咯并吡咯类、茈类、紫环酮类、靛蓝类、硫代靛蓝类、二噁嗪类、蒽醌类、吡蒽二酮类、二并蒽酮 (anthanthrone) 类、黄烷士林类、阴丹士林类、金属络合物类等缩合多环类有机颜料、苯并咪唑酮类、不溶性偶氮类、缩合偶氮类、可溶性偶氮类等其他有机颜料或者染料。

[0076] X 表示直接键合、 $-\text{CONH}-\text{Y}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}_2-$ 或者 $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_2\text{NH}-\text{Y}_2-$, Y_2 表示亚烷基或亚芳基。由 Y_2 表示的亚烷基通常具有 1 ~ 20 个碳原子, 优选具有 1 个 ~ 10 个碳原子。另外, 由 Y_2 表示的亚芳基中包括亚苯基、甲苯撑、亚萘基等。

[0077] Y_1 表示 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{O}-$ 。

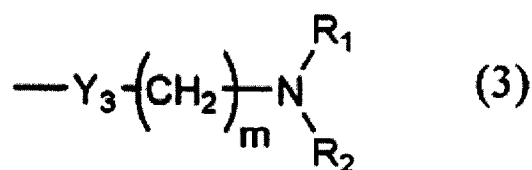
[0078] R_1 和 R_2 分别独立地表示可以具有取代基的烷基, 或者 R_1 和 R_2 可以相互结合而形成至少含有氮原子的杂环。由 R_1 或 R_2 表示的烷基通常具有 1 ~ 20 个碳原子, 优选具有 1 个 ~ 6 个碳原子。作为取代基的示例, 有羟基、甲氧基等。

[0079] m 表示 1 ~ 6 的整数。

[0080] n 表示 1 ~ 4 的整数。

[0081] Z 在 n 为 1 时表示羟基、烷氧基、通式 (3) 表示的取代基或者 $-\text{NH}-\text{X}-\text{Q}$ (此处, Q 和 X 表示的意义如前所述。); Z 在 n 为 2 ~ 4 时表示羟基、烷氧基或上述通式 (3) 表示的取代基。由 Z 表示的烷氧基通常具有 1 ~ 20 个碳原子, 优选具有 1 个 ~ 5 个碳原子。

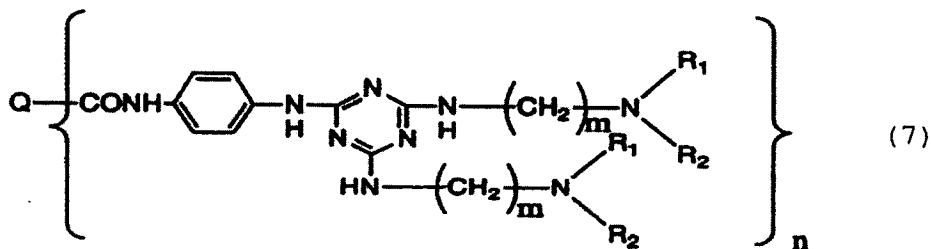
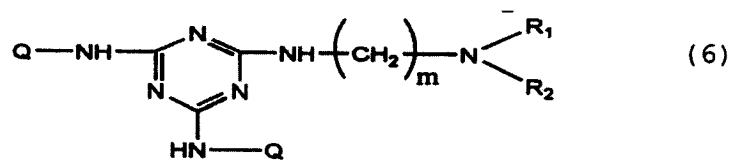
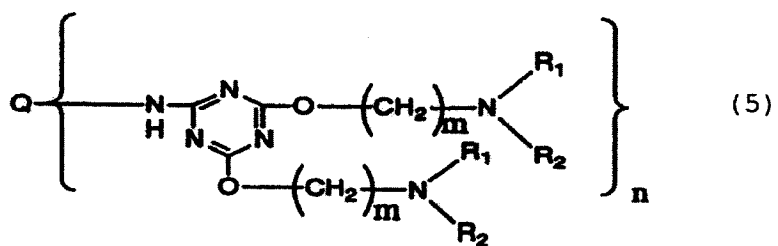
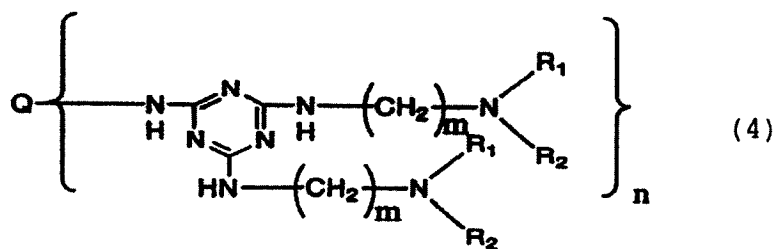
[0082]



