



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0021362
(43) 공개일자 2010년02월24일

(51) Int. Cl.

H01L 51/52 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
H05B 33/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0071610

(22) 출원일자 2009년08월04일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2008-209375 2008년08월15일 일본(JP)

(71) 출원인

후지필름 가부시킴가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

스즈키 시게카즈

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치, 후지필름 가부시킴가이샤 나이

마츠모토 케이스케

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치, 후지필름 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인

하영욱

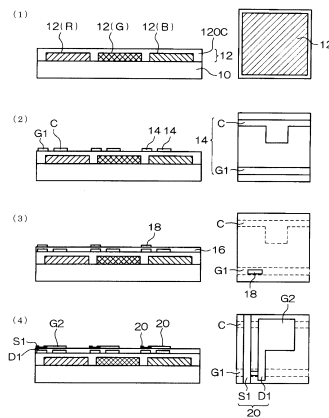
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 표시 장치

(57) 요약

유기 발광 소자와, Red, Green, Blue의 컬러 필터층을 갖는 표시 장치로서, 상기 컬러 필터층이 적어도 안료, 안료 유도체 및 분산제를 함유하고, Green 컬러 필터층을 구성하는 착색 패턴에 함유되는 안료가 알루미늄프탈로시안린 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종과, 피그먼트 옐로우 185를 함유하고, Green 컬러 필터층에 있어서의 안료 농도가 60% 이하인 표시 장치.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기 발광 소자와, Red, Green, Blue의 컬러 필터층을 갖는 표시 장치로서:

상기 컬러 필터층은 적어도 안료, 안료 유도체 및 분산제를 함유하고, Green 컬러 필터층을 구성하는 착색 패턴에 함유되는 안료는 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 1종 이상과, 피그먼트 옐로우 185를 함유하고, 상기 Green 컬러 필터층에 있어서의 안료 농도는 60% 이하인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 430nm~480nm의 범위로 발광 강도가 최대가 되는 피크 파장(λ_1)을 갖는 발광 소자 또는 430nm~480nm의 범위로 제 1 발광 강도의 피크 파장(λ_1')을 갖고, 500nm~550nm의 범위로 제 2 발광 강도의 피크 파장(λ_2)을 갖고, 600nm~650nm의 범위로 제 3 발광 강도의 피크 파장(λ_3)을 갖는 발광 소자인 분광 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 피그먼트 옐로우 185의 1차 입자 직경의 평균 입경은 10nm~40nm인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌 및 상기 피그먼트 그린 7 중 1종 이상의 1차 입자계의 평균 입경은 10nm~40nm인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

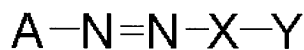
청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌, 피그먼트 그린 7 및 피그먼트 옐로우 185의 총량은 상기 Green 컬러 필터층 중의 안료의 총량에 대하여 30질량부 이상인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

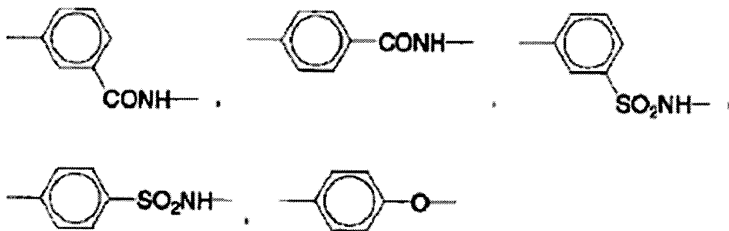
청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 안료 유도체로서 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

일반식 (1)



{일반식(1) 중 A는 X-Y와 함께 아조 색소를 형성할 수 있는 성분을 나타낸다. X는 단결합 또는 하기 구조식으로 나타내어지는 2가의 연결기로부터 선택되는 기를 나타낸다. Y는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 기를 나타낸다.}



일반식 (2)

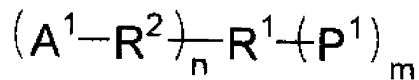


{일반식(2) 중 Z는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타낸다. -NR²는 탄소수 1~4의 디알킬아미노기 또는 질소 원자를 함유하는 5원 포화 헤테로환기 또는 6원 포화 헤테로환기를 나타낸다. a는 1또는 2를 나타낸다.}

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 분산제는 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

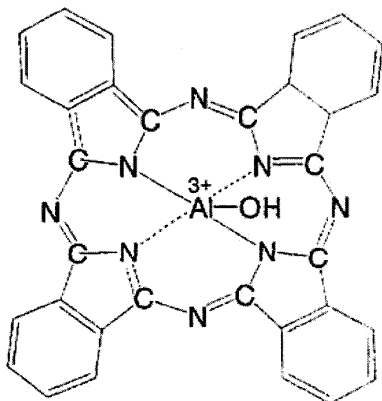
일반식 (3)



{일반식(3) 중 R¹은 (m+n)개의 유기 연결기를 나타내고, R²는 단결합 또는 2개의 유기 연결기를 나타낸다. A¹은 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 1종 이상 함유하는 1개의 유기기를 나타낸다. n개의 A¹, R²는 각각 독립적으로 동일해도 달라도 좋다. m은 1~8, n은 2~9를 나타내고, m+n은 3~10을 만족시킨다. P¹은 고분자 골격을 나타낸다. m개의 P¹은 동일해도 달라도 좋다.}

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌은 하기 구조식(II)로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 표시 장치.



구조식 (II)

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 Green 컬러 필터층에 있어서의 상기 알루미늄프탈로시아닌 안료 및 상기 피그먼트 그린 7의 총 함유량은 상기 피그먼트 옐로우 185 100질량부에 대하여 5~200질량부인 것을 특징으로 하는 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 EL 발광 소자와 컬러 필터층을 구비하는 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL(Electro-luminescence) 소자는 유기 LED(Light-emitting Diode) 소자라고도 불리며, 양극과 음극에서 발광 재료를 함유하는 유기층을 협지하는 구성을 구비하고, 양 전극 간에 통전함으로써 발광한다. 구체적으로는 대향하는 전극으로부터 주입된 홀 및 전자가 발광층 내에서 결합되고, 그 에너지에 의해 발광층 중의 발광 재료를 여기시켜 발광 재료에 따른 색의 발광을 행한다. 이러한 유기 EL 소자를 갖는 유기 EL 표시 장치는 자기 발광 표시 장치이기 때문에 시야각이 넓고, 응답 속도가 빠르다. 또한, 백라이트가 불필요하기 때문에 박형 경량화가 가능하다. 이들 이유로부터 최근 유기 EL 표시 장치는 액정 표시 장치를 대신하는 표시 장치로서 주목받고 있고, 예를 들면 휴대전화, 차량 탑재, PDA(Personal Digital Assistant) 등의 넓은 분야에서 사용되기 시작하고 있다. 증소형 표시 장치가 주류이지만 대형 텔레비전에의 응용을 위해서도 연구 개발이 계속되고 있다(예를 들면, Michael Long, "Cost Competitive Vacuum Deposition Technology for Small Molecule OLED Manufacturing" SID 08 DIGEST, p.508, 2008 참조).

[0003] 최근, 유기 EL 디스플레이는 색순도를 향상시키거나 선명한 색을 내기 위해서 발광층으로부터 발광된 광을 컬러 필터를 통해 표시하는 방법도 검토되고 있다.

[0004] 유기 EL 디스플레이를 풀 컬러 타입인 것으로 하는 방법으로서 예를 들면, 「월간 디스플레이」, 2000년 9월호, 33-37페이지에 기재되어 있는 바와 같이, 색의 3원색{청색(B), 녹색(G), 적색(R)}에 대응하는 광을 각각 발광시키는 유기 EL 소자를 기판 상에 배치하는 3색 발광법, 백색 발광용 유기 EL 소자에 의한 백색 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 나누는 백색법, 청색 발광용 유기 EL 소자에 의한 청색 발광을 형광 색소층을 통해 적색(R) 및 녹색(G)으로 변환시키는 색 변환법 등이 알려져 있다.

[0005] NTSC비를 크게 하기 위해서는 각각의 필터 세그먼트의 색순도를 높게 할 필요가 있지만 색순도를 높게 하면 백라이트의 광의 이용 효율(명도 Y값으로 나타냄.)이 낮아지기 때문에 소비 전력이 높아지는 문제점이 있었다.

[0006] 상기와 같은 요구에 대해서는 1차 입경을 미세화한 안료를 사용하는 것이 유효하다. 안료의 1차 입경을 미세화하는 방법으로서 예를 들면, 안료를 실온에서 고체이고 또한 수불용성의 합성 수지, 식염 등의 수용성 무기염 및 상기 합성 수지를 적어도 일부 용해하는 수용성 유기 용제와 함께, 니더 등에 의해 기계적으로 혼련한 후(이하, 안료, 수용성 무기염 및 수용성 유기 용제를 함유하는 혼합물을 혼련하는 것을 솔트 밀링이라고 부름), 수세에 의해 수용성 무기염과 수용성 유기 용제를 제거하는 방법이 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 2004-258586호 공보, 일본 특허 공개 2004-265752호 공보 참조.). 이 방법에서는 안료의 1차 입자의 분쇄와 결정 성장이 병행하여 일어나기 때문에 최종적으로 입도 분포가 좁고, 평균 입경이 작은 비교적 표면적이 작은 안료가 얻어지고, 컬러 필터와 같이 미세한 입경의 안료를 고농도로 분산시킬 필요가 있는 용도에 적합한 방법이다.

[0007] 그러나, 이렇게 하여 만들어진 안료는 솔트 밀링에 의한 결정 성장이 강한 경우에는 안료의 1차 입자가 오히려 커지거나 탈염 후의 건조 과정에서 심한 응집을 야기하기 때문에 요구하는 미립자를 형성하는 것은 곤란했다. 이러한 안료를 사용하면 표시 장치에 있어서 차광성이 강하고, 투과율이 낮은 표시 장치로서 광의 이용 효율(명도 Y값으로 나타냄)이 저하되는 문제가 발생하기 쉽다.

[0008] 이렇게 풀 컬러 디스플레이에 있어서는 종래, 표시 장치의 색재현성의 향상과 휘도의 향상은 서로 트레이드 오프 관계에 있고, 이들 표시 장치에 있어서의 주요 성능인 2개의 성능의 양립에 대해서 오랫동안 개선이 요구되고 있었다.

[0009] 유기 EL 소자를 컬러 필터와 조합하는 기술을 사용하면 고색재현성과 고휘도를 양립하는 것이 가능하게 된다. 그러나, 이러한 광원을 사용한 유기 EL 표시 장치에는 경사 방향으로부터 관찰한 화상이 법선 방향으로부터 관찰한 화상과 비교하여 현저하게 어둡다는 문제가 있다. 또한, 화상을 법선 방향으로부터 관찰하고, 이어서, 경사 방향으로부터 관찰하면 색상이 변화되는 것도 지적되고 있어 개선이 요구되고 있다. 이 관찰 방향 의존성의 개선에 대해서는 디바이스의 구조면으로부터의 개선 제안이 되어 있고(일본 특허 공개 2007-27042호 공보 참조), 그 효과가 나타나어져 있지만 이들 방법은 모두 장치의 복잡화를 초래하고, 결과적으로 고비용화에 연결되는 것이며, 더욱 간편한 방법에 의한 개선이 요구되고 있었다.

[0010] 한편, 컬러 필터 방식의 유기 EL 표시 장치에는 액정 디스플레이용으로 개발된 컬러 필터 재료를 응용하는 것이 가능하다. 청색(B), 녹색(G), 적색(R)의 3원색의 화소 중에서 녹색(G)의 화소에 사용하는 안료로서는 C.I. 피그먼트 그린 36이 다용되고 있다. 이 안료는 미세화에 의해 투과율을 향상시켜 고휘도를 얻는 점에서 유리하다고 생각되고 있었지만, 유기 EL 표시 장치에 있어서의 고색재현성과 고휘도의 양립에 대해서는 충분한 레벨은 아닌 것을 알 수 있었다. 이 때문에 유기 EL 표시 장치의 고색재현성과 고휘도를 양립하는 컬러 필터의 출현이 요구되고 있었다.

발명의 내용

[0011] 그래서, 본 발명은 상기 종래 기술에 있어서의 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다.

[0012] 즉, 본 발명의 목적은 유기 EL 발광 소자와 컬러 필터를 구비해서 이루어지는 높은 투과율을 갖고, 색재현성이 양호한 표시 장치를 제공하는 것에 있다.

[0013] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 특정의 발광 소자를 구비하는 표시 장치에 있어서, 특정의 안료를 선택하는 것, 또한 바람직한 형태에 있어서는 안료의 솔트 밀링을 행할 때, 특정의 안료 유도체를 첨가함으로써 미세한 처리 안료를 얻을 수 있고, 이것을 특정의 분산체에 의해 분산시킴으로써 그 효과가 현저한 것을 발견하여 본 발명을 완성했다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다.

[0015] <1> 유기 발광 소자와, Red, Green, Blue의 컬러 필터층을 갖는 표시 장치로서, 상기 컬러 필터층은 적어도 안료, 안료 유도체 및 분산체를 함유하고, Green 컬러 필터층을 구성하는 착색 패턴에 함유되는 안료는 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종과, 피그먼트 옐로우 185를 함유하고, Green 컬러 필터층에 있어서의 안료 농도는 60% 이하인 표시 장치.

[0016] <2> <1>에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 430nm~480nm의 범위로 발광 강도가 최대가 되는 피크 파장(λ_1)을 갖는 발광 소자 또는 430nm~480nm의 범위로 제 1 발광 강도의 피크 파장(λ_1')을 갖고, 500nm~550nm의 범위로 제 2 발광 강도의 피크 파장(λ_2)을 갖고, 600nm~650nm의 범위로 제 3 발광 강도의 피크 파장(λ_3)을 갖는 발광 소자인 분광 특성을 갖는 표시 장치.

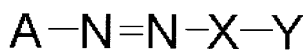
[0017] <3> <1> 또는 <2>에 있어서, 피그먼트 옐로우 185의 1차 입자 직경의 평균 입경은 10nm~40nm인 표시 장치.

[0018] <4> <3>에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종의 1차 입자계의 평균 입경은 10nm~40nm인 표시 장치.

[0019] <5> <1> 내지 <4> 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌, 피그먼트 그린 7 및 피그먼트 옐로우 185의 총량은 상기 Green 컬러필터층 중의 안료의 총량에 대하여 30질량부 이상인 표시 장치.

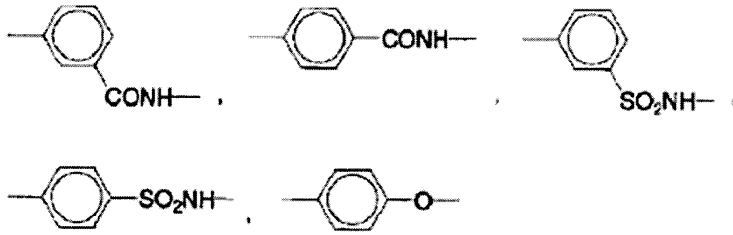
[0020] <6> <1> 내지 <5> 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안료 유도체로서 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유하는 표시 장치.

일반식 (1)



[0021]

[0022] {일반식(1) 중 A는 X-Y와 함께 아조 색소를 형성할 수 있는 성분을 나타낸다. X는 단결합 또는 하기 구조식으로 나타내어지는 2가의 연결기로부터 선택되는 기를 나타낸다. Y는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 기를 나타낸다.}



[0023]

일반식 (2)

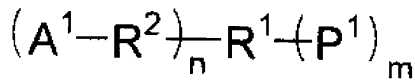


[0024]

[0025] {일반식(2) 중 Z는 탄소수 1-5의 알킬렌기를 나타낸다. -NR²는 탄소수 1-4의 디알킬아미노기 또는 질소 원자를 함유하는 5원 포화 헤테로환기 또는 6원 포화 헤테로환기를 나타낸다. a는 1 또는 2를 나타낸다.}

[0026] <7> <1> 내지 <6> 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산제는 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물인 표시 장치.

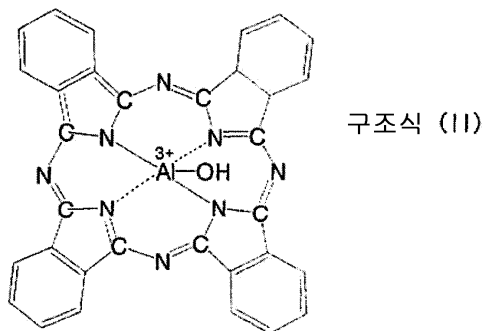
일반식 (3)



[0027]

[0028] {일반식(3) 중 R¹은 (m+n)개의 유기 연결기를 나타내고, R²는 단결합 또는 2개의 유기 연결기를 나타낸다. A¹은 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 함유하는 1개의 유기기를 나타낸다. n개의 A¹, R²는 각각 독립적으로 동일해도 달라도 좋다. m은 1-8, n은 2-9를 나타내고, m+n은 3-10을 만족시킨다. P¹은 고분자 골격을 나타낸다. m개의 P¹은 동일해도 달라도 좋다.}

[0029] <8> <1> 내지 <7> 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미늄프탈로시아닌은 하기 구조식(II)로 나타내어지는 화합물인 표시 장치.