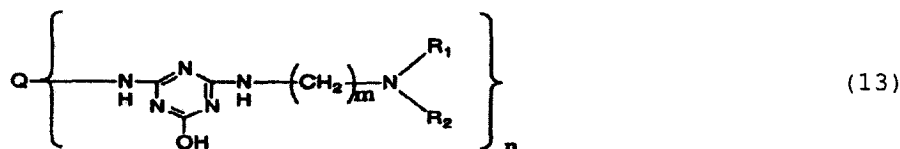
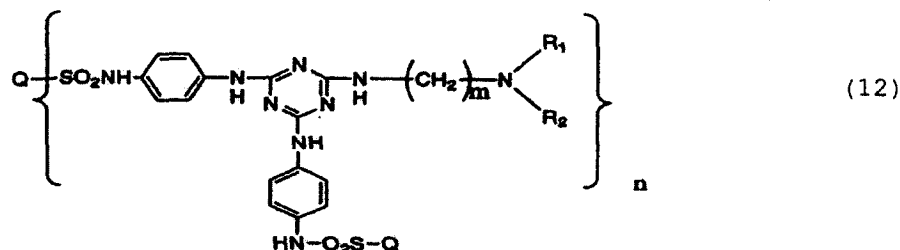
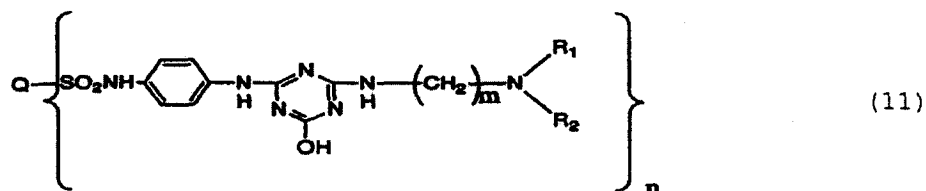
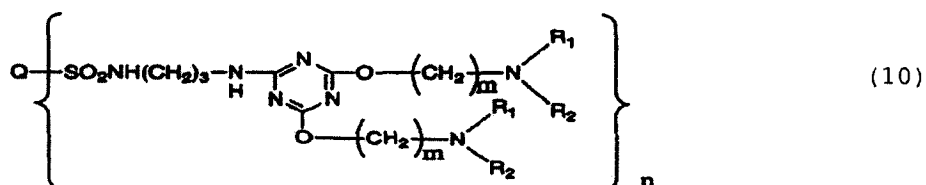
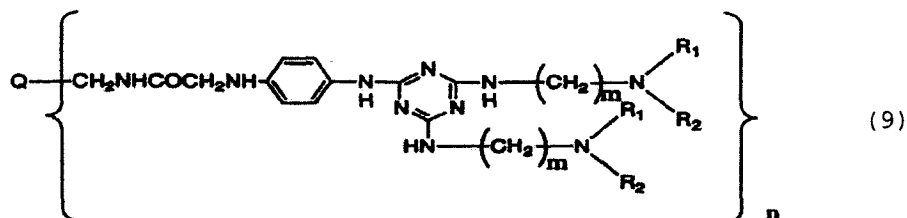
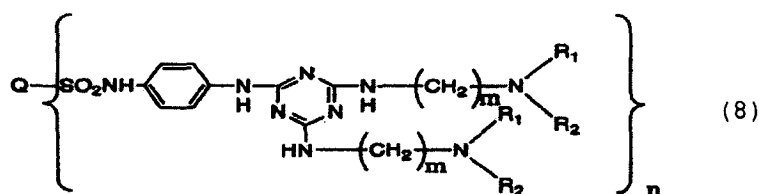
[0083] (通式 (3) 中, Y_3 表示 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{O}-$, R_1 、 R_2 以及 m 表示的意义如前所述。)

[0084] 作为通式 (2) 表示的色素衍生物, 例如, 可以列举出下述通式 (4) ~ (13) 表示的色素衍生物。

[0085]



[0086]



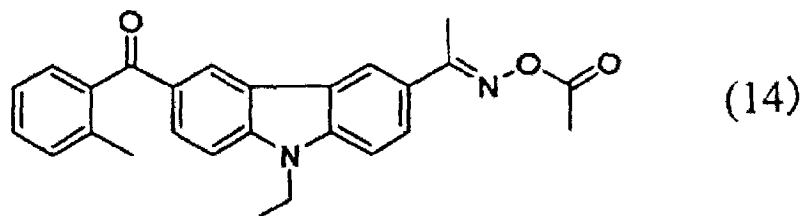
[0087] 色素衍生物 (c) 可以单独使用 1 种,也可以将 2 种以上混合使用。以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准 (100 重量%),色素衍生物 (c) 可以以优选为 0.05 ~ 20 重量%、更优选为 0.5 ~ 10 重量%的量使用。色素衍生物的含量少于 0.05 重量%时,分散碳黑的效果不能充分地发挥,多于 20 重量%时,碳黑的分散有不稳定的趋势。

[0088] 作为光聚合引发剂 (d),例如,可以使用苯乙酮类光聚合引发剂、苯偶姻类光聚合引发剂、二苯甲酮类光聚合引发剂、噻吨酮类光聚合引发剂、三嗪类光聚合引发剂、呋唑类光聚合引发剂、咪唑类光聚合引发剂、脒类光聚合引发剂、硼酸盐类光聚合引发剂、膦类光聚合引发剂、醌类光聚合引发剂、二茂钛 (titanocene) 类光聚合引发剂等。其中,从光固化性的观点出发,优选选自脒类光聚合引发剂、咪唑类光聚合引发剂、硼酸盐类光聚合引发剂中的

至少一种光聚合引发剂,尤其优选脲类光聚合引发剂。

[0089] 作为上述的脲类光聚合引发剂,可以列举出下述式(14)表示的乙酮(ethanone)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-,1-(0-乙酰基脲)、1,2-辛烷二酮、1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲酰基脲)]、0-(乙酰基)-N-(1-苯基-2-氧-2-(4'-甲氧基-萘基)亚乙基)羟胺等。

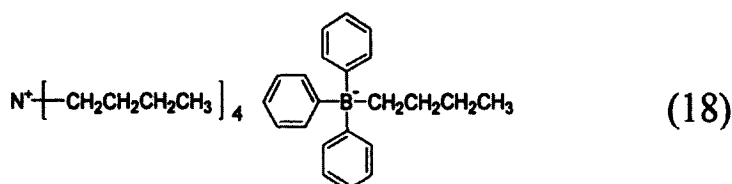
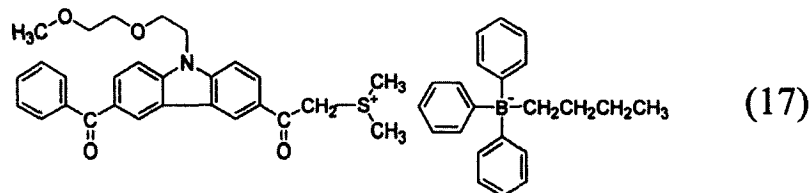
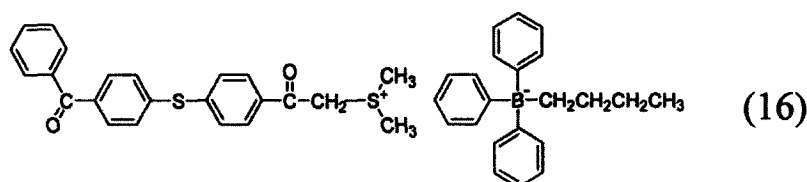
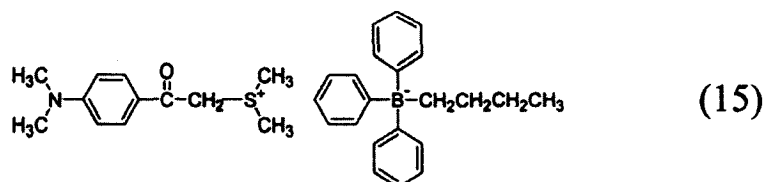
[0090]



[0091] 作为上述咪唑类光聚合引发剂,可以列举出 2,2'-双(邻氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2'-二咪唑。

[0092] 作为上述硼酸盐类光聚合引发剂,可以列举出下述式(15)~(18)表示的化合物。

[0093]



[0094] 作为上述苯乙酮类光聚合引发剂,可以列举出 4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮等。

[0095] 作为上述苯偶姻类光聚合引发剂,可以列举出苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苄基二甲基缩酮等。

[0096] 作为上述二苯甲酮类光聚合引发剂,可以列举出二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲基、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚等。

[0097] 作为上述噻吨酮类光聚合引发剂,可以列举出噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等。

[0098] 作为上述三嗪类光聚合引发剂,可以列举出 2,4,6-三氯-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-胡椒基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-苯乙基-s-三嗪、2-(萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4-三氯甲基-(胡椒基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基(4'-甲氧苯乙基)-6-三嗪等。

[0099] 作为上述膦类光聚合引发剂,可以列举出双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0100] 作为上述醌类光聚合引发剂,可以列举出 9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌等。

[0101] 上述光聚合引发剂可以单独使用 1 种,或者 2 种以上混合使用。以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100 重量%),光聚合引发剂(d)可以优选为 0.5~50 重量%、更优选为 2~20 重量%的量使用。

[0102] 另外,光聚合引发剂(d)的重量(I)和烯键式不饱和化合物(e)的重量(M)的比率(I/M)优选为 0.10~1.00,更优选为 0.15~0.80,尤其优选为 0.20~0.60。I/M 低于 0.10 则敏感度降低,I/M 超过 1.00 则会出现黑色矩阵的图案形状的直线性不良、剖面形状不良或显影后的图案宽度宽于掩膜图案宽度等问题。