[0030]

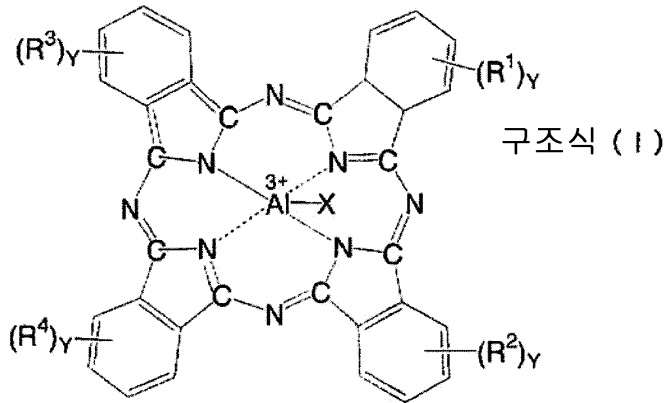
[0031] <9> <1> 내지 <8> 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Green 컬러 필터층에 있어서의 알루미늄프탈로시아닌 안료 및 피그먼트 그린 7의 총 함유량은 피그먼트 옐로우 185 100질량부에 대하여 5-200질량부인 표시 장치.

- [0032] 본 발명의 표시 장치는 Green의 컬러 필터층의 착색 패턴에 피그먼트 옐로우 185 안료와 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종을 조합하여 사용하는 것을 특징으로 한다. 또한, 바람직한 형태에서는 이들 안료 중 피그먼트 옐로우 185 안료를 특정의 안료 유도체의 존재하에서 수용성 무기염 및 수용성 유기 용제의 존재하에서 기계적으로 혼련한 후, 얻어진 혼합물로부터 상기 수용성 무기염 및 상기 수용성 유기 용제를 제거해서 이루어지는 1차 입자 직경의 평균 입경이 10nm~40nm인 안료를 사용함으로써 특히 우수한 효과를 발휘한다.
- [0033] 상술한 바와 같은 본 발명에 사용할 수 있는 바람직한 안료는 종래의 솔트 밀링법에 의해 미세화된 안료와 비교하여 동일한 입경이어도 표면의 활성이 유지되어 있어 그 표면에 안료 유도체가 흡착되기 쉬어지고, 미세한 입자를 형성하기 쉽다.
- [0034] 이 작용 기구는 불분명하지만 이하와 같이 추측된다.
- [0035] 큰 입자 직경의 피그먼트 옐로우 185 안료를 고온에서 분쇄하여 미립자화하면 안료의 표면에서는 화학 결합이 해열(解裂)되거나 또는 결정 구조가 변화된다는 등의 화학적 변화가 일어나고, 본래 안료를 구성하는 색소 분자가 갖는 수소 결합 등의 강한 상호 작용이 남는 고풍성의 표면을 유지하는 것이 어렵게 되는 것으로 추측된다. 이에 대하여 본원의 바람직한 형태와 같이 특정의 안료 유도체를 사용하여 수용성 무기염과 수용성 용매의 존재하에서 기계적으로 혼련함으로써 미세화된 안료의 표면에 있어서 상기와 같은 화학적 변화가 일어나기 전에 안료 유도체가 흡착되어 결정 성장을 방지할 수 있다고 추측된다. 이 때문에 본 발명에 있어서는 피그먼트 옐로우 185 안료의 1차 입자 직경의 평균 입경을 10nm~40nm와 같은 미세한 것으로 할 수 있기 때문에 이러한 안료를 분산해서 이루어지는 착색 패턴을 갖는 Green 컬러 필터는 우수한 투과율과 색재현성을 양립하는 것으로 생각된다.
- [0036] (발명의 효과)
- [0037] 본 발명에 의하면 유기 EL 발광 소자와 컬러 필터를 구비해서 이루어지는 높은 투과율을 갖고, 색재현성이 양호한 표시 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명의 표시 장치에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0039] 본 발명의 표시 장치는 유기 발광 소자와, Red, Green, Blue의 컬러 필터층을 갖는 표시 장치로서, 상기 컬러 필터층이 적어도 안료, 안료 유도체 및 분산제를 함유하고, Green 컬러 필터층을 구성하는 착색 패턴에 함유되는 안료가 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종과, 피그먼트 옐로우 185로 이루어지고, Green 컬러 필터층에 있어서의 안료 농도가 60% 이하인 것을 특징으로 한다. 여기에서, 「컬러 필터층에 있어서의 안료 농도」란, 「컬러 필터층의 중량에 대한 안료의 중량의 비율」을 의미한다. 이하, 표시 장치의 구성에 대해서 순차적으로 설명한다.
- [0040] << Green 컬러 필터층 >>
- [0041] 우선, 본 발명의 표시 장치의 특징적인 구성 요건인 Green 컬러 필터층에 대해서 설명한다.
- [0042] Green 컬러 필터층은 적어도 안료, 안료 유도체 및 분산제를 함유하고, 여기에서, 안료는 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종과, 피그먼트 옐로우 185로 이루어지고, 녹색 착색 패턴을 구성하는 경화막에 있어서의 안료 농도는 60% 이하이다.
- [0043] [안료]
- [0044] 본 발명에 있어서의 Green 컬러 필터층에는 안료로서 알루미늄프탈로시아닌 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종인 녹색 안료와, 피그먼트 옐로우 185인 황색 안료를 조합하여 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명에서는 녹색 화소의 착색제로서 알루미늄프탈로시아닌 안료 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종인 녹색 안료와, 피그먼트 옐로우 185(황색 안료)를 병용 함으로써 안료의 총량을 저감하여 60질량% 이하로 한 경우라도 높은 색도, 색 농도가 얻어지고, 광 투과성도 우수하게 된다.

[0046] 알루미늄프탈로시아닌 안료로서는 하기 구조식(I)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

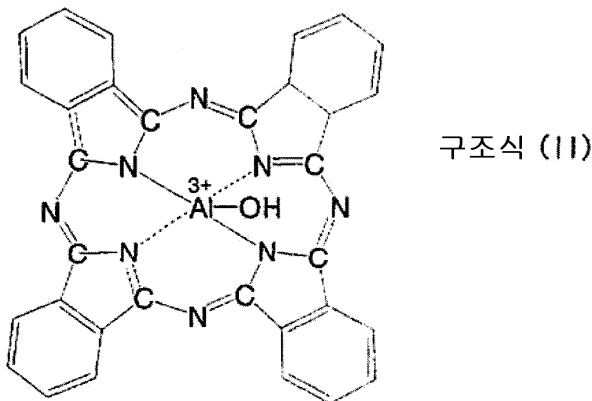


[0047]

[0048] 구조식(I) 중 X는 OH, Cl 또는 Br을 나타낸다. R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, 서로 동일해도 달라도 좋다. Y는 0~4의 정수를 나타낸다.

[0049] 상기 알루미늄프탈로시아닌 안료로서는 구조식(I)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 또한, 이 화합물의 2분자가 결합된 2량체이어도 좋다.

[0050] 상기 구조식(I)로 나타내어지는 알루미늄프탈로시아닌 안료 중에서도 하기 구조식(II)로 나타내어지는 화합물이 특히 바람직하다. 또한, 이 화합물의 2분자가 OH기의 산소 원자를 통해 결합된 2량체도 바람직하다.



[0051]

[0052] 본 발명에서는 녹색 안료로서 상기 알루미늄프탈로시아닌 안료 및 C.I.피그먼트 그린 7로부터 선택되는 1종 이상을 사용하지만 종래 공지의 녹색 안료를 더 병용해도 좋고, 이 경우의 녹색 안료는 무기 또는 유기 안료 중 어느 것이나 좋고, 예를 들면 C.I.피그먼트 그린 36, 37 등의 할로겐화 프탈로시아닌계 안료 등을 들 수 있다. 이들은 1종 뿐만 아니라 2종 이상을 병용해도 좋다. 단, 이들 안료의 사용량으로서는 알루미늄프탈로시아닌 안료와 C.I.피그먼트 그린 7의 총 사용량의 50질량% 이하에서 사용 가능하다.

[0053] 또한, 황색 안료로서 C.I.피그먼트 옐로우 185를 사용하지만 종래 공지의 황색 안료를 더 병용해도 좋고, 이 경우의 황색 안료는 무기 또는 유기 안료 중 어느 것이나 좋고, 예를 들면 C.I.피그먼트 옐로우 138, 139, 150 등의 안료 등을 들 수 있다. 이들은 1종 뿐만 아니라 2종 이상을 병용해도 좋다. 단, 이들 안료의 사용량으로서는 C.I.피그먼트 옐로우 185의 사용량의 50질량% 이하에서 사용할 수 있다.

[0054] 본 발명의 녹색 화소에 사용하는 알루미늄프탈로시아닌 안료 및 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종인 녹색 안료와, 피그먼트 옐로우 185인 황색 안료의 비율은 녹색 안료 100질량부에 대하여 황색 안료 5~200질량부의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~170질량부의 범위이다. 이 범위이면 색재현성과 투과율이 양호하게 되어 바람직하다.

[0055] 상기 알루미늄프탈로시아닌 안료, C.I.피그먼트 그린 7 및 C.I.피그먼트 옐로우 185의 1차 평균 입자 직경은 색 불균일이나 콘트라스트의 관점으로부터 각각 10nm~100nm인 것이 바람직하고, 10nm~70nm인 것이 보다 바람직하고, 10nm~50nm인 것이 더욱 바람직하고, 10nm~40nm가 가장 바람직하다. 상기 입경 범위로 함으로써 명

도가 양호한 착색 감광성 조성물을 제공할 수 있다. 입경이 10nm~40nm라는 미세 안료를 안료끼리의 응집이 없고, 양호한 분산성을 유지하기 위해서 본 발명에 있어서의 Green 컬러 필터층의 형성에는 이하에 상세하게 설명하는 바와 같은 안료 유도체 및 특정의 분산제를 병용하는 것이 바람직하다.

- [0056] 또한, 여기에서 평균 1차 입자 직경은 SEM 또는 TEM에 의해 관찰하고, 입자가 응집되어 있지 않은 부분에서 입자 사이즈를 100개 계측하여 평균값을 산출함으로써 구한다.
- [0057] 본 발명의 컬러 필터층을 형성하기 위한 착색 감광성 조성물에 함유되는 안료로서는 상기 안료 이외에 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 종래 공지의 여러가지의 안료(기타 안료)를 혼합해서 사용할 수 있다. 여러가지의 안료를 혼합하여 사용하는 경우에는 안료 전체량 100질량부에 대한 상기 알루미늄프탈로시아닌, C.I. 피그먼트 그린 7 중 적어도 1종과, C.I. 피그먼트 옐로우 185의 총 함유량은 색 농도의 이유로부터 30질량부 이상이며, 50질량부 이상인 것이 바람직하고, 99질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 있어서는 상기 안료 및 기타 안료는 미리 여러가지의 수지에 의해 처리해 두는 것이 바람직하다. 즉, 안료는 일반적으로 합성 후, 여러가지의 방법에 의해 건조가 행해지고, 통상은 수매체로부터 건조시켜 분말체로서 공급되지만 물이 건조되기 위해서는 큰 증발 잠열을 필요로 하고, 건조 분말로 하기 위해서는 큰 열 에너지를 부여한다. 그 때문에 안료는 1차 입자가 집합된 응집체(2차 입자)를 형성하고 있는 것이 보통이며, 이러한 응집체를 형성하고 있는 안료를 미립자에 분산시키는 것은 용이하지 않기 때문에 미리 수지에 의해 처리해 두는 것이 분산이 용이하게 되어 바람직하다. 여기에서의 수지로서는 후술의 알칼리 가용성 수지를 예시할 수 있다.
- [0059] 상기 분산 처리의 방법으로서 플러싱 처리나 니더, 압출기, 볼밀, 2개 또는 3개 롤밀 등에 의한 혼련 방법이 있다. 이 중, 플러싱 처리나 2개 또는 3개 롤밀에 의한 혼련법이 미립자화에 바람직하다.
- [0060] 상기 플러싱 처리는 통상 안료의 수분산액과 물과 혼합되지 않는 용매에 용해한 수지 용액을 혼합하고, 수매체 중으로부터 유기 매체 중에 안료를 추출하고, 안료를 수지에 의해 처리하는 방법이다. 이 방법에 의하면 안료의 건조를 거치는 경우가 없으므로 안료의 응집을 방지할 수 있어 분산이 용이하게 된다. 또한, 상기 2개 또는 3개 롤밀에 의한 혼련에서는 안료와 수지 또는 수지의 용액을 혼합한 후, 높은 세어(전단력)를 가하면서 안료와 수지를 혼련함으로써 안료 표면에 수지를 코팅함으로써 안료를 처리하는 방법이다. 이 과정에서 응집되어 있던 안료 입자는 보다 저차의 응집체로부터 1차 입자로까지 분산된다.
- [0061] 본 발명에 있어서는 미리 아크릴수지, 염화비닐-초산비닐 수지, 말레인산 수지, 에틸셀룰로오스 수지, 니트로셀룰로오스 수지 등에 의해 처리한 가공 안료로서 사용할 수도 있다. 이 가공 안료의 형태로서는 수지와 안료가 균일하게 분산되어 있는 분말, 페이스트상, 펠릿상이 바람직하다. 또한, 수지가 겹쳐진 불균일한 덩어리상인 것은 바람직하지 않다.
- [0062] << Red, Blue 컬러 필터층 >>
- [0063] 본 발명의 녹색 화소 이외의 적색 화소 및 청색 화소에 사용하는 안료로서는 고투과율, 고색재현성을 고려하여 임의로 선택할 수 있다.
- [0064] 적색 화소에 사용하는 안료는 적색 안료 단독, 적색 안료와 황색 안료의 조합, 적색 안료 2종 이상의 조합 등을 임의로 선택할 수 있다. 3종 이상의 병용도 가능하다.
- [0065] 적색 안료로서는 예를 들면, C.I.Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 52:1, 52:2, 53:1, 57:1, 60:1, 63:1, 66, 67, 81:1, 81:2, 81:3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279 등이다.
- [0066] 또한, 황색 안료로서는 C.I.Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214
- [0067] C.I.Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64,

71, 73 등이다.

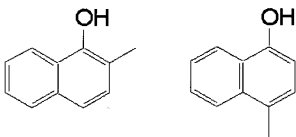
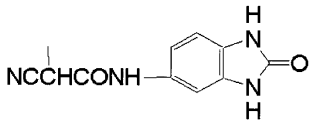
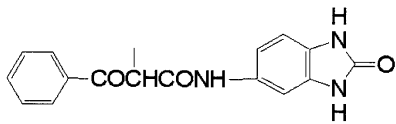
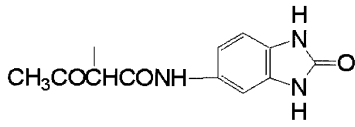
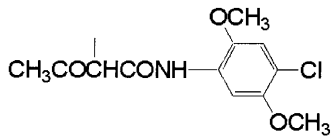
- [0068] 청색 화소에 사용하는 안료는 청색 안료 단독, 청색 안료와 보라색 안료의 조합, 청색 안료 2종 이상의 조합 등을 임의로 선택할 수 있다. 3종 이상의 병용도 가능하다.
- [0069] 청색 안료로서는 예를 들면, C.I.Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 79의 C1 치환기를 OH로 변경한 것, 80 등이다.
- [0070] 보라색 안료로서는 예를 들면, C.I.Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42 등이다.
- [0071] 상기 이외에 서브프탈로시아닌계 안료도 사용할 수 있다.
- [0072] <안료의 미세화 처리>
- [0073] 본 발명에 있어서는 각 컬러 필터층의 형성에 있어서 필요에 따라 미세하고, 또한 정립화(整粒化)된 안료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 유기 안료의 미세화에는 유기 안료를 수용성 유기 용제 및 수용성 무기 염류와 함께 고점도의 액상 조성물로서 마쇄하는 공정을 포함하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명에 있어서는 유기 안료의 미세화에는 이하의 방법을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0076] 즉, 우선, 유기 안료, 수용성 유기 용제 및 수용성 무기 염류의 혼합물(액상 조성물)에 대하여 2개 롤, 3개 롤, 볼밀, 트로멜, 디스퍼, 니더, 코니더, 호모지나이저, 블렌더, 단축 또는 2축의 압출기 등의 혼련기를 이용하여 강한 전단력을 부여함으로써 혼합물 중의 유기 안료를 마쇄한 후, 이 혼합물을 수중에 투입하고, 교반기 등에 의해 슬러리상으로 한다. 이어서, 이 슬러리를 여과, 수세하고, 수용성 유기 용제 및 수용성 무기염을 제거한 후, 건조시킴으로써 미세화된 상기 안료를 얻는 방법이다.
- [0077] 상기 미세화 방법에 사용되는 수용성 유기 용제로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 예시할 수 있다.
- [0078] 또한, 소량 사용함으로써 안료에 흡착하여 폐수 중에 유실시키지 않으면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 아닐린, 피리딘, 퀴놀린, 테트라히드로푸란, 디옥산, 초산에틸, 초산이소프로필, 초산부틸, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 할로겐화 탄화수소, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 등을 사용해도 좋다. 또한, 필요에 따라 2종류 이상의 용제를 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0079] 이들 수용성 유기 용제의 사용량은 상기 유기 안료에 대하여 50질량%~300질량%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 100질량%~200질량%의 범위이다.
- [0080] 또한, 본 발명에 있어서 수용성 무기염으로서 염화나트륨, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화바륨, 황산나트륨 등이 사용된다.
- [0081] 수용성 무기염의 사용량은 안료의 1배 질량~50배 질량이 바람직하고, 많은 편이 마쇄 효과는 있지만 생산성의 점에서 보다 바람직한 양은 1배 질량~10배 질량이다.
- [0082] 또한, 수용성 무기염의 용해를 방지하기 위해서 마쇄되는 액상 조성물 중의 수분이 1질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명에 있어서 안료, 수용성 유기 용제 및 수용성 무기염을 함유하는 액상 조성물을 마쇄할 때에는 상술한 혼련기 등의 습식 분쇄 장치를 사용하면 좋다. 이 습식 분쇄 장치의 운전 조건에 대해서는 특별히 제한은 없지만 분쇄 미디어(수용성 무기염)에 의한 마쇄를 효과적으로 진행시키기 위해서 장치가 니더인 경우의 운전 조건은 장치 내의 블레이드의 회전수는 10rpm~200rpm이 바람직하고, 또한 2축의 회전비가 상대적으로 큰 편이 마쇄 효과가 커 바람직하다. 또한, 운전 시간은 건식 분쇄 시간과 아울러 1시간~8시간이 바람직하고, 장치의 내부 온도는 50℃~150℃가 바람직하다. 또한, 분쇄 미디어인 수용성 무기염은 입경이 5 μ m~50 μ m이며, 입자 직경의 분포가 샤프하고, 또한 구형이 바람직하다.
- [0084] 상기와 같은 마쇄 후의 혼합물을 80℃의 온수와 혼합함으로써 수용성 유기 용제와 수용성 무기 염류를 용해시키고, 그 후에 여과, 수세하고, 오븐에서 건조시켜 미세한 유기 안료를 얻을 수 있다.