[0103] 本发明的感光性黑色组合物中也可以含有增感剂。作为增感剂,例如,可以列举出 α -酰氧基酯(acyloxyester)、酰基氧化膦、乙醛酸甲基苯基酯、苯偶酰、9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌、4,4'-二乙基异酞酐、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮等。上述增感剂可以单独使用 1 种,或者将 2 种以上混合使用。以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100 重量%),增感剂可以优选为 0.1~5 重量%、更优选为 0.5~3 重量%的量使用。

[0104] 本发明的感光性黑色组合物中含有的烯键式不饱和化合物(e)为具有 1 个或 2 个以上烯键式不饱和双键的化合物,包括单体、低聚物、感光性树脂。

[0105] 作为上述单体,例如,可以列举出(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(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)丙烯酸酯等。另外,作为低聚物,可以列举出(甲基)丙烯酸环氧酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0106] 作为上述感光性树脂,可以使用在通式(I)表示的分散剂(b)或者本发明的感光性黑色组合物中可以使用的、除后述树脂(f)之外的树脂上、通过公知的方法引入烯键式不饱和双键而得到的感光性树脂。例如,可以使用下述树脂:使具有异氰酸酯基、醛基、环氧基等反应性取代基的(甲基)丙烯酸化合物或肉桂酸与具有羟基、羧基、氨基等反应性取代基的线状高分子发生反应、从而在该线状高分子中引入(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基等光交

联性基团而得到的树脂。另外,可以使用将含有苯乙烯-马来酸酐共聚物或 α -烯烃-马来酸酐共聚物等酸酐的线状高分子通过(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸化合物进行半酯化而生成的化合物。

[0107] 烯键式不饱和化合物(e)可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。

[0108] 以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100重量%),烯键式不饱和化合物(e)可以以优选为5~30重量%、从光固化性、显影性的观点更优选为7~28重量%、尤其优选为10~25重量%的量使用。烯键式不饱和化合物的含量高于30重量%时,有产生黑色矩阵的图案形状的直线性不良、剖面形状不良的趋势,少于5重量%时,有敏感度降低、光固化性不充分的趋势。

[0109] 进而,本发明的感光性黑色组合物中可以含有分散剂(b)以外的树脂(f)。作为树脂(f),例如,可以使用丁缩醛树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯、聚酰胺树脂、橡胶类树脂、环化橡胶类树脂、纤维素类、聚乙烯、聚丁二烯、聚酰亚胺树脂等热塑性树脂;环氧树脂、苯并胍胺树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性富马酸树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、酚醛树脂等热固化性树脂。

[0110] 本发明的感光性黑色组合物中,烯键式不饱和化合物的重量(M)相对于分散剂(b)和树脂(f)的合计重量(P)的比率(M/P)优选为0.10~0.70,更优选为0.15~0.65,尤其优选为0.20~0.60。M/P低于0.10则敏感度低,M/P高于0.70则会出现黑色矩阵的图案形状的直线性不良、剖面形状不良或褶皱。

[0111] 本发明的感光性黑色组合物中可以含有起着作为链移动剂作用的多官能硫醇。

[0112] 多官能硫醇只要是含有2个以上的硫醇基即可,例如,可以列举出己二硫醇、癸二硫醇、1,4-丁二醇二硫代丙酸酯、1,4-丁二醇二硫代乙醇酸酯、乙二醇二硫代乙醇酸酯、乙二醇二硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四硫代乙醇酸酯、季戊四醇四硫代丙酸酯、三巯基丙酸三(2-羟乙基)异氰脲酸酯、1,4-二甲基巯基苯、2,4,6-三巯基-s-三嗪、2-(N,N-二丁氨基)-4,6-二巯基-s-三嗪、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)等。这些多官能硫醇可以使用1种或将2种以上混合使用。

[0113] 这些多官能硫醇中,可以优选使用三羟甲基丙烷三硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基异丁酸酯)。

[0114] 另外,这些多官能硫醇因为在与上述光聚合引发剂中、尤其与咪唑类光聚合引发剂组合使用时可以增加敏感度、提高光固化性,因而优选。

[0115] 以感光性黑色组合物的全部固体成分重量为基准(100重量%),多官能硫醇可以以优选为0.1~30重量%、更优选为1~20重量%的量使用。若不足0.1重量%则多官能硫醇的添加效果不充分,若高于30重量%则敏感度过高,析像度降低或感光性组合物的稳定性降低。

[0116] 为了使碳黑充分分散以形成所期待的膜厚的黑色矩阵,本发明的感光性黑色组合物中可以含有溶剂。作为溶剂,例如,可以列举出环己酮、乙基溶纤剂醋酸酯、丁基溶纤剂醋酸酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、乙苯、乙二醇二乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甲苯、乙基溶纤剂、甲基正戊基酮、丙二醇单甲基醚、甲苯、甲

乙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁酮、石油类溶剂等,它们可以单独使用,或者也可以混合后使用。

[0117] 相对于感光性黑色组合物的全部固体成分 100 重量份,溶剂可以以优选为 150 ~ 3500 重量份、更优选为 250 ~ 2000 重量份的量使用。

[0118] 另外,本发明的感光性黑色组合物中,为了提高涂布性、提高敏感度、提高粘附性等,也可以添加表面活性剂、硅烷偶联剂、交联剂等其他添加剂。

[0119] 感光性黑色组合物可以如下制造:将碳黑、色素衍生物、烯键式不饱和化合物、光聚合引发剂、树脂、溶剂以及根据需要添加的其他添加剂混合,并使用三辊磨机、双辊磨机、砂磨机、捏合机、磨碎机 (Attriter)、超微粉碎机 (日语原文为:マイクロス) 等各种分散装置进行分散。

[0120] 感光性黑色组合物优选采用离心分离、烧结过滤器、膜滤器等手段来除去 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、优选 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子、更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上的粗大粒子以及混入的灰尘。

[0121] 以下,说明本发明的滤色器。

[0122] 本发明的滤色器在透明基板上具有使用本发明的感光性黑色组合物形成的黑色矩阵、以及黑色之外的至少 2 种颜色的滤波器节。滤波器节的颜色可以从蓝色、绿色、红色、青绿色、黄色、洋红、橙色、紫色等中选择 2 ~ 6 种颜色左右。也可以用同色系的颜色形成浓度不同的滤波器节。

[0123] 黑色矩阵可以通过下述方法形成:在玻璃板等透明基板上,通过旋涂、狭缝涂布、辊涂等涂布方法来涂布本发明的感光性黑色组合物之后,介由光掩模从组合物涂布面一侧照射活性能量射线,通过浸渍在溶剂或碱性显影液中、或者通过喷雾等来喷雾显影液,从而除去未照射部位,即未固化部位,并进行显影,由此形成黑色矩阵。

[0124] 感光性黑色组合物的涂布膜厚优选在 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ (干燥时) 的范围,更优选 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 的范围,在此范围内容易取得涂布性和遮光性的平衡。

[0125] 另外,从高遮光性的观点出发,黑色矩阵的每 $1\mu\text{m}$ 干燥膜厚的光学浓度 (OD) 优选在 4.0 以上,尤其优选在 4.2 以上,更优选在 4.5 以上。光学浓度虽然越高越优选,但由于活性能量射线为紫外线、可见光时难以得到固化涂膜,因此希望大致在 4.0 ~ 4.9。

[0126] 作为碱性显影液,可以使用碳酸钠、氢氧化钠等的水溶液,也可以使用二甲基苄胺、三乙醇胺等有机碱。另外,显影液中也可以添加消泡剂或表面活性剂。

[0127] 为了提高活性能量射线的曝光敏感度,也可以在将感光性黑色组合物涂布干燥后,将水溶性或碱可溶性树脂、例如聚乙烯醇或水溶性丙烯酸树脂等进行涂布干燥,从而形成防止氧气导致的聚合阻碍的膜,之后从组合物涂布面一侧照射活性能量射线。

[0128] 作为活性能量射线,可以使用电子射线、紫外线、400 ~ 500nm 的可见光。从组合物涂布面一侧照射的电子射线的线源可以使用热电子放射枪、电场放射枪等。另外,紫外线和 400 ~ 500nm 可见光的线源 (光源) 可以使用例如高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、镓灯、氙灯、碳弧灯等。具体来说,由于是点光源且亮度稳定,因此多使用超高压水银灯和氙水银灯。从组合物涂布面一侧照射的活性能量射线量可以在 5 ~ 1000mJ 的范围内适当设定,优选为在工程上易于管理的 20 ~ 300mJ 的范围。

[0129] 作为各种颜色滤波器节的形成方法,可以列举出凹版胶印印刷法 (gravure

offset)、无水胶印印刷法、丝网印刷法、使用溶剂显影型或碱性显影型着色抗蚀剂的光刻法、通过胶体粒子的电泳使着色材料在透明导电膜上电沉积形成的电沉积法、将在转印基板表面上事先形成的滤波器节层转印到黑色矩阵基板上的转印法等。

[0130] 由于印刷法只需要重复印刷和干燥就可以进行布图,因此作为滤色器的制造方法,成本低且疲劳生产性优异。进而,随着印刷技术的发展,可以进行具有高尺寸精度和平滑度的细微图案的印刷。在采用印刷法制造滤色器时,印刷机上的油墨的流动性的控制很重要,也可以用分散剂或体质颜料进行油墨粘度的调整。