- [0085] <안료 분산 조성물>
- [0086] 이렇게 하여 얻어진 안료를 이용하여 컬러 필터층을 형성하기 위해서는 이러한 안료를 함유하는 착색 감광성 조성물을 조정하고, 노광에 의해 경화하고, 현상에 의해 미노광부를 제거하면 좋다.
- [0087] 컬러 필터층에 안료를 균일하게 존재시키기 위해서 착색 감광성 조성물의 조제 전에 통상, 안료의 분산성을 향상시키기 위해서 안료 분산 조성물(안료 분산액이라고도 함)을 조정하고, 그 형태로 안료를 착색 감광성 조성물에 배합하는 것이 바람직하다.
- [0088] 안료의 안료 분산 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 상기 조성물의 전체 고형분(질량)에 대하여 10~80질량%가 바람직하고, 20~70질량%가 보다 바람직하다. 안료의 함유량이 상기 범위 내이면 색 농도가 충분하여 우수한 색 특성을 확보하는데에 유효하다.
- [0089] 이러한 안료 분산 조성물을 조정하기 위해서는 안료에 안료 분산제(간단히, 분산제라고 칭하는 경우가 있음)와 안료 유도체를 적절한 용매 중에 배합하면 좋다. 본 발명에 있어서 안료 분산 조성물의 조제에는 안료 유도체로서 이하에 상세하게 설명하는 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을, 분산제로서 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0090] [안료 유도체]
- [0091] 본 발명의 컬러 필터층 조정에 유용한 안료 분산제는 안료 유도체로서 하기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 함유해도 좋고, 필요에 따라 적당하게 선택한 기타 성분을 함유해도 좋다.
- [0092] {일반식(1)로 나타내어지는 화합물}

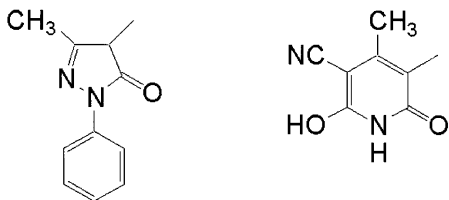
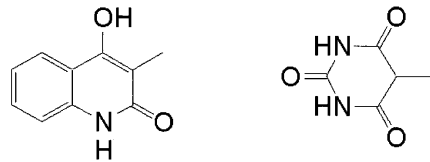
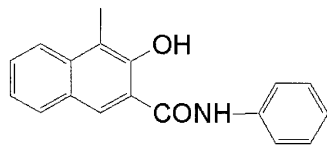
일반식 (1)



- [0093]
- [0094] 일반식(1) 중 A는 X-Y와 함께 아조 색소를 형성할 수 있는 성분을 나타낸다. 상기 A는 디아조늄 화합물과 커플링하여 아조 색소를 형성할 수 있는 잔기이면 임의로 선택할 수 있다. 이하에 상기 A의 구체예를 나타내지만 본 발명은 이들 구체예에 조금도 한정되는 것은 아니다.



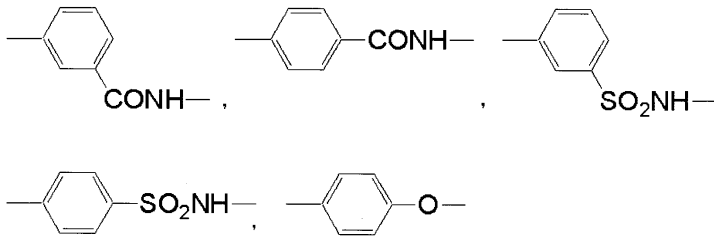
[0095]



[0096]

[0097]

상기 일반식(1) 중 X는 단결합(Y가 -N=N-에 직결되어 있는 것을 의미함.) 또는 하기 구조식으로 나타내어지는 2가의 연결기로부터 선택되는 기를 나타낸다.



[0098]

[0099]

상기 일반식(1) 중 Y는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 기를 나타낸다.

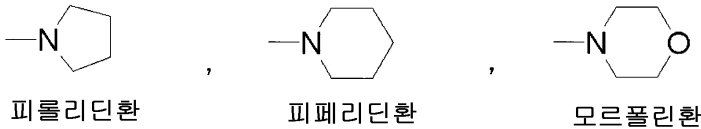
일반식 (2)



[0100]

[0101]

일반식(2) 중 Z는 탄소수 1~5의 알킬렌기를 나타낸다. Z는 $-(CH_2)_b-$ 로 나타내어지지만 상기 b는 1~5의 정수를 나타내고, 바람직하게는 2 또는 3을 나타낸다. 일반식(2) 중 $-NR^2$ 는 각 알킬의 탄소수가 1~4인 디알킬아미노기 또는 질소 원자를 함유하는 5원 포화 헤테로환기 또는 6원 포화 헤테로환기를 나타낸다. 상기 $-NR^2$ 는 저급 디알킬아미노기를 나타내는 경우, $-N(C_nH_{2n+1})_2$ 로 나타내어지고, n은 1~4의 정수를 나타내며, 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다. 한편, 상기 $-NR^2$ 는 질소 원자를 함유하는 5원 포화 헤테로환기 또는 6원 포화 헤테로환기를 나타내는 경우, 헤테로환기의 헤테로환은 하기 구조식으로 나타내어지는 헤테로환이 바람직하다.



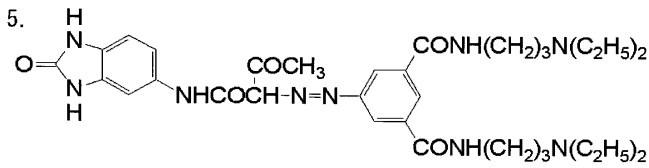
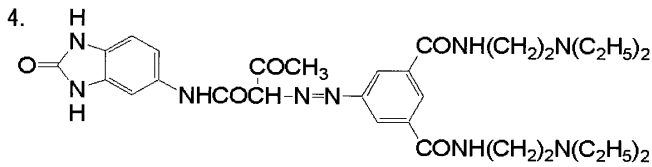
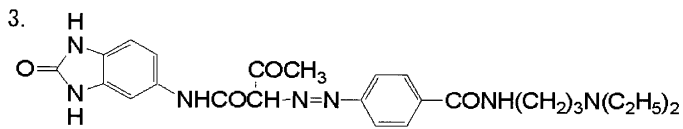
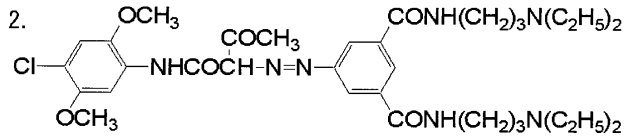
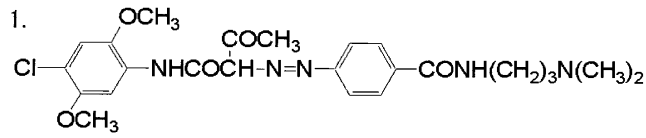
[0102]

[0103]

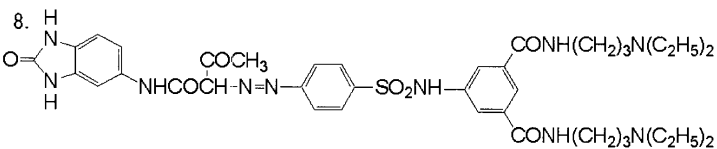
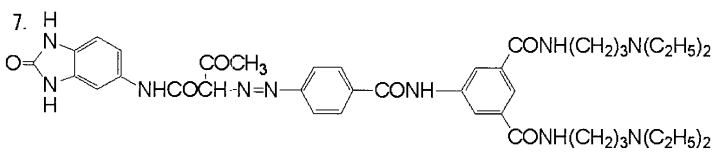
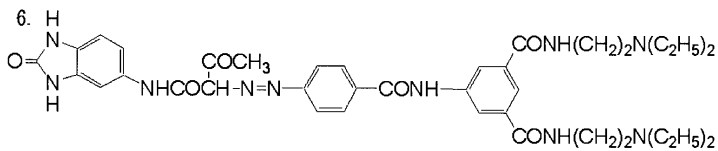
상기 일반식(2)에 있어서의 Z 및 $-NR^2$ 는 각각 독립적으로 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 좋다. 상기 일반식(2) 중 a는 1 또는 2를 나타내고, 바람직하게는 2를 나타낸다.

[0104]

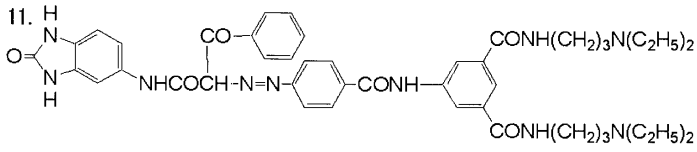
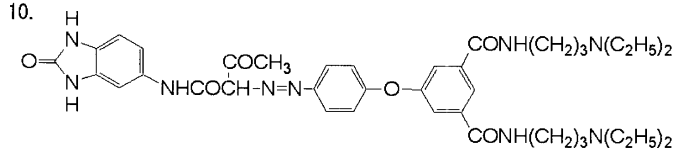
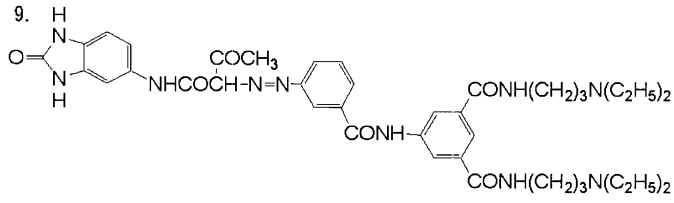
이하에 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 구체예 [예시 화합물 1~예시 화합물 22] 를 나타내지만 본 발명은 이들 구체예에 조금도 한정되는 것은 아니다.



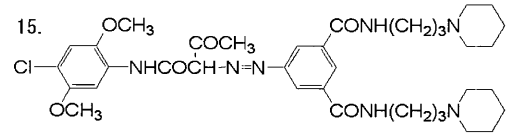
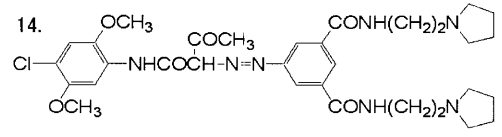
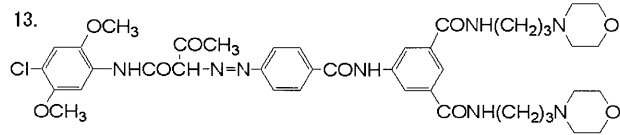
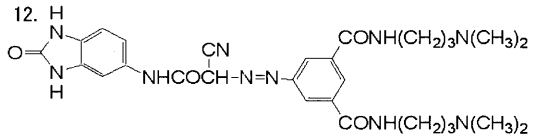
[0105]



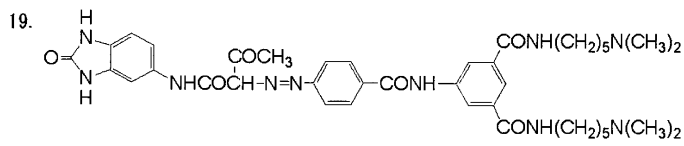
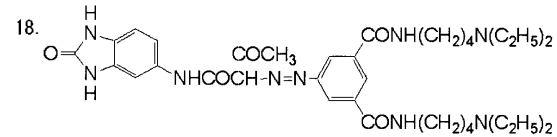
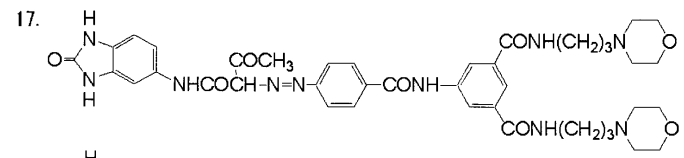
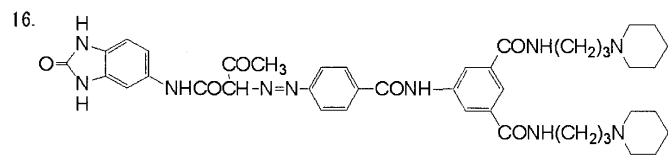
[0106]



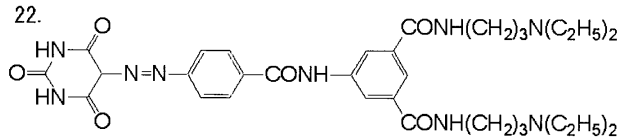
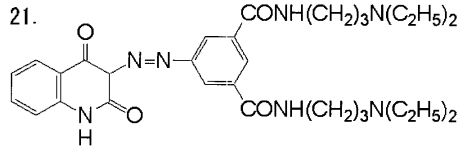
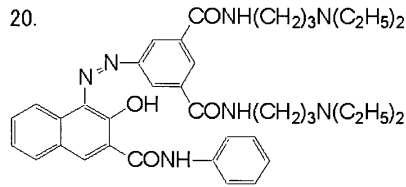
[0107]



[0108]



[0109]



[0110]

[0111] 이하에 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 합성예를 나타낸다.

[0112] [합성예 1]

[0113] -예시 화합물 5의 합성-

[0114] (1) 5-니트로이소프탈산디메틸 50부와 N,N-디에틸-1,3-프로판디아민 130부를 약하게 감압하면서 80~100℃에서 약 4시간 반응시켰다. 원료의 5-니트로이소프탈산디메틸 및 모노아미드 화합물의 소실을 확인한 후, 과잉의 N,N-디에틸-1,3-프로판디아민을 감압 제거하여 92부의 5-니트로이소프탈산 비스-3-디에틸아미노프로필아미드를 얻었다.

[0115] (2) 얻어진 5-니트로이소프탈산 비스-3-디에틸아미노프로필아미드 92부를 환원철 112부 및 염화암모늄 12부와 함께 이소프로판올 200부, 물 35부 중에서 환류, 환원하여 5-아미노-이소프탈산 비스-3-디에틸아미노프로필아미드 86부를 얻었다.

[0116] (3) 얻어진 5-아미노-이소프탈산 비스-3-디에틸아미노프로필아미드 18.3부를 메탄올 250부에 첨가하고, 빙냉하에서 염산 32부를 첨가했다. 혼합액을 -15℃까지 더 냉각시켰다. 이것에 NaNO₂ 3.4부의 수용액(물 35부)을 적하하여 디아조화했다(디아조액의 조제).

[0117] 별도로 5-아세토아세틸아미노-벤즈이마다졸론 9.3부, 메탄올 400부, 물 800부 및 Na₂CO₃ 19부로 이루어지는 커플링 성분 용액을 조제하고, 10℃ 이하로 냉각시켰다. 이것에 상기에서 얻어진 디아조액을 적하하여 디아조 커플링시켰다. K₂CO₃를 첨가하여 계를 염기성으로 하고, 석출된 황색 생성물을 여과 채취했다. 이것을 클로로포름과 아세토니트릴에 의해 재결정하여 상기에 나타낸 예시 화합물 5를 19부 얻었다. 얻어진 화합물의 최대 흡수 파장은 λ_{max} 380nm(CHCl₃ 중)였다.

[0118] [합성예 2]

[0119] -예시 화합물 7의 합성-

[0120] (1) 합성예 1의 (2)에서 얻은 5-니트로이소프탈산 비스-3-디에틸아미노프로필아미드 18.5부 및 트리에틸아민 5.1부를 DMF 60부에 녹이고, 수랭했다. 이것에 4-니트로벤조일클로라이드 9.3부의 아세톤 60부 용액을 첨가하여 아미드화했다. 반응 후, 물 800부를 첨가하여 결정을 여과 채취하고, 초산에틸에 의해 재결정하여 4-니트로벤조일-4-[3,5-비스(3-디에틸아미노프로필카르바모일)]페닐아미드 14부를 얻었다.