[0131] 使用溶剂显影型或碱性显影型着色抗蚀剂的光刻法是如下所述的方法:在形成了黑色矩阵的透明基板上通过旋涂、狭缝涂布、辊涂等涂布方法将着色抗蚀剂进行涂布,之后介由光掩模进行紫外线曝光、将未曝光部位用溶剂或碱性显影液冲洗掉以形成所期待的图案,然后对其他颜色重复同样的操作,从而制造滤色器。该制造方法可以制造比上述印刷法精度更高的滤色器。

[0132] 以下,基于实施例说明本发明,但本发明并不限于实施例。实施例和比较例中,“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。

[0133] [通式(1)表示的分散剂的溶液1的配制]

[0134] 在装有气体导入管、温度计、冷凝管、搅拌器的反应容器中加入1-十二烷醇62.6份、 ϵ -己内酯287.4份、作为催化剂的单丁基氧化锡(IV)0.1份,用氮气置换,在120℃下加热搅拌4小时。通过固体成分测定确认已有98%发生反应之后,加入均苯四甲酸酐36.6份,在120℃下反应2小时,通过酸值测定确认98%以上的酸酐发生了半酯化之后,终止反应,从而得到分散剂。得到的分散剂在常温下为白色固体,酸值为49mgKOH/g。添加环己酮,使该分散剂的不挥发成分达到30%,从而制备了分散剂溶液1。

[0135] [树脂溶液1的配制]

[0136] 在反应容器中加入丙二醇单甲基醚醋酸酯370份,一边向容器中注入氮气一边加热至80℃,在相同温度下将下述单体和热聚合引发剂的混合物用1小时的时间滴加,进行聚合反应。

[0137] <混合物的组成>

[0138]	甲基丙烯酸	20.0 份
[0139]	甲基丙烯酸甲酯	10.0 份
[0140]	甲基丙烯酸正丁基	35.0 份
[0141]	甲基丙烯酸2-羟乙酯	15.0 份
[0142]	2,2'-偶氮二异丁腈	4.0 份
[0143]	对枯基苯酚环氧乙烷改性丙烯酸酯	20.0 份

[0144] (东亚合成公司制造“ARONIX M-110”)

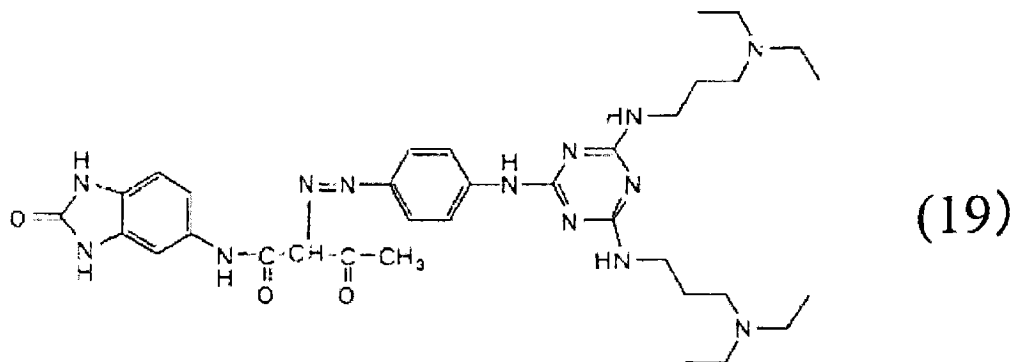
[0145] 混合物的滴加结束后,再在80℃下反应3小时,之后,添加使偶氮二异丁腈1.0份溶解于环己酮50份而形成的溶液,再在80℃下继续反应1小时,从而得到丙烯酸树脂的溶液。丙烯酸树脂的重均分子量(通过凝胶渗透色谱法测定)约为40000。冷却至室温后,取树脂溶液约2g作为样品,在180℃下加热干燥20分钟,测定不挥发成分,基于该测定值,向先前合成的树脂溶液中添加丙二醇单甲基醚醋酸酯,以使得不挥发成分达到30%,从而配制了树脂溶液1。

[0146] [碳黑分散体 A 的配制]

[0147] 将 100 份碳黑 #45 (三菱化学制: 平均一次粒径为 24nm, 比表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$, 吸油量为 $53\text{cm}^3/100\text{g}$)、4 份下述式 (19) 表示的碱性色素衍生物、14 份分散剂溶液 1、56 份树脂溶液 1 进行混合, 用环己酮稀释, 使最终固体成分为 20%。将该混合物用直径为 0.8mm 的玻璃珠在油漆振荡器 (paintshaker) 中进行 2 小时的分散处理, 由此配制了碳黑分散体 A。

[0148] 式 (19):

[0149]



[0150] [碳黑分散体 B 的配制]