[0121] (2) 얻어진 화합물을 합성예 1의 (2)와 마찬가지로 환원하여 아닐린 유도체 13.2부를 얻었다.

[0122] (3) 얻어진 아닐린 유도체 13.2부를 메탄올 120부에 첨가하여 빙냉하에서 염산 18부를 첨가했다. 혼합액을 -15℃까지 더 냉각시켰다.

[0123] 이것에 NaNO₂ 1.8부의 수용액(물 20부)을 적하하여 디아조화했다(디아조액의 조제). 별도로 5-아세토아세틸아미

노벤즈이미다졸론 5.9부, 메탄올 260부, 물 530부 및 NaCO_3 10.8부로 이루어지는 커플링 성분 용액을 조제하고, 10°C 이하로 냉각시켰다. 이것에 상기에서 얻어진 디아조액을 10°C 를 초과하지 않도록 적하하고, 반응시켰다. K_2CO_3 를 첨가하여 계를 염기성으로 하고, 석출된 황색 생성물을 여과 채취하고, DMF와 아세토니트릴에 의해 재결정하여 상기에 나타낸 예시 화합물 7을 19부 얻었다. 얻어진 화합물의 최대 흡수 파장은 λ_{max} 391nm(CHCl_3 중)였다.

[0124] [합성예 3]

[0125] -예시 화합물 22의 합성-

[0126] (1) 합성예 2의 (3)과 마찬가지로 해서 아닐린 유도체 22.9부를 이용하여 메탄올 180부, 염산 31부, NaNO_2 3.1부 및 물 30부로 이루어지는 디아조액을 조제했다.

[0127] (2) 바르비투르산 5.6부, 메탄올 600부, 물 1100부 및 Na_2CO_3 19부로 이루어지는 커플링 성분액을 조제했다.

[0128] 이것에 (1)에서 얻어진 디아조액을 적하하고, 반응시켰다. 반응 후, K_2CO_3 를 첨가하여 계를 염기성으로 하고, 석출된 결정을 여과 채취하고, DMF와 아세토니트릴에 의해 재결정하여 상기에 나타낸 예시 화합물 22를 16.3부 얻었다. 얻어진 화합물의 최대 흡수 파장은 λ_{max} 378nm(CHCl_3 중)였다.

[0129] (분산)

[0130] 이어서, 본 발명의 안료 분산체에 의한 안료의 분산에 대하여 설명한다. 본 발명의 안료 분산체를 사용한 경우, 상기 안료 분산체가 안료 입자의 표면에 흡착된다. 이 때, 안료 입자의 표면에는 상기 안료 분산체에 있어서의 질소 원자가 흡착된다. 안료 입자는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물에 의해 덮인 상태가 된다. 각각의 안료 입자의 표면에 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물이 흡착되어 있으므로 안료 입자끼리는 서로 흡착되어 응집되는 경우가 없고, 미세화된 상태 그대로 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물에 의해 균일하게 분산되어 유동되기 쉬운 상태가 된다.

[0131] 통상의 안료 분산체를 착색 감광성 조성물에 사용한 경우에는 상기 착색 감광성 조성물에 함유되는 산성기를 갖는 바인더 폴리머에 있어서의 상기 산성기와, 상기 안료 분산체에 있어서의 질소 원자가 염을 형성하거나 강한 분자력에 의해 결합되는 경우가 많지만 본 발명의 안료 분산체의 경우에는 안료 모핵을 갖고 있다는 점에서 안료와의 친화성 쪽이 높기 때문에 이러한 거동을 억제하는 한편, 분산 후의 안정성을 향상시키고, 질소 원자에 의한 분산성 향상의 효과도 높일 수 있다. 또한, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물에 의하면 유기 안료를 분산시킬 때, 증점을 수반하는 경우가 없고, 유기 안료의 분산성이 양호하며, 특히 산성의 유기 안료에 대한 분산성이 양호하다.

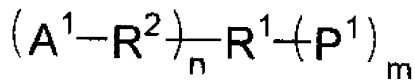
[0132] 본 발명에 있어서의 안료 분산체에 의한 분산이란, 2차 입자의 상태에서 일반적으로 존재하는 안료 입자를 풀어 1차 입자의 상태로 하고, 재응집을 방지하는 것을 의미한다. 본 발명의 안료 분산체는 안료에의 흡착 부위를 갖고, 상기 안료가 1차 입자의 형태로 분산된 후의 재응집을 방지하기 위해서 산성기를 갖는 바인더를 공존시킴으로써 입체 반발성을 부여할 수 있다. 본 발명의 안료 분산체에 의한 안료의 분산은 상기 안료 분산체와, 안료의 직접적인 혼합에 의해 효과적으로 달성되고, 안료 이외에 분산될 수 있는 입자가 가능한 한 존재하지 않는 상태에서 행하는 것이 바람직하다. 이러한 상태에서 안료의 분산을 행하면 본 발명의 안료 분산체가 상기 안료 입자의 주위에 순시에 흡착되고, 상기 안료 입자가 양호하게 분산되고, 양호하게 유동되며, 상기 안료 입자끼리의 응집이 효과적으로 억제된다. 한편, 안료 입자 이외에 분산될 수 있는 입자가 존재한 상태에서 안료의 분산을 행하면 본 발명의 안료 분산체가 목적으로 하는 안료 입자의 표면에 흡착되지 않고, 다른 입자 표면에 흡착되어 상기 안료 분산체의 안료 분산 효과가 손상되는 경우가 있다. 따라서, 예를 들면, 감광 재료 등을 제조하는 경우 등에 있어서 안료를 양호하게 분산시킨 상태에서 상기 감광 재료 등 중에 함유시키기 위해서는 상기 안료와 본 발명의 안료 분산체를 빠른 시기에 혼합하고, 분산 전 또는 분산 중에 산성기를 갖는 바인더 폴리머를 첨가하는 것이 바람직하고, 감광층용 도포액 등의 조제시 등의 느린 시기에 본 발명의 안료 분산체를 첨가·혼합하는 것은 바람직하지 않다.

[0133] 본 발명의 안료 분산체는 공지의 안료의 분산에 바람직하게 사용할 수 있고, 후술하는 본 발명의 안료 분산 조성물 및 착색 감광성 조성물에 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0134] <고분자 화합물>

[0135] 상기 분산제는 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물이어도 좋다. 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물은 폴리머의 말단에 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기를 복수 가지므로 고체 표면에 대한 흡착성이 우수하거나 미셀 형성 능력이 우수하거나 계면활성성을 갖고 있거나 여러가지 특징을 갖는다. 예를 들면, 안료 분산제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

일반식 (3)



[0136]

[0137] 상기 일반식(3) 중 A^1 은 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기를 나타낸다. n개의 A^1 은 동일해도 달라도 좋다.

[0138] 즉, 상기 A^1 은 유기 색소 구조, 복소환 구조와 같은 안료에 대한 흡착 능력을 갖는 구조나 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기와 같이 안료에 대한 흡착 능력을 갖는 관능기를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0139] 또한, 이하, 이 안료에 대한 흡착 능력을 갖는 부위(상기 구조 및 관능기)를 적당히 「흡착 부위」로 총칭하여 설명한다.

[0140] 상기 흡착 부위는 1개의 A^1 중에 적어도 1종 함유되어 있으면 좋고, 2종 이상을 함유하고 있어도 좋다.

[0141] 또한, 본 발명에 있어서 「흡착 부위를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기」는 상술한 흡착 부위와, 1~200개의 탄소 원자, 0개~20개의 질소 원자, 0개~100개의 산소 원자, 1개~400개의 수소 원자 및 0개~40개의 유황 원자로 성립되는 유기 연결기가 결합되어 이루어지는 1가의 유기기이다. 또한, 흡착 부위 자체가 1가의 유기기를 구성할 수 있는 경우에는 흡착 부위 그 자체가 A^1 로 나타내어지는 1가의 유기기이어도 좋다.

[0142] 우선, 상기 A^1 을 구성하는 흡착 부위에 대해서 이하에 설명한다.

[0143] 상기 「유기 색소 구조」로서는 예를 들면, 프탈로시아닌계, 불용성 아조계, 아조레이크계, 안트라퀴논계, 퀴나크리돈계, 디옥사진계, 디케토피롤로피롤계, 안트라피리딘계, 안단트론계, 인단트론계, 플라반트론계, 페리논계, 페릴렌계, 티오인디고계의 색소 구조를 바람직한 예로서 들 수 있고, 프탈로시아닌계, 아조레이크계, 안트라퀴논계, 디옥사진계, 디케토피롤로피롤계의 색소 구조가 보다 바람직하고, 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 디케토피롤로피롤계의 색소 구조가 특히 바람직하다.

[0144] 또한, 상기 「복소환 구조」로서는 예를 들면, 티오펜, 푸란, 크산텐, 피롤, 피롤린, 피롤리딘, 디옥솔란, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피란, 피리딘, 피페리딘, 디옥산, 모르폴린, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 트리아진, 트리티안, 이소인돌린, 이소인돌리논, 벤즈이마다졸론, 벤조티아졸, 석신이미드, 프탈이미드, 나프탈이미드, 히단토인, 인들, 퀴놀린, 카르바졸, 아크리딘, 아크리돈, 안트라퀴논을 바람직한 예로서 들 수 있고, 피롤린, 피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피페리딘, 모르폴린, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 트리아진, 이소인돌린, 이소인돌리논, 벤즈이마다졸론, 벤조티아졸, 석신이미드, 프탈이미드, 나프탈이미드, 히단토인, 카르바졸, 아크리딘, 아크리돈, 안트라퀴논이 보다 바람직하다.

[0145] 또한, 상기 「유기 색소 구조」 또는 「복소환 구조」는 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~20의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기,

R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄.) 등을 바람직한 예로서 들 수 있고, -NHCOOR¹⁸, -CONHR²¹(여기에서, R¹⁸, R²¹은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄.) 등이 보다 바람직하고, -NHCOOR¹⁸, -CONHR²¹(여기에서, R¹⁸, R²¹은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기를 나타냄.) 등이 특히 바람직하다.

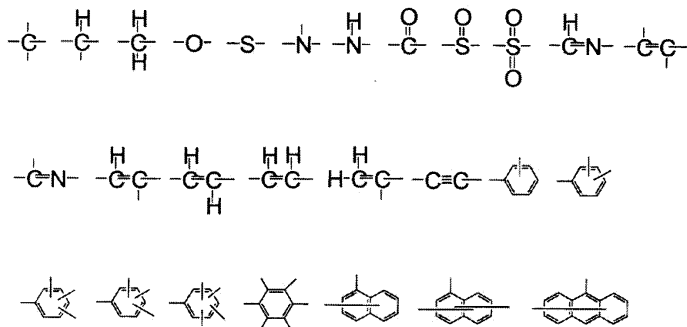
[0156] 상기 「배위성 산소 원자를 갖는 기」로서는 예를 들면, 아세틸아세토네이트기, 크라운 에테르 등을 들 수 있다.

[0157] 상기 「탄소수 4 이상의 탄화수소기」로서는 탄소수 4 이상의 알킬기, 탄소수 6 이상의 아릴기, 탄소수 7 이상의 아랄킬기 등을 바람직한 예로서 들 수 있고, 탄소수 4~20 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 등이 보다 바람직하고, 탄소수 4~15 알킬기(예를 들면, 옥틸기, 도데실기 등), 탄소수 6~15의 아릴기(예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등), 탄소수 7~15의 아랄킬기(예를 들면, 벤질기 등) 등이 특히 바람직하다.

[0158] 상기 「알콕시실릴기」로서는 예를 들면, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기 등을 들 수 있다.

[0159] 상기 흡착 부위와 결합되는 유기 연결기로서는 단결합 또는 1~100개의 탄소 원자, 0개~10개의 질소 원자, 0개~50개의 산소 원자, 1개~200개의 수소 원자 및 0개~20개의 유황 원자로 성립되는 유기 연결기가 바람직하고, 이 유기 연결기는 무치환이라도 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0160] 이 유기 연결기의 구체적인 예로서 하기의 구조 단위 또는 상기 구조 단위가 조합되어 구성되는 기를 예시할 수 있다.



[0161]

[0162] 상기 유기 연결기가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산에스테르기 등을 들 수 있다.

[0163] 상기 중에서는 상기 A¹로서 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기 및 탄소수 4 이상의 탄화수소기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0164] 상기 A¹로서는 하기 일반식(b)로 나타내어지는 1가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.



[0165]

[0166] 상기 일반식(b) 중 B¹은 상기 흡착 부위(즉, 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 및 수산기로부터 선택되는 부위)를 나타내고, R²⁴는 단결합 또는 (a+1)가의 유기 연결기를 나타낸다. a는 1~10의 정수를 나타내고, a개의 B¹은 동일해도 달라도 좋다.

[0167] 상기 B¹로 나타내어지는 흡착 부위로서는 상술한 일반식(3)의 A¹을 구성하는 흡착 부위와 동일한 것을 들 수 있

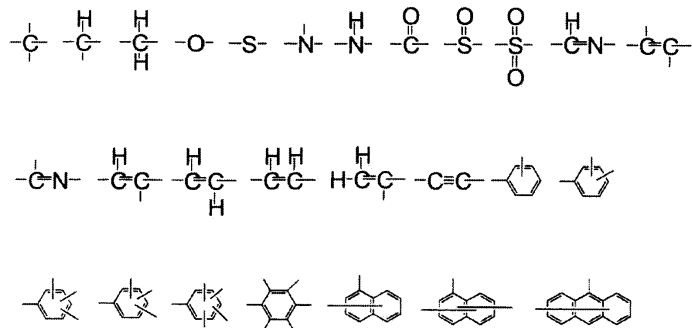
유기 연결기가 보다 바람직하고, 단결합 또는 1~10개의 탄소 원자, 0개~5개의 질소 원자, 0개~10개의 산소 원자, 1개~30개의 수소 원자 및 0개~5개의 유황 원자로 성립되는 2가의 유기 연결기가 특히 바람직하다.

[0180] 상기 중 2가의 유기 연결기가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산에스테르기 등을 들 수 있다.

[0181] 상기 일반식(3) 중 R¹은 (m+n)가의 유기 연결기를 나타낸다. m+n은 3~10을 만족시킨다.

[0182] 상기 R¹로 나타내어지는 (m+n)가의 유기 연결기로서는 1~100개의 탄소 원자, 0개~10개의 질소 원자, 0개~50개의 산소 원자, 1개~200개의 수소 원자 및 0개~20개의 유황 원자로 성립되는 기가 함유되고, 무치환이라도 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0183] 상기 (m+n)가의 유기 연결기는 구체적인 예로서 하기의 구조 단위 또는 상기 구조 단위가 조합되어 구성되는 기(환 구조를 형성하고 있어도 좋다)를 들 수 있다.

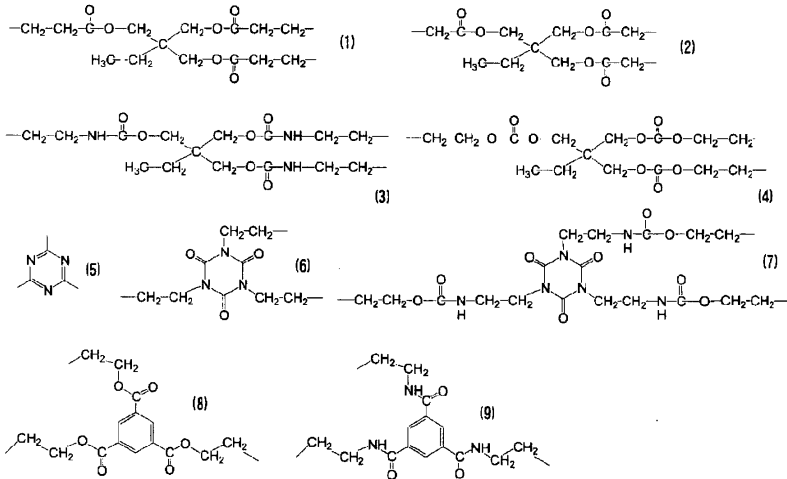


[0184]

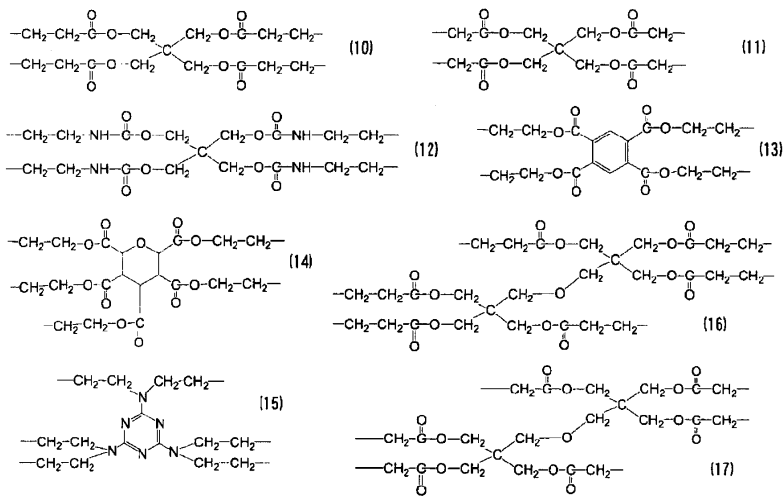
[0185] (m+n)가의 유기 연결기로서는 1~60개의 탄소 원자, 0개~10개의 질소 원자, 0개~40개의 산소 원자, 1개~120개의 수소 원자 및 0개~10개의 유황 원자로 성립되는 기가 바람직하고, 1~50개의 탄소 원자, 0개~10개의 질소 원자, 0개~30개의 산소 원자, 1개~100개의 수소 원자 및 0개~7개의 유황 원자로 성립되는 기가 보다 바람직하고, 1~40개의 탄소 원자, 0개~8개의 질소 원자, 0개~20개의 산소 원자, 1개~80개의 수소 원자 및 0개~5개의 유황 원자로 성립되는 기가 특히 바람직하다.

[0186] 상기 중 (m+n)가의 유기 연결기가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기, 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~16의 아릴기, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 술폰아미드기, N-술폰닐아미드기, 아세톡시기 등의 탄소수 1~6의 아실옥시기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1~6의 알콕시기, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기, 시아노기, t-부틸카보네이트 등의 탄산에스테르기 등을 들 수 있다.

[0187] 상기 R¹로 나타내어지는 (m+n)가의 유기 연결기의 구체적인 예 [구체예(1)~(17)] 를 이하에 나타낸다. 단, 본 발명에 있어서는 이들에 제한되는 것은 아니다.



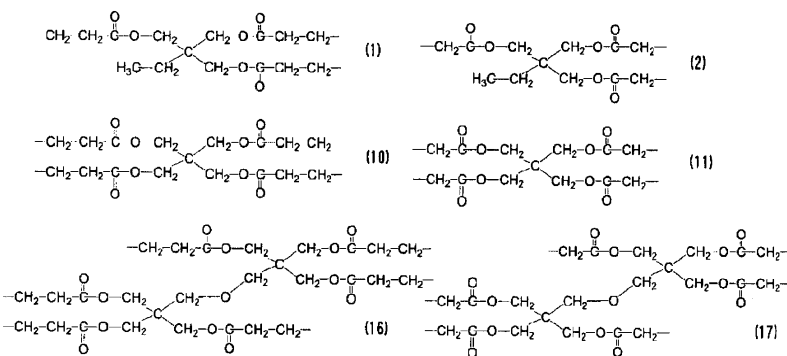
[0188]



[0189]

[0190]

상기 구체예 중에서도 원료의 입수성, 합성의 용이함, 각종 매체에의 용해성의 관점으로부터 가장 바람직한 (m+n)개의 유기 연결기는 하기의 기이다.



[0191]

[0192]

상기 일반식(3) 중 m은 1~8을 나타낸다. m으로서는 1~5가 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하고, 1~3이 특히 바람직하다.

[0193]

또한, 상기 일반식(3) 중 n은 2~9를 나타낸다. n으로서는 2~8이 바람직하고, 2~7이 보다 바람직하고, 3~6이 특히 바람직하다.

[0194]

일반식(3) 중 P¹은 고분자 골격을 나타내고, 공지의 폴리머 등으로부터 목적 등에 따라 선택할 수 있다. m개의 P¹은 동일해도 달라도 좋다.

[0195]

폴리머 중에서도 고분자 골격을 구성하기 위해서는 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스테르계 폴리머,

에테르계 폴리머, 우레탄계 폴리머, 아미드계 폴리머, 에폭시계 폴리머, 실리콘계 폴리머 및 이들의 변성물 또는 공중합체 [예를 들면, 폴리에테르/폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르/비닐 모노머의 중합체의 공중합체 등(랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이나 좋다.)을 함유함.] 로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체, 에스테르계 폴리머, 에테르계 폴리머, 우레탄계 폴리머 및 이들의 변성물 또는 공중합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 비닐 모노머의 중합체 또는 공중합체가 특히 바람직하다.

[0196] 또한, 상기 폴리머는 유기 용매에 가용인 것이 바람직하다. 유기 용매와의 친화성이 낮으면 예를 들면, 안료 분산제로서 사용한 경우, 분산매와의 친화성이 약해지고, 분산 안정화에 충분한 흡착층을 확보할 수 없게 되는 경우가 있다.

[0197] 상기 비닐 모노머로서는 특별히 제한되지 않지만 예를 들면, (메타)아크릴산에스테르류, 크로톤산에스테르류, 비닐에스테르류, 말레인산디에스테르류, 푸마르산디에스테르류, 이타콘산디에스테르류, (메타)아크릴아미드류, 스티렌류, 비닐에테르류, 비닐케톤류, 올레핀류, 말레이미드류, (메타)아크릴로니트릴, 산성기를 갖는 비닐 모노머 등이 바람직하다.

[0198] 이하, 이들 비닐 모노머의 바람직한 예에 대하여 설명한다.

[0199] (메타)아크릴산에스테르류의 예로서는 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산n-프로필, (메타)아크릴산이소프로필, (메타)아크릴산n-부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산t-부틸, (메타)아크릴산아밀, (메타)아크릴산n-헥실, (메타)아크릴산시클로헥실, (메타)아크릴산t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산2-에틸헥실, (메타)아크릴산t-옥틸, (메타)아크릴산도데실, (메타)아크릴산옥타데실, (메타)아크릴산아세톡시에틸, (메타)아크릴산페닐, (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산2-히드록시프로필, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산4-히드록시부틸, (메타)아크릴산2-메톡시에틸, (메타)아크릴산2-에톡시에틸, (메타)아크릴산2-(2-메톡시에톡시)에틸, (메타)아크릴산3-페녹시-2-히드록시프로필, (메타)아크릴산2-클로로에틸, (메타)아크릴산글리시딜, (메타)아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실메틸, (메타)아크릴산비닐, (메타)아크릴산-2-페닐비닐, (메타)아크릴산-1-프로페닐, (메타)아크릴산알릴, (메타)아크릴산-2-알릴옥시에틸, (메타)아크릴산프로파르길, (메타)아크릴산벤질, (메타)아크릴산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, (메타)아크릴산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, (메타)아크릴산트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, (메타)아크릴산트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, (메타)아크릴산폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, (메타)아크릴산폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르, (메타)아크릴산β-페녹시에톡시에틸, (메타)아크릴산노닐페녹시폴리에틸렌글리콜, (메타)아크릴산디시클로펜타닐, (메타)아크릴산디시클로펜타닐옥시에틸, (메타)아크릴산트리플루오로에틸, (메타)아크릴산옥타플루오로펜틸, (메타)아크릴산퍼플루오로옥틸에틸, (메타)아크릴산디시클로펜타닐, (메타)아크릴산트리브로모페닐, (메타)아크릴산트리브로모페닐옥시에틸, (메타)아크릴산-γ-부티로락톤 등을 예시할 수 있다.

[0200] 크로톤산 에스테르류의 예로서는 크로톤산부틸 및 크로톤산헥실 등을 들 수 있다.

[0201] 비닐 에스테르류의 예로서는 비닐아세테이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부티레이트, 비닐메톡시아세테이트 및 안식향산비닐 등을 들 수 있다.

[0202] 말레인산디에스테르류의 예로서는 말레인산디메틸, 말레인산디에틸 및 말레인산디부틸 등을 들 수 있다.

[0203] 푸마르산디에스테르류의 예로서는 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸 및 푸마르산 디부틸 등을 들 수 있다.

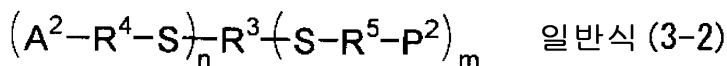
[0204] 이타콘산디에스테르류의 예로서는 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸 및 이타콘산디부틸 등을 들 수 있다.

[0205] (메타)아크릴아미드류로서는 (메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N-프로필(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-n-부틸(메타)아크릴아미드, N-t-부틸(메타)아크릴아미드, N-시클로헥실(메타)아크릴아미드, N-(2-메톡시에틸)(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-페닐(메타)아크릴아미드, N-니트로페닐(메타)아크릴아미드, N-에틸-N-페닐(메타)아크릴아미드, N-벤질(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린, 디아세톤(메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-히드록시에틸(메타)아크릴아미드, 비닐(메타)아크릴아미드, N,N-디알릴(메타)아크릴아미드, N-알릴(메타)아크릴아미드 등을 예시할 수 있다.

[0206] 스티렌류의 예로서는 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 히드록시스티렌, 메톡시스티렌, 부톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 클로로메틸스티렌, 산성 물질에 의해 탈보호 가능한 기(예를 들면, t-Boc 등)에 의해 보호된 히드록시

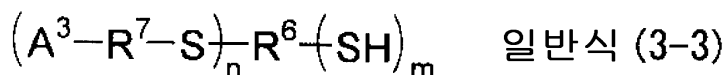
스티렌, 비닐안식향산메틸 및 α-메틸스티렌 등을 들 수 있다.

- [0207] 비닐에테르류의 예로서는 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 2-클로로에틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르 및 페닐비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0208] 비닐케톤류의 예로서는 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 프로필비닐케톤, 페닐비닐케톤 등을 들 수 있다.
- [0209] 올레핀류의 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다.
- [0210] 말레이미드류의 예로서는 말레이미드, 부틸말레이미드, 시클로헥실말레이미드, 페닐말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0211] (메타)아크릴로니트릴, 비닐기가 치환된 복소환식기(예를 들면, 비닐피리딘, N-비닐피롤리돈, 비닐카르바졸 등), N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐이미다졸, 비닐카프로락톤 등도 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 화합물 이외에도 예를 들면, 우레탄기, 우레아기, 술폰아미드기, 페놀 기, 이미드기 등의 관능기를 갖는 비닐 모노머도 사용할 수 있다. 이러한 우레탄기 또는 우레아기를 갖는 단량체로서는 예를 들면, 이소시아네이트기와 수산기 또는 아미노기의 부가 반응을 이용하여 적당히 합성하는 것이 가능하다. 구체적으로는 이소시아네이트기 함유 모노머와 수산기를 1개 함유하는 화합물 또는 1급 또는 2급 아미노기를 1개 함유하는 화합물의 부가 반응 또는 수산기 함유 모노머 또는 1급 또는 2급 아미노기 함유 모노머와 모노이소시아네이트의 부가 반응 등에 의해 적당히 합성할 수 있다.
- [0213] 상기 산성기를 갖는 비닐 모노머의 예로서는 카르복실기를 갖는 비닐 모노머나 술폰산기를 갖는 비닐 모노머를 들 수 있다.
- [0214] 카르복실기를 갖는 비닐 모노머로서 (메타)아크릴산, 비닐안식향산, 말레인산, 말레인산모노알킬에스테르, 푸마르산, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산 다이머 등을 예시할 수 있다. 또한, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 단량체와 무수 말레인산이나 무수 프탈산, 시클로헥산디카르복실산 무수물과 같은 환상 무수물의 부가 반응물, ω-카르복시-폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등도 이용할 수 있다. 또한, 카르복실기의 전구체로서 무수 말레인산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등의 무수물 함유 모노머를 사용해도 좋다. 또한, 이들 중에서는 공중합성이나 비용, 용해성 등의 관점으로부터 (메타)아크릴산이 특히 바람직하다.
- [0215] 또한, 술폰산기를 갖는 비닐 모노머로서 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등을 예시할 수 있고, 인산기를 갖는 비닐 모노머로서 인산 모노(2-아크릴로일옥시에틸에스테르), 인산 모노(1-메틸-2-아크릴로일옥시에틸에스테르) 등을 들 수 있다.
- [0216] 또한, 산성기를 갖는 비닐 모노머로서 페놀성 히드록실기를 함유하는 비닐 모노머나 술폰아미드기를 함유하는 비닐 모노머 등도 이용할 수 있다.
- [0217] 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물 중에서도 하기 일반식(3-2)로 나타내어지는 고분자 화합물이 바람직하다.



- [0218]
- [0219] 상기 일반식(3-2)에 있어서 A²는 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 함유하는 1가의 유기기를 나타낸다. n개의 A²는 동일해도 달라도 좋다.
- [0220] 또한, A²는 상기 일반식(3)에 있어서의 상기 A¹과 동의이며, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0221] 상기 일반식(3-2)에 있어서 R⁴, R⁵는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. n개의 R⁴는 동일해도 달라도 좋다. 또한, m개의 R⁵는 동일해도 달라도 좋다.
- [0222] R⁴, R⁵로 나타내어지는 2가의 유기 연결기로서는 상기 일반식(3)의 R²로 나타내어지는 2가의 유기 연결기로서 예

- [0237] m: 1~3
- [0238] n: 3~6
- [0239] 고분자 화합물의 산가는 특별히 한정되지 않지만 안료 분산제로서 사용하기 위해서 산가가 200(mgKOH/g) 이하인 것이 바람직하고, 160(mgKOH/g) 이하가 보다 바람직하고, 120(mgKOH/g) 이하가 특히 바람직하다. 산가가 200(mgKOH/g)을 초과하면 안료의 분산성, 분산 안정성이 악화되는 경우가 있다.
- [0240] 또한, 상기 고분자 화합물을 안료와 함께 알칼리 현상 처리가 필요한 감광성 조성물에 사용하는 경우, 그 산가는 30~200(mgKOH/g)인 것이 바람직하고, 40~160(mgKOH/g)이 보다 바람직하고, 50~120(mgKOH/g)이 특히 바람직하다. 산가가 30(mgKOH/g) 미만인 경우, 감광성 조성물의 알칼리 현상성이 불충분하게 되는 경우가 있고, 산가가 200(mgKOH/g)을 초과하면 안료의 분산성, 분산 안정성이 악화되는 경우가 있다.
- [0241] 이러한 고분자 화합물의 분자량으로서는 중량 평균 분자량으로 3000~100000이 바람직하고, 5000~80000이 보다 바람직하고, 7000~60000이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기 범위 내이면 폴리머의 말단에 도입된 복수의 상기 흡착 부위의 효과가 충분하게 발휘되어 고체 표면의 흡착성, 미셀 형성 능력, 계면활성성이 우수한 성능을 발휘한다. 특히 본 발명에 따른 고분자 화합물을 안료 분산제로서 사용한 경우에 양호한 분산성과 분산 안정성을 달성할 수 있다.
- [0242] (합성 방법)
- [0243] 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 고분자 화합물{일반식(3-2)로 나타내어지는 것을 포함함}은 특별히 제한되지 않지만 하기 방법 등에 의해 합성할 수 있다.
- [0244] 1. 카르복실기, 히드록실기, 아미노기 등으로부터 선택되는 관능기를 말단에 도입한 폴리머와, 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 산 할라이드, 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 알킬할라이드 또는 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 이소시아네이트 등을 고분자 반응시키는 방법.
- [0245] 2. 말단에 탄소-탄소 이중 결합을 도입한 폴리머와, 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 메르캡탄을 마이클 부가 반응시키는 방법.
- [0246] 3. 말단에 탄소-탄소 이중 결합을 도입한 폴리머와, 상기 흡착 부위를 갖는 메르캡탄을 라디칼 발생제 존재하에서 반응시키는 방법.
- [0247] 4. 말단에 복수의 메르캡탄을 도입한 폴리머와, 탄소-탄소 이중 결합과 상기 흡착 부위를 갖는 화합물을 라디칼 발생제 존재하에서 반응시키는 방법.
- [0248] 5. 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 메르캡탄 화합물 존재하에서 비닐 모노머를 라디칼 중합하는 방법.
- [0249] 상기 중 분산제로서 사용할 수 있는 상기 고분자 화합물은 합성상의 용이함으로부터 2, 3, 4, 5의 합성 방법이 바람직하고, 3, 4, 5의 합성 방법이 보다 바람직하다. 특히, 고분자 화합물이 일반식(3-2)로 나타내어지는 구조를 갖는 경우, 합성상의 용이함으로부터 5의 합성 방법에 의해 합성하는 것이 가장 바람직하다.
- [0250] 상기 5의 합성 방법으로서 보다 구체적으로는 하기 일반식(3-3)으로 나타내어지는 화합물 존재하에서 비닐 모노머를 라디칼 중합시키는 방법이 바람직하다.