[0151] 作为碳黑, 使用碳黑 #45L (三菱化学制, 平均一次粒径为 24nm, 比表面积为 $125\text{m}^2/\text{g}$, 吸油量为 $45\text{cm}^3/100\text{g}$) 代替碳黑 #45, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 从而配制了碳黑分散体 B。

[0152] [碳黑分散体 C 的配制]

[0153] 作为碳黑, 使用 Printex 55 (DEGUSSA 制, 平均一次粒径为 25nm, 比表面积为 $110\text{m}^2/\text{g}$, 吸油量为 $44\text{cm}^3/100\text{g}$) 代替碳黑 #45, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 从而配制了碳黑分散体 C。

[0154] [碳黑分散体 D 的配制]

[0155] 作为分散剂, 使用用磷酸酯类颜料分散剂 Disperbyk-111 (BYK Chemie 制) 14.2 份并用环己酮稀释至最终固体成分为 20% 而得到的分散剂溶液来代替分散剂溶液 1, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 从而配制了碳黑分散体 D。

[0156] [碳黑分散体 E 的配制]

[0157] 作为碳黑, 使用碳黑 #47 (三菱化学制, 平均一次粒径为 23nm, 比表面积为 $132\text{m}^2/\text{g}$, 吸油量为 $64\text{cm}^3/100\text{g}$) 100 份来代替碳黑 #45, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 从而配制了碳黑分散体 E。

[0158] [碳黑分散体 F 的配制]

[0159] 作为碳黑, 使用 REGAL250R (CABOT 制, 平均一次粒径为 35nm, 比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$, 吸油量为 $46\text{cm}^3/100\text{g}$) 100 份来代替碳黑 #45, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 从而配制了碳黑分散体 F。

[0160] [碳黑分散体 G 的配制]

[0161] 作为分散剂, 使用将碱性梳状颜料分散剂 Solsperse 28000 (日本 Lubrizol 制) 14.2 份用环己酮稀释至最终固体成分为 20% 而得到的分散剂溶液来代替分散剂溶液 1, 其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同, 配制碳黑分散体 G。

[0162] [碳黑分散体 H 的配制]

[0163] 作为色素衍生物,使用酸性色素衍生物 Solspers 5000(日本 Lubrizol 制)代替式 (19) 的碱性色素衍生物,其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同,从而配制了碳黑分散体 H。

[0164] [碳黑分散体 I 的配制]

[0165] 作为分散剂,使用树脂溶液 1 代替分散剂溶液 1,其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同,从而配制了碳黑分散体 I。

[0166] [碳黑分散体 J 的配制]

[0167] 使用碳黑 #45 代替式 (19) 的碱性色素衍生物,其余操作与碳黑分散体 A 的配制相同,从而配制了碳黑分散体 J。

[0168] 制得的碳黑分散体 A ~ F 的粘度在 25℃、20rpm 下都为 15mPa · s 左右以下,但由于碳黑分散体 G ~ J 发生了凝胶化,因此未进行之后的评价。

[0169] <感光性黑色组合物的配制>

[0170] 实施例 1a ~ 1d

[0171] 对于碳黑分散体 A,按照表 1 所示的配合组成,将混合物进行搅拌混合以使得其均匀,然后用 2 μ m 的滤器过滤,制得碳黑含量不同的感光性黑色组合物(实施例 1a ~ 1d)。

[0172] 表 1:

[0173]

	实施例 1a	实施例 1b	实施例 1c	实施例 1d
碳黑分散体量(重量%)	A 62.34	A 65.91	A 69.47	A 73.03
树脂溶液 1	12.29	10.49	8.69	6.89
光聚合引发剂 ^{a)}	0.76	0.76	0.76	0.76
烯键式不饱和化合物 ^{b)}	2.08	1.91	1.74	1.56
溶剂 ^{c)}	22.53	20.94	19.35	17.76
合计	100.00	100.00	100.00	100.00
碳黑含量(重量%)	52.5	55.5	58.5	61.5
M/P	0.36	0.36	0.35	0.35
I/M	0.37	0.40	0.44	0.49

[0174] 注:

[0175] a) 光聚合引发剂:式 (14) 表示的脲类光聚合引发剂(乙酰-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(o-乙酰脲);Ciba Specialty Chemicals 公司制“IRGACURE OXE 02”)

[0176] b) 烯键式不饱和化合物:二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)

[0177] c) 溶剂:环己酮

[0178] 实施例 2a ~ 2d、3a ~ 3d、4a ~ 4d 以及比较例 1a ~ 1d、2a ~ 2d

[0179] 使用表 2 所示的碳黑分散体代替碳黑分散体 A,其余操作与实施例 1a ~ 1d 相同,分别得到了相对应的感光性黑色组合物。

[0180] 表 2:

[0181]