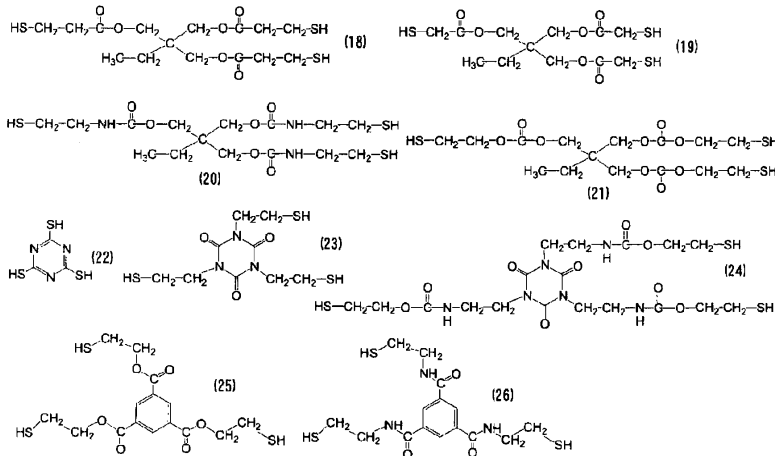
- [0251]
- [0252] 상기 일반식(3-3)에 있어서 R^6 , R^7 , A^3 , m 및 n 은 각각 상기 일반식(3-2)에 있어서의 R^3 , R^4 , A^2 , m 및 n 과 동의이며, 그 바람직한 형태도 동일하다.
- [0253] 상기 일반식(3-3)으로 나타내어지는 화합물은 이하의 방법 등에 의해 합성할 수 있지만 합성상의 용이함으로부터 하기 7의 방법이 보다 바람직하다.
- [0254] 6. 복수의 상기 흡착 부위를 갖는 할라이드 화합물로부터 메르캡탄 화합물로 변환하는 방법(티오요소와 반응시켜 가수분해하는 방법, NaSH와 직접 반응시키는 방법, CH_3COSNa 와 반응시켜 가수분해시키는 방법 등을 예시할 수 있다)
- [0255] 7. 1분자 중에 3~10개의 메르캡토기를 갖는 화합물과, 상기 흡착 부위를 갖고, 또한 메르캡토기와 반응 가능한

관능기를 갖는 화합물을 부가 반응시키는 방법

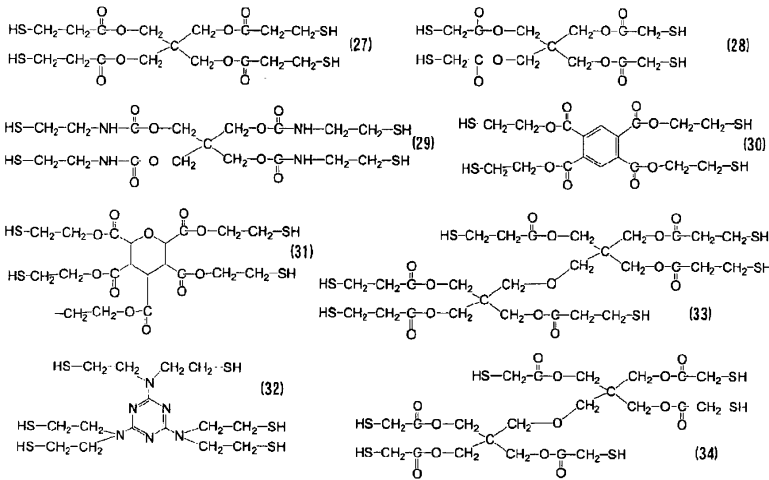
[0256] 상기 합성 방법 7에 있어서의 「메르캅토기와 반응 가능한 관능기」로서는 산 할라이드, 알킬 할라이드, 이소시아네이트, 탄소-탄소 이중 결합 등을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0257] 「메르캅토기와 반응 가능한 관능기」가 탄소-탄소 이중 결합이며, 부가 반응이 라디칼 부가 반응인 것이 특히 바람직하다. 또한, 탄소-탄소 이중 결합함으로써 메르캅토기와와의 반응성의 점에서 1치환 또는 2치환의 비닐기보다 바람직하다.

[0258] 1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물의 구체적인 예 [구체예(18)~(34)]로서는 이하의 화합물을 들 수 있다.

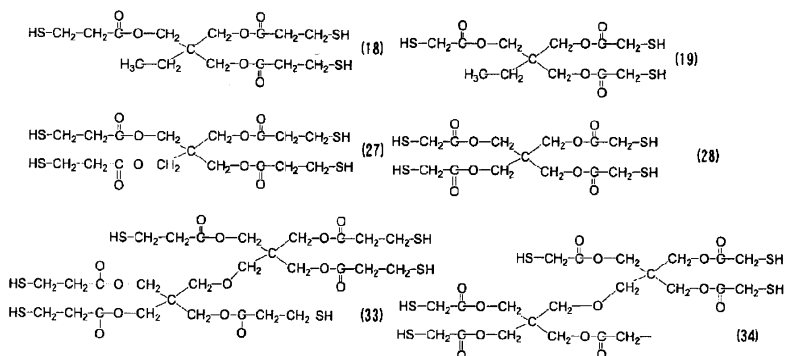


[0259]



[0260]

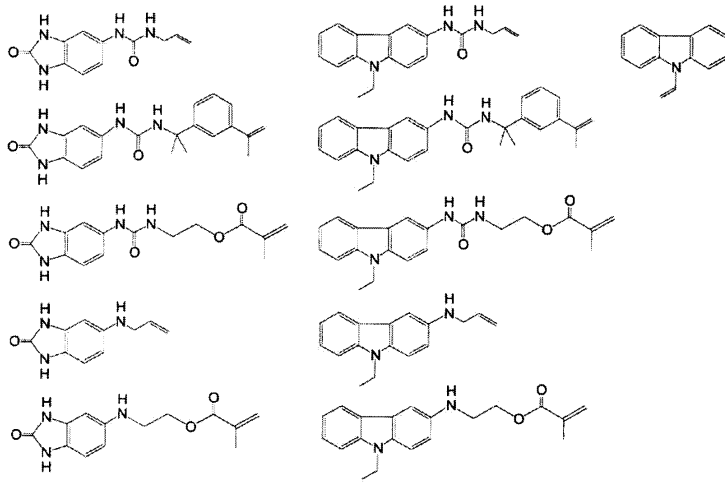
[0261] 상기 중에서도 원료의 입수성, 합성의 용이함, 각종 용매에의 용해성의 관점으로부터 특히 바람직한 화합물은 이하의 화합물이다.



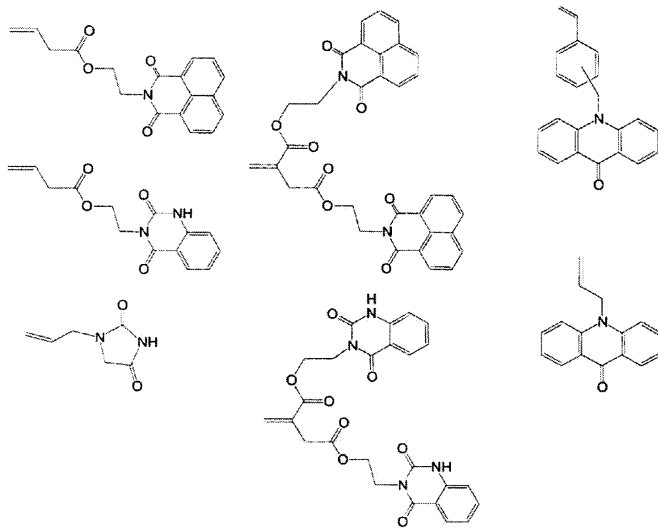
[0262]

[0263]

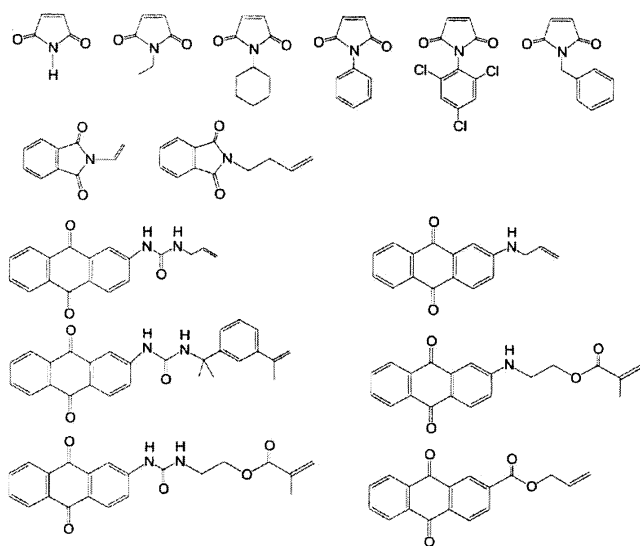
상기 흡착 부위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(구체적으로는 유기 색소 구조, 복소환 구조, 산성기, 염기성 질소 원자를 갖는 기, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 기, 탄소수 4 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 수산기로부터 선택되는 부위를 적어도 1종 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물)로서는 특별히 제한되지 않지만 이하와 같은 것을 예시할 수 있다.



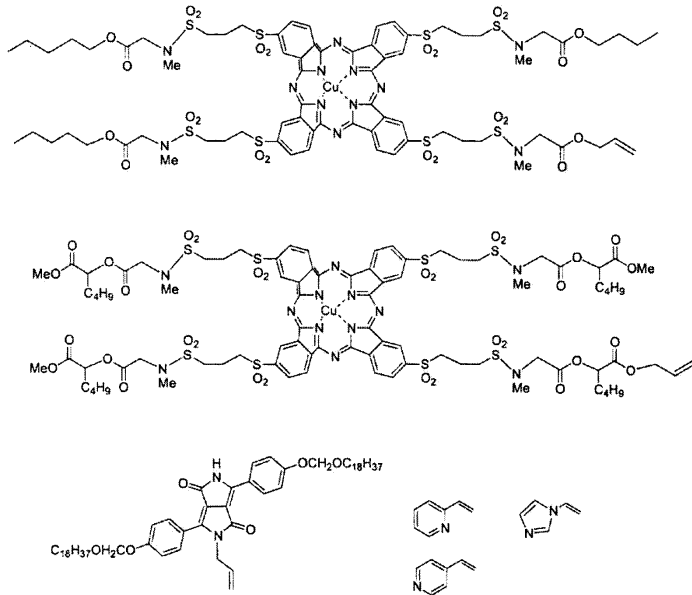
[0264]



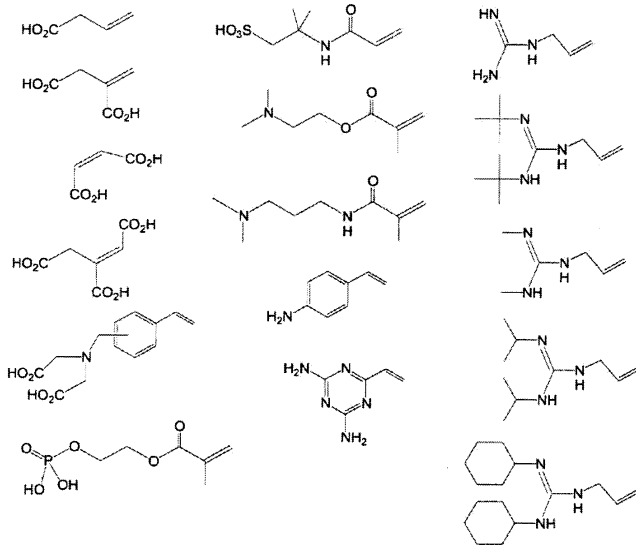
[0265]



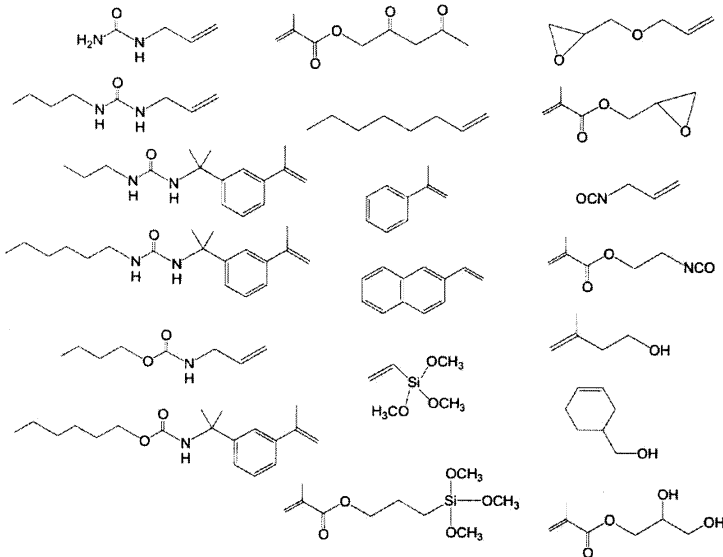
[0266]



[0267]



[0268]



[0269]

[0270]

상기 「1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」과, 「상기 흡착 부위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결

합을 갖는 화합물」의 라디칼 부가 반응 생성물은 예를 들면, 상기 「1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」 및 「상기 흡착 부위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물」을 적당한 용매 중에 용해하고, 여기에 라디칼 발생제를 첨가하여 약 50℃~100℃에서 부가시키는 방법(티올-엔 반응법)을 이용해서 얻어진다.

- [0271] 상기 티올-엔 반응법에서 사용되는 적당한 용매의 예로서는 사용하는 「1분자 중에 3~10개의 메르캅토기를 갖는 화합물」, 「상기 흡착 부위를 갖고, 또한 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물」 및 「생성되는 라디칼 부가 반응 생성물」의 용해성에 따라 임의로 선택할 수 있다.
- [0272] 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 유산에틸, 초산에틸, 아세트니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 톨루엔을 들 수 있다. 이들 용매는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0273] 또한, 라디칼 발생제로서는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소낙산디메틸과 같은 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드와 같은 과산화물 및 과황산칼륨, 과황산암모늄과 같은 과황산염 등을 이용할 수 있다.
- [0274] 상기 5의 합성 방법에서 사용되는 비닐 모노머로서는 특별히 제한되지 않지만 예를 들면, 상기 일반식(3)의 P¹로 나타내어지는 고분자 골격을 얻을 때에 사용되는 비닐 모노머와 동일한 것이 사용된다.
- [0275] 상기 비닐 모노머는 1종으로만 중합시켜도 좋고, 2종 이상을 병용하여 공중합시켜도 좋다.
- [0276] 또한, 알칼리 현상 처리가 필요한 감광성 조성물에 적용하는 경우, 본 발명의 고분자 화합물은 1종 이상의 산성기를 갖는 비닐 모노머와, 1종 이상의 산성기를 갖지 않는 비닐 모노머를 공중합시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0277] 상기 고분자 화합물로서는 이들 비닐 모노머와 상기 일반식(3-3)으로 나타내어지는 화합물을 이용하여 공지의 방법에 의해 상법에 따라 중합시킴으로써 얻어지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 상기 일반식(3-3)으로 나타내어지는 화합물은 연쇄 이동제로서 기능하는 것이며, 이하, 간단히 「연쇄 이동제」라고 칭하는 경우가 있다.
- [0278] 예를 들면, 이들 비닐 모노머 및 상기 연쇄 이동제를 적당한 용매 중에 용해하고, 여기에 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 약 50℃~220℃에서 용액 중에서 중합시키는 방법(용액 중합법)을 이용해서 얻어진다.
- [0279] 용액 중합법에서 사용되는 적당한 용매의 예로서는 사용하는 단량체 및 생성되는 공중합체의 용해성에 따라 임의로 선택할 수 있다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로필아세테이트, 유산에틸, 초산에틸, 아세트니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 클로로포름, 톨루엔을 들 수 있다. 이들 용매는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0280] 또한, 라디칼 중합 개시제로서는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4'-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소낙산디메틸과 같은 아조 화합물, 벤조일퍼옥시드와 같은 과산화물 및 과황산칼륨, 과황산암모늄과 같은 과황산염 등을 이용할 수 있다.
- [0281] 안료 분산 조성물의 조제에 있어서는 안료를 분산시키는 안료 분산제로서 상술한 고분자 화합물을 함유하고, 상술한 안료 유도체를 더 함유하여 이루어지는 것이며, 그 밖에 안료의 분산성을 보다 향상시키는 목적으로 종래부터 공지의 다른 안료 분산제나 계면활성제 등의 분산제, 기타 성분을 첨가할 수도 있다.
- [0282] 공지의 분산제(안료 분산제)로서는 고분자 분산제 [예를 들면, 폴리아미드아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 변성 폴리우레탄, 변성 폴리에스테르, 변성 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 공중합체, 나프탈렌술폰산포르말린 축합물] 및 폴리옥시에틸렌알킬인산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알칸올아민, 안료 유도체 등을 예시할 수 있다.
- [0283] 고분자 분산제는 그 구조로부터 직쇄상 고분자, 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자로 더 분류할 수 있다.
- [0284] 고분자 분산제는 안료의 표면에 흡착되고, 재응집을 방지하도록 작용한다. 그 때문에 안료 표면의 앵커 부위를 갖는 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자를 바람직한 구조로서 예시할 수 있다. 한편,

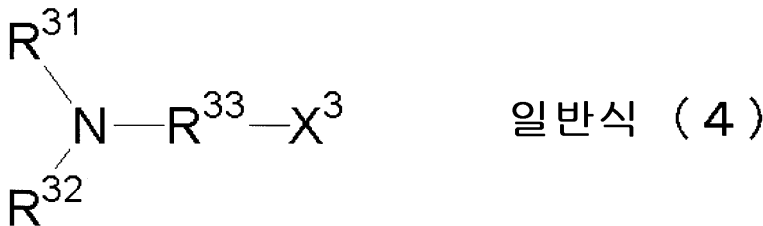
안료 유도체는 안료 표면을 개질함으로써 고분자 분산제의 흡착을 촉진시키는 효과를 갖는다.

[0285] 본 발명에 사용할 수 있는 공지의 분산제(안료 분산제)의 구체예로서는 BYK Chemie사제 「Disperbyk-101(폴리아미드아민인산염), 107(카르복실산에스테르), 110(산기를 함유하는 공중합물), 130(폴리아미드), 161, 162, 163, 164, 165, 166, 170(고분자 공중합물)」, 「BYK-P104, P105(고분자량 불포화 폴리카르복실산), EFKA사제 「EFKA 4047, 4050, 4010, 4165(폴리우레탄계), EFKA 4330, 4340(블록 공중합체), 4400, 4402(변성 폴리아크릴레이트), 5010(폴리에스테르아미드), 5765(고분자량 폴리카르복실산염), 6220(지방산 폴리에스테르), 6745(프탈로시아닌 유도체), 6750(아조 안료 유도체)」, 아지노모토 파인 테크노사제 「아지스퍼 PB821, PB822」, 교에이사 카가쿠사제 「플로렌 TG-710(우레탄 올리고머)」, 「폴리플로 No.50E, No.300(아크릴계 공중합체)」, 쿠스모토 카세이사제 「디스파론 KS-860, 873SN, 874, #2150(지방족 다가 카르복실산), #7004(폴리에테르에스테르), DA-703-50, DA-705, DA-725」, 카오사제 「데몰 RN, N(나프탈렌술폰산포르말린 중축합물), MS, C, SN-B(방향족 술폰산포르말린 중축합물)」, 「호모게놀 L-18(고분자 폴리카르복실산)」, 「에멀겐 920, 930, 935, 985(폴리옥시 에틸렌노닐페닐에테르)」, 「아세타민 86(스테아릴아민아세테이트)」, 루브리졸사제 「솔스퍼스 5000(프탈로시아닌 유도체), 22000(아조 안료 유도체), 13240(폴리에스테르아민), 3000, 17000, 27000(말단부에 기능부를 갖는 고분자), 24000, 28000, 32000, 38500(그래프트형 고분자)」, 닛코케미칼사제 「닛콜 T106(폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레이트), MYS-IEX(폴리옥시에틸렌모노스테아레이트)」 등을 들 수 있다.

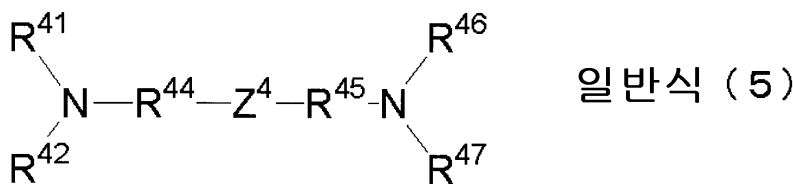
[0286] (기타 성분)

[0287] 안료 분산 조성물은 상기 안료 유도체, 분산제 외에 필요에 따라 적당히 선택한 기타 성분을 더 함유하고 있어도 좋다. 상기 기타 성분으로서 상술한 공지의 분산제를 예시할 수 있다.

[0288] 또한, 하기 일반식(4) 또는 (5)로 나타내어지는 아민 화합물을 더 함유하고 있어도 좋다.



[0289] 상기 일반식(4)에 있어서 R^{31} 및 R^{32} 는 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 서로 결합되어 질소 원자를 함유하는 5원 또는 6원의 포화환을 형성해도 좋다. 이 포화환은 산소 원자, 유황 원자 및 질소 원자로부터 선택되는 1~3개의 원자를 더 함유해도 좋다. R^{33} 은 알킬렌기 또는 에테르 결합을 함유하는 알킬렌기를 나타낸다. X^3 은 $-\text{CON}(Y^{31})(Y^{32})$, $-\text{OCN}(Y^{31})(Y^{32})$, $-\text{N}(Y^{33})\text{CO}(Y^{34})$ 또는 $-\text{N}(Y^{33})\text{CON}(Y^{31})(Y^{32})$ 를 나타낸다. Y^{31} , Y^{32} , Y^{33} 및 Y^{34} 는 수소 원자 또는 치환기를 가져도 좋은 알킬기, 아릴기 또는 아릴기를 나타낸다.



[0291] 상기 일반식(5)에 있어서 R^{41} , R^{42} , R^{46} 및 R^{47} 은 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^{41} , R^{42} , R^{46} 및 R^{47} 중 어느 2개는 서로 결합되어 질소 원자를 함유하는 5원 또는 6원의 포화환을 형성해도 좋다. 이 포화환은 산소 원자, 유황 원자 및 질소 원자로부터 선택되는 1~3개의 원자를 더 함유해도 좋다. R^{44} 및 R^{45} 는 알킬렌기 또는 에테르 결합을 함유하는 알킬렌기를 나타낸다. Z^4 는 $-\text{CON}(Y^{41})-$, $-\text{OCN}(Y^{41})-$ 또는 $-\text{N}(Y^{42})\text{CON}(Y^{43})-$ 을 나타낸다. Y^{41} , Y^{42} 및 Y^{43} 은 상기 일반식(4)에 있어서의 Y^{31} , Y^{32} 및 Y^{33} 과 순차적으로 동의이다.

- [0293] 상기 일반식(4) 또는 (5)로 나타내어지는 아민 화합물의 구체예로서는 비스(2-(1-모르폴리노)에틸)테레프탈아미드 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0294] 또한, 안료 분산 조성물에는 각종 계면활성제를 함유하고 있어도 좋고, 상기 계면활성제를 함유하고 있으면 분산 안정성의 향상에 유효하다. 상기 계면활성제로서는 예를 들면, 알킬나프탈렌술폰산염, 인산에스테르염으로 대표되는 음이온계 계면활성제, 아민염으로 대표되는 양이온계 계면활성제, 아미노카르복실산, 베타인형으로 대표되는 양성 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0295] 본 발명에 있어서 컬러 필터층의 조제에 사용하는 안료 분산 조성물은 유기 용매 중에 안료의 적어도 1종과 상술한 본 발명의 안료 분산제를 함유해서 이루어지는 것이며, 필요에 따라 수지 성분 등의 다른 성분을 이용하여 구성할 수 있다. 이 안료 분산 조성물은 상술한 고분자 화합물 중 적어도 1종을 안료 분산제로서 함유하므로 유기 용매 중의 안료의 분산 상태가 양호하게 되어, 양호한 색 특성을 얻을 수 있다. 특히, 유기 안료가 우수한 분산 효과를 발휘한다.
- [0296] <착색 감광성 조성물>
- [0297] 본 발명의 표시 장치에 있어서의 컬러 필터층의 형성에는 상기 안료 분산 조성물을 함유하는 착색 감광성 조성물을 사용한다.
- [0298] 착색 감광성 조성물에는 착색제로서의 안료를 함유하는 안료 분산 조성물, 중합성 화합물, 광중합 개시제 및 소망에 따라 여러가지의 화합물을 함유한다.
- [0299] 착색 감광성 조성물 중의 안료 분산 조성물의 첨가량은 감광성 조성물 중의 안료 농도가 10~60질량%가 되는 범위이며, 안료 농도가 15~50질량%의 범위가 되는 양인 것이 보다 바람직하다. 이 범위에 있어서 잔사가 없는 효과를 발현시키는 것이다.
- [0300] [광중합성 화합물]
- [0301] 컬러 필터층의 조제에 사용하는 착색 감광성 조성물은 상기 안료 분산 조성물에 추가해서 적어도 1종의 광중합성 화합물을 함유한다.
- [0302] 본 발명에 사용할 수 있는 광중합성 화합물은 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 부가 중합성 화합물이며, 말단 에틸렌성 불포화 결합을 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상 갖는 화합물로부터 선택된다. 이러한 화합물군은 상기 산업 분야에 있어서 널리 알려지는 것이며, 본 발명에 있어서는 이들을 특별히 한정 없이 사용할 수 있다. 광중합성 화합물은 예를 들면, 모노머, 프리폴리머, 즉 2량체, 3량체 및 올리고머 또는 이들의 혼합물 및 이들의 공중합체 등의 화학적 형태를 갖는다.
- [0303] 모노머 및 그 공중합체의 예로서는 불포화 카르복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레인산 등)이나 그 에스테르류, 아미드류를 들 수 있고, 바람직하게는 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알코올 화합물의 에스테르, 불포화 카르복실산과 지방족 다가 아민 화합물의 아미드류가 사용된다. 또한, 히드록실기나 아미노기, 메르캡토기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능 이소시아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응물 및 단관능 또는 다관능의 카르복실산과의 탈수 축합 반응물 등도 바람직하게 사용된다. 또한, 이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능의 알코올류, 아민류, 티올류의 부가 반응물, 또한, 할로젠기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능의 알코올류, 아민류, 티올류의 치환 반응물도 바람직하다. 또한, 다른 예로서 상기 불포화 카르복실산 대신에 불포화 포스폰산, 스티렌, 비닐에테르 등으로 치환한 화합물군을 사용하는 것도 가능하다.
- [0304] 지방족 다가 알코올 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르의 모노머의 구체예로서는 아크릴산에스테르로서 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 핵산디올디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 소르비톨트리아크릴레이트, 소르비톨테트라아크릴레이트, 소르비톨펜타아크릴레이트, 소르비톨헥사아크릴레이트, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 올리고머, 이소시아눌산 E0 변성 트리아크릴레이트 등이 있다.

- [0305] 메타크릴산에스테르로서는 테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄트리메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에리스리톨디메타크릴레이트, 펜타에리스리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨디메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사메타크릴레이트, 소르비톨트리메타크릴레이트, 소르비톨테트라메타크릴레이트, 비스-[p-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐] 디메틸메탄, 비스-[p-(메타크릴옥시)에톡시]페닐] 디메틸메탄 등이 있다.
- [0306] 이타콘산에스테르로서는 에틸렌글리콜디아타코네이트, 프로필렌글리콜디아타코네이트, 1,3-부탄디올디아타코네이트, 1,4-부탄디올디아타코네이트, 테트라메틸렌글리콜디아타코네이트, 펜타에리스리톨디아타코네이트, 소르비톨테트라아타코네이트 등이 있다.
- [0307] 크로톤산에스테르로서는 에틸렌글리콜디크로토네이트, 테트라메틸렌글리콜디크로토네이트, 펜타에리스리톨디크로토네이트, 소르비톨테트라크로토네이트 등이 있다. 이소크로톤산에스테르로서는 에틸렌글리콜디이소크로토네이트, 펜타에리스리톨디이소크로토네이트, 소르비톨테트라이소크로토네이트 등이 있다. 말레인산에스테르로서는 에틸렌글리콜디말레이트, 트리에틸렌글리콜디말레이트, 펜타에리스리톨디말레이트, 소르비톨테트라말레이트 등이 있다.
- [0308] 기타 에스테르의 예로서 예를 들면, 일본 특허 공고 소51-47334, 일본 특허 공개 소57-196231에 기재된 지방족 알코올계 에스테르류나 일본 특허 공개 소59-5240, 일본 특허 공개 소59-5241, 일본 특허 공개 평2-226149에 기재된 방향족계 골격을 갖는 것, 일본 특허 공개 평1-165613에 기재된 아미노기를 함유하는 것 등도 바람직하게 사용된다. 또한, 상술한 에스테르 모노머는 혼합물로서도 사용할 수 있다.
- [0309] 또한, 지방족 다가 아민 화합물과 불포화 카르복실산의 아미드의 모노머의 구체예로서는 메틸렌비스-아크릴아미드, 메틸렌비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스-아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스-메타크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스아크릴아미드, 크실릴렌비스아크릴아미드, 크실릴렌비스메타크릴아미드 등이 있다. 기타 바람직한 아미드계 모노머의 예로서는 일본 특허 공고 소54-21726에 기재된 시클로헥실렌 구조를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0310] 또한, 이소시아네이트와 수산기의 부가 반응을 이용하여 제조되는 우레탄계 부가 중합성 화합물도 바람직하며, 그러한 구체예로서는 예를 들면, 일본 특허 공고 소48-41708호 공보 중에 기재되어 있는 1분자에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물에 하기 일반식(a)로 나타내어지는 수산기를 함유하는 비닐 모노머를 부가시킨 1분자 중에 2개 이상의 중합성 비닐기를 함유하는 비닐 우레탄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0311] 일반식(a)
- [0312] $CH_2=C(R)COOCH_2CH(R')OH$
- [0313] (단, R 및 R'는 각각 H 또는 CH_3 을 나타낸다.)
- [0314] 또한, 일본 특허 공개 소51-37193호, 일본 특허 공고 평2-32293호, 일본 특허 공고 평2-16765호에 기재되어 있는 바와 같은 우레탄아크릴레이트류나 일본 특허 공고 소58-49860호, 일본 특허 공고 소56-17654호, 일본 특허 공고 소62-39417호, 일본 특허 공고 소62-39418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 우레탄 화합물류도 바람직하다. 또한, 일본 특허 공개 소63-277653호, 일본 특허 공개 소63-260909호, 일본 특허 공고 평1-105238호에 기재되는 분자 내에 아미노 구조나 술폰 구조를 갖는 부가 중합성 화합물류를 사용함으로써는 매우 광범위한 광중합성 조성물을 얻을 수 있다.
- [0315] 기타 예로서는 일본 특허 공고 소48-64183호, 일본 특허 공고 소49-43191호, 일본 특허 공고 소52-30490호, 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공고 소46-43946호, 일본 특허 공고 평1-40337호, 일본 특허 공고 평1-40336호에 기재된 특정의 불포화 화합물이나 일본 특허 공고 평2-25493호에 기재된 비닐포스폰산계 화합물 등도 예시할 수 있다. 또한, 어떤 경우에는 일본 특허 공고 소61-22048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 함유하는 구조가 바람직하게 사용된다. 또한, 일본 집착 협회 지 vol.20, No.7, 300~308페이지(1984년)에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

- [0316] 이들 부가 중합성 화합물에 대해서 그 구조, 단독 사용인지 병용인지, 첨가량 등의 사용 방법의 상세한 것은 최종적인 착색 감광성 조성물의 성능 설계에 맞춰 임의로 설정할 수 있다.
- [0317] 예를 들면, 다음과 같은 관점으로부터 선택된다. 감도의 점에서는 한 분자당 불포화기 함량이 많은 구조가 바람직하고, 대부분의 경우, 2관능 이상이 바람직하다. 또한, 경화막의 강도를 높게 하기 위해서는 3관능 이상인 것이 좋고, 또한 다른 관능수·다른 중합성기(예를 들면, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 스티렌계 화합물, 비닐에테르계 화합물)인 것을 병용함으로써 감도와 강도 양쪽을 조절하는 방법도 유효하다.
- [0318] 또한, 착색 감광성 조성물 중의 다른 성분(예를 들면, 알칼리 가용성 수지 등의 바인더 폴리머, 광중합 개시제, 착색제(안료)과의 상용성, 분산성에 대해서도 부가 중합 화합물의 선택·사용법은 중요한 요인이며, 예를 들면, 저순도 화합물의 사용이나 2중 이상의 병용에 의해 상용성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다.
- [0319] 또한, 기관 등과의 밀착성을 향상시키는 목적으로 특정의 구조를 선택할 수도 있다. 부가 중합성 화합물은 착색 감광성 조성물 중의 비휘발성 성분에 대하여 바람직하게는 5질량%~70질량%, 더욱 바람직하게는 10질량%~60질량%의 범위에서 사용된다. 또한, 이들은 단독으로 사용해도 2중 이상 병용해도 좋다. 그 밖에 부가 중합성 화합물의 사용법은 산소에 대한 중합 저해의 대소, 해상도, 흐림성(fogging), 굴절률 변화, 표면 점착성 등의 관점으로부터 적절한 구조, 배합, 첨가량을 임의로 선택할 수 있다.
- [0320] [광중합 개시제]
- [0321] 착색 감광성 조성물에는 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0322] 여기에서 사용할 수 있는 광중합 개시제로서는 예를 들면, 일본 특허 공개 소60-3626호 공보에 기재된 할로메틸 옥사디아졸, 일본 특허 공고 소59-1281호 공보, 일본 특허 공개 소53-133428호 공보 등에 기재된 할로메틸-s-트리아진 등 활성 할로겐 화합물, 미국 특허 제 4318791호, 유럽 특허 출원 공개 제 88050 등의 각 명세서에 기재된 케탈, 아세탈 또는 벤조인알킬에테르류 등의 방향족 카르보닐 화합물, 미국 특허 제 4199420호 명세서에 기재된 벤조페논류 등의 방향족 케톤 화합물, 프랑스 특허 발명 제 2456741호 명세서에 기재된 (티오)크산톤류 또는 아크리딘류 화합물, 일본 특허 공개 평10-62986호 공보에 기재된 쿠마린(coumarin)류 또는 로핀 다이머류 등의 화합물, 일본 특허 공개 평8-015521호 공보 등의 술포늄 유기 붕소 착체 등을 들 수 있다.
- [0323] 본 발명에 있어서의 광중합 개시제로서는 아세토페논계, 케탈계, 벤조페논계, 벤조인계, 벤조일계, 크산톤계, 활성 할로겐 화합물(트리아진계, 옥사디아졸계, 쿠마린(coumarin)계), 아크리딘계, 비이미다졸계, 옥심에스테르계 등이 바람직하다.
- [0324] 상기 아세토페논계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 2,2-디에톡시아세토페논, p-디메틸아미노아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, p-디메틸아미노아세토페논, 4'-이소프로필-2-히드록시-2-메틸-프로피오페논, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-톨릴-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0325] 상기 케탈계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 벤질디메틸케탈, 벤질-β-메톡시에틸아세탈 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0326] 상기 벤조페논계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 벤조페논, 4,4'-(비스디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-(비스디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논을 바람직하게 들 수 있다.
- [0327] 상기 벤조인계 또는 벤조일계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인메틸에테르, 메틸o-벤조일벤조에이트 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0328] 상기 크산톤계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 디에틸티옥산톤, 디이소프로필티옥산톤, 모노이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0329] 상기 활성 할로겐 화합물(트리아진계, 옥사디아졸계, 쿠마린(coumarin)계)로서는 예를 들면, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시페닐-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐)-1,3-부타디에닐-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-비페닐-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(p-메틸비페닐)-s-트리아진, p-히드록시에톡시스티릴-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 메톡시스티릴-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 3,4-디메톡시스티릴-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-벤즈옥솔란-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐아미노)-

페닐)-2,6-디(클로로메틸)-s-트리아진, 4-(p-N,N-디(에톡시카르보닐아미노)-페닐)-2,6-디(클로로메틸)-s-트리아진, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥소디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(시아노스티릴)-1,3,4-옥소디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(나프토-1-일)-1,3,4-옥소디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(4-스티릴)스티릴-1,3,4-옥소디아졸, 3-메틸-5-아미노-((s-트리아진-2-일)아미노)-3-페닐쿠마린, 3-클로로-5-디에틸아미노-((s-트리아진-2-일)아미노)-3-페닐쿠마린, 3-부틸-5-디메틸아미노-((s-트리아진-2-일)아미노)-3-페닐쿠마린 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0330] 상기 아크릴계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0331] 상기 비이미다졸계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 2량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 2량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 2량체 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0332] 상기 이외에 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, O-벤조일-4'-(벤즈메르캡토)벤조일-헥실-케톡심, 2,4,6-트리메틸페닐카르보닐-디페닐포스포닐옥사이드, 헥사플루오로포스포로-트리알킬페닐포스포늄염 등을 들 수 있다.