碳黑分散体	A	实施例 1a	实施例 1b	实施例 1c	实施例 1d
	B	实施例 2a	实施例 2b	实施例 2c	实施例 2d
	C	实施例 3a	实施例 3b	实施例 3c	实施例 3d
	D	实施例 4a	实施例 4b	实施例 4c	实施例 4d
	E	比较例 1a	比较例 1b	比较例 1c	比较例 1d
	F	比较例 2a	比较例 2b	比较例 2c	比较例 2d
碳黑含量[重量%]		52.5	55.5	58.5	61.5

[0182] 对得到的感光性黑色组合物,用下述方法评价遮光性(每单位膜厚的 OD 值)。得到的结果如图 1 所示。另外,对碳含量为 58.5%的实施例和比较例的各 c 试样,按照下述方法评价图案形状的确认,将其结果与试样的 OD 值一并表示在表 3 中。

[0183] [遮光性(每单位膜厚的光学浓度(OD/ μm))]

[0184] 将感光性黑色组合物用旋涂法涂布在 10cm $\times$ 10cm 的玻璃基板上,然后在 70℃下干燥 15 分钟,制成干燥膜厚约为 1 μm 的涂膜,不进行曝光工序,在 230℃下加热 1 小时后,测定膜厚。用 Macbeth 浓度计(GretagMacbethD200-II)测定如上得到的感光性黑色组合物涂布基板的光学浓度(OD),将测定的光学浓度(OD)除以测定膜厚,从而求出每单位膜厚的光学浓度(OD/ μm)。

[0185] [图案形状]

[0186] 用与“遮光性”评价相同的方法制作涂膜,进行黑色矩阵的图案形状的评价。之后,使用超高压水银灯,介由光掩模将曝光量为 120 $\sim$ 200mJ/cm² 的紫外线曝光。用碳酸钠水溶液进行喷雾显影后,用离子交换水洗涤,从而除去未曝光部分。光掩模使用 10 μm 的掩模图案,形成条纹状的黑色矩阵图案。用光学显微镜或电子射线扫描显微镜观察制作后的图案形状,观察其直线性。直线部分未见锯齿状则图案形状评价为○,直线部分有一部分可见锯齿状则图案形状评价为△,直线部分整体可见多处锯齿状则图案形状评价为×。

[0187] 表 3:

[0188]

	OD/ μm	图案形状
实施例 1c	4.68	○
实施例 2c	4.75	○
实施例 3c	4.65	○
实施例 4c	4.67	○
比较例 1c	4.30	○
比较例 2c	4.48	×

[0189] [0189] 根据表 3 可知,本发明的实施例 1 $\sim$ 4 中得到的感光性黑色组合物,从兼得更高的遮光性(OD/ μm = 4.5 以上)和适于高精度的图案形状的方面来看,比较例 1、2 中得到的感光性黑色组合物更优异。

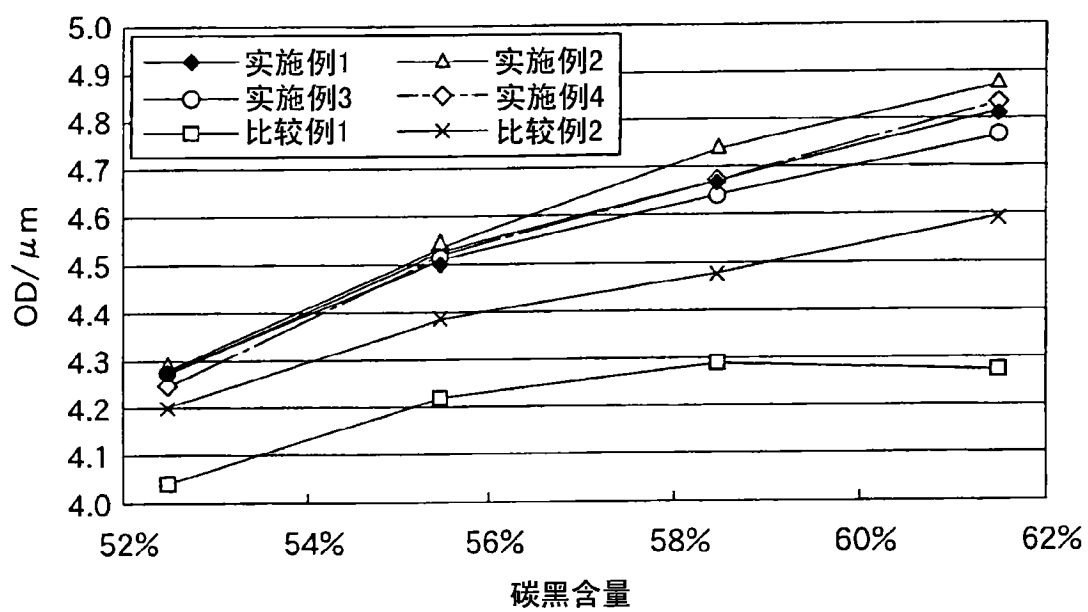


图 1