[0333] 본 발명에서는 이상의 광중합 개시제에 한정되는 것은 아니고, 다른 공지 의 것도 사용할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 2,367,660호 명세서에 기재된 비시날 폴리케탈도닐 화합물, 미국 특허 제 2,367,661호 및 제 2,367,670호 명세서에 기재된 α-카르보닐 화합물, 미국 특허 제 2,448,828호 명세서에 기재된 아실로인에테르, 미국 특허 제 2,722,512호 명세서에 기재된 α-탄화수소에 의해 치환된 방향족 아실로인 화합물, 미국 특허 제 3,046,127호 및 제 2,951,758호 명세서에 기재된 다핵 쿨논 화합물, 미국 특허 제 3,549,367호 명세서에 기재된 트리아릴이미다졸릴 다이머/p-아미노페닐케톤의 조합, 일본 특허 공고 소51-48516호 공보에 기재된 벤조디아졸계 화합물/트리할로메틸-s-트리아진계 화합물, J.C.S.Perkin II(1979) 1653-1660, J.C.S.Perkin II(1979) 156-162, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995) 202-232, 일본 특허 공개 2000-66385호 공보에 기재된 옥심에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0334] 또한, 이들 광중합 개시제를 병용할 수도 있다.

[0335] 광중합 개시제의 착색 감광성 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1질량%~10.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량%~5.0질량%이다. 광중합 개시제의 함유량이 이 범위 내이면 중합 반응을 양호하게 진행시켜 강도가 양호한 막 형성이 가능하다.

[0336] [알칼리 가용성 수지]

[0337] 본 발명에 있어서의 컬러 필터층 형성에 사용되는 착색 감광성 조성물은 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 착색 감광성 조성물에 알칼리 가용성 수지를 함유함으로써 상기 착색 감광성 조성물을 포토리소법에 의한 패턴 형성에 적용했을 때에 있어서 패턴 형성성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0338] 알칼리 가용성 수지로서는 선상 유기 고분자 중합체이며, 분자(바람직하게는 아크릴계 공중합체, 스티렌계 공중합체를 주쇄로 하는 분자) 중에 적어도 1개의 알칼리 가용성을 촉진시키는 기(예를 들면, 카르복실기, 인산기, 술폰산기 등)를 갖는 알칼리 가용성 수지 중에서 적당히 선택할 수 있다. 이 중, 더욱 바람직하게는 유기 용제에 가용이며 약 알칼리 수용액에 의해 현상 가능한 것이다.

[0339] 알칼리 가용성 수지의 제조에는 예를 들면, 공지 의 라디칼 중합법에 의한 방법을 적용할 수 있다. 라디칼 중합법에 의해 알칼리 가용성 수지를 제조할 때의 온도, 압력, 라디칼 개시제의 종류 및 그 양, 용매의 종류 등의 중합 조건은 당업자에게 있어서 용이하게 설정 가능하며, 실험적으로 조건을 정하도록 할 수도 있다.

[0340] 선상 유기 고분자 중합체로서는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머가 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 공개 소 59-44615호, 일본 특허 공고 소54-34327호, 일본 특허 공고 소58-12577호, 일본 특허 공고 소54-25957호, 일본 특허 공개 소59-53836호, 일본 특허 공개 소59-71048호의 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레인산 공중합체, 부분 에스테르화 말레인산 공중합체 등 및 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체, 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것 등이며, 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 더 갖는 고분자 중합체도 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0341] 이들 중에서는 특히 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체나 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/다른 모노머로 이루어지는 다원 공중합체가 바람직하다.

- [0342] 이 밖에 2-히드록시에틸메타크릴레이트를 공중합한 것 등도 유용한 것으로서 예시할 수 있다.
- [0343] 상기 이외에 일본 특허 공개 평7-140654호 공보에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 등을 예시할 수 있다.
- [0344] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지의 바람직한 것으로서는 특히 (메타)아크릴산과, 이것과 공중합 가능한 다른 단량체의 공중합체를 예시할 수 있다. 여기에서 (메타)아크릴산이란, 아크릴산과 메타크릴산을 합친 총칭이며, 이하도 마찬가지로 (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 중 어느 하나 또는 양쪽을 의미한다.
- [0345] (메타)아크릴산과 공중합 가능한 다른 단량체로서는 알킬(메타)아크릴레이트, 아릴(메타)아크릴레이트, 비닐 화합물 등을 예시할 수 있다. 여기에서, 알킬기 및 아릴기의 수소 원자는 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다.
- [0346] 상기 알킬(메타)아크릴레이트 및 아릴(메타)아크릴레이트의 구체예로서는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 톨릴(메타)아크릴레이트, 나프틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0347] 또한, 상기 비닐 화합물로서는 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, N-비닐피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 폴리스티렌매크로모노머, 폴리메틸메타크릴레이트매크로모노머, $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$ [여기에서, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고, R^2 는 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소환을 나타내고, R^3 은 탄소수 1~8의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아랄킬기를 나타냄.] 등을 들 수 있다.
- [0348] 이들 공중합 가능한 다른 단량체는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0349] 바람직한 공중합 가능한 다른 단량체는 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 및 스티렌으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 특히 바람직하게는 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ 및/또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$ 이다.
- [0350] 알칼리 가용성 수지의 착색 감광성 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여 1질량%~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2질량%~15질량%이며, 특히 바람직하게는 3질량%~12질량%이다.
- [0351] [용제]
- [0352] 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물은 일반적으로 상술한 각 성분과 함께 용제를 사용함으로써 바람직하게 조제할 수 있다.
- [0353] 사용되는 용제로서는 에스테르류, 예를 들면, 포름산아밀; 초산에틸, 초산-n-부틸, 초산이소부틸, 초산이소아밀, 초산이소부틸 등의 초산알킬에스테르류; 프로피온산부틸, 낙산이소프로필, 낙산에틸, 낙산부틸, 유산메틸, 유산에틸, 옥시초산메틸, 옥시초산에틸, 옥시초산부틸, 메톡시초산메틸, 메톡시초산에틸, 메톡시초산부틸, 에톡시초산메틸, 에톡시초산에틸; 3-옥시프로피온산메틸, 3-옥시프로피온산에틸 등의 3-옥시프로피온산알킬에스테르류; 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산메틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산에틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산에틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 피루빈산프로필, 아세토초산메틸, 아세토초산에틸, 2-옥소부탄산메틸, 2-옥소부탄산에틸 등; 에테르류, 예를 들면, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로

필에테르아세테이트 등; 케톤류, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등; 방향족 탄화수소류, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌; 등을 들 수 있다.

[0354] 이들 중 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 유산에틸, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 초산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 2-헵타논, 시클로헥사논, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등이 바람직하다.

[0355] 용제는 단독으로 사용하는 이외에 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0356] [기타 성분]

[0357] 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물에는 필요에 따라 증감 색소, 에폭시 수지, 불소계 유기 화합물, 열중합 개시제, 열중합 성분, 열중합 방지제, 충전제, 상기 알칼리 가용성 수지 이외의 고분자 화합물, 계면활성제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등의 각종 첨가물을 함유할 수 있다.

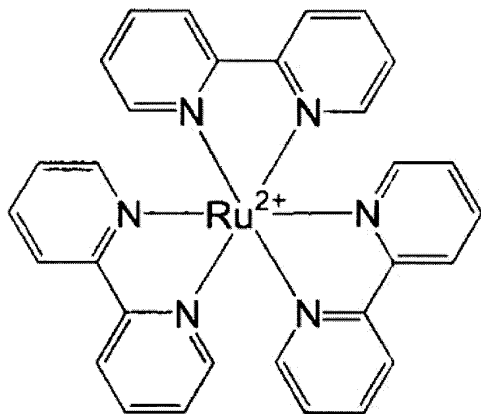
[0358] (증감 색소)

[0359] 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물은 필요에 따라 증감 색소를 첨가해도 좋다. 증감 색소는 이 증감 색소가 흡수할 수 있는 파장의 노광에 의해 상기 광중합 개시제의 라디칼 발생 반응 등이나 그것에 의한 상기 광중합성 화합물의 중합 반응을 촉진시킬 수 있다.

[0360] 이러한 증감 색소로서는 공지의 분광 증감 색소 또는 염료 또는 광을 흡수하여 광중합 개시제와 상호 작용하는 염료 또는 안료를 예시할 수 있다.

[0361] -분광 증감 색소 또는 염료-

[0362] 본 발명에 사용되는 증감 색소로서 바람직한 분광 증감 색소 또는 염료는 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에오신, 에리트로신, 로다민 B, 로즈 벤갈), 시아닌류(예를 들면, 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 프탈로시아닌류(예를 들면, 프탈로시아닌, 메탈프탈로시아닌), 포르피린류(예를 들면, 테트라페닐포르피린, 중심 금속 치환 포르피린), 클로로필류(예를 들면, 클로로필, 클로로필린, 중심 금속 치환 클로로필), 금속 착체(예를 들면, 하기 화합물), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알론류(예를 들면, 스쿠알론) 등을 예시할 수 있다.



[0363] 보다 바람직한 분광 증감 색소 또는 염료의 예를 이하에 예시한다.

[0365] 일본 특허 공개 소62-143044호 공보에 기재된 양이온 염료; 일본 특허 공고 소59-24147호 공보에 기재된 퀴녹살리늄염; 일본 특허 공개 소64-33104호 공보에 기재된 신메틸렌 블루 화합물; 일본 특허 공개 소64-56767호 공보에 기재된 안트라퀴논류; 일본 특허 공개 평2-1714호 공보에 기재된 벤조크산텐 염료; 일본 특허 공개 평2-226148호 공보 및 일본 특허 공개 평2-226149호 공보에 기재된 아크리딘류; 일본 특허 공고 소40-28499호 공보에 기재된 피릴륨염류; 일본 특허 공고 소46-42363호 공보에 기재된 시아닌류; 일본 특허 공개 평2-63053호에 기재된 벤조푸란 색소; 일본 특허 공개 평2-85858호 공보, 일본 특허 공개 평2-216154호 공보의 공역 케톤 색소; 일본 특허 공개 소57-10605호 공보에 기재된 색소; 일본 특허 공고 평2-30321호 공보에 기재된 아조신나

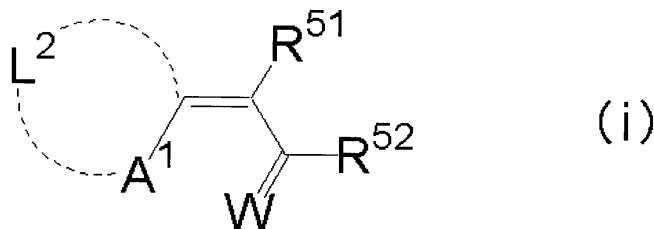
밀리텐 유도체; 일본 특허 공개 평1-287105호 공보에 기재된 시아닌계 색소; 일본 특허 공개 소62-31844호 공보, 일본 특허 공개 소62-31848호 공보, 일본 특허 공개 소62-143043호 공보에 기재된 크산텐계 색소; 일본 특허 공개 소59-28325호 공보에 기재된 아미노스티릴케톤; 일본 특허 공개 평2-179643호 공보에 기재된 색소; 일본 특허 공개 평2-244050호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허 공개 소59-28326호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허 공개 소59-89303호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허 공개 평8-129257호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허 공개 평8-334897호 공보에 기재된 벤조피란계 색소를 예시할 수 있다.

[0366] -350nm~450nm에 극대 흡수 파장을 갖는 색소-

[0367] 증감 색소의 다른 바람직한 형태로서 이하의 화합물군에 속해 있고, 또한 350nm~450nm에 극대 흡수 파장을 갖는 색소를 예시할 수 있다.

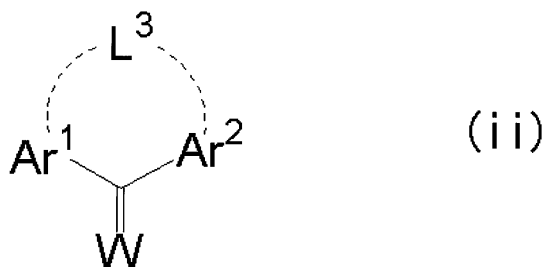
[0368] 예를 들면, 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에오신, 에리트로신, 로다민 B, 로즈 벤갈), 시아닌류(예를 들면, 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알룸류(예를 들면, 스쿠알룸)를 들 수 있다.

[0369] 보다 바람직한 증감제의 예로서는 하기 일반식(i)~(v)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.



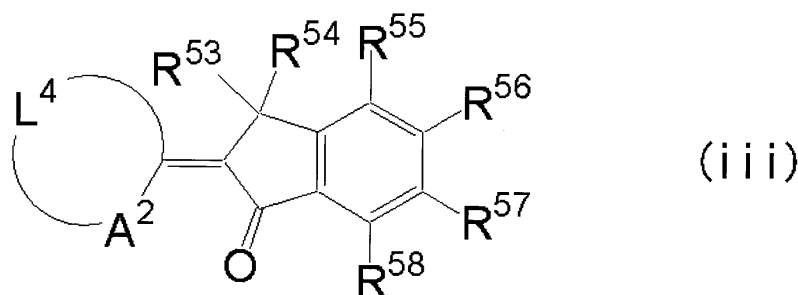
[0370]

[0371] {식(i) 중 A¹은 유황 원자 또는 NR⁵⁰을 나타내고, R⁵⁰은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, L²는 인접하는 A₁ 및 인접 탄소 원자와 공동해서 색소의 염기성핵을 형성하는 비금속 원자단을 나타내고, R⁵¹, R⁵²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 비금속 원자단을 나타내고, R⁵¹, R⁵²는 서로 결합되어 색소의 산성핵을 형성해도 좋다. W는 산소 원자 또는 유황 원자를 나타낸다.}



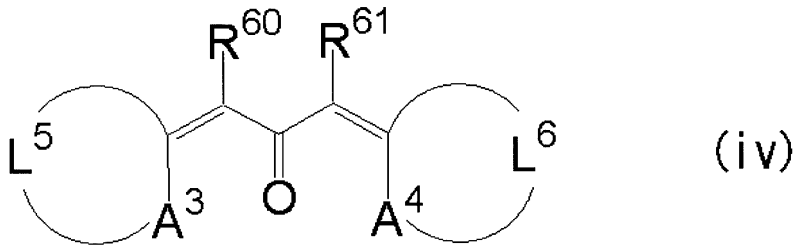
[0372]

[0373] {식(ii) 중 Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 아릴기를 나타내고, -L³-에 의한 결합을 통하여 연결되어 있다. 여기에서, L³은 -O- 또는 -S-를 나타낸다. 또한, W는 일반식(i)에 나타낸 것과 동의이다.}



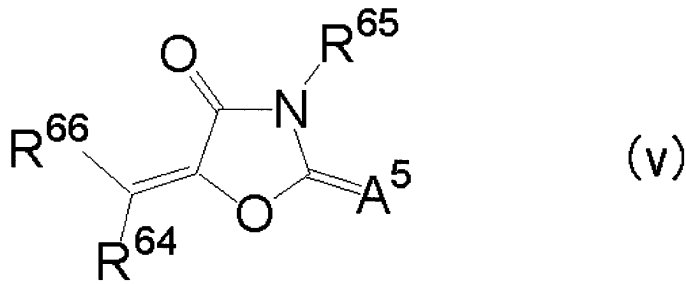
[0374]

[0375] {식(iii) 중 A^2 는 유황 원자 또는 NR^{59} 를 나타내고, L^4 는 인접하는 A^2 및 탄소 원자와 공동해서 색소의 염기성핵을 형성하는 비금속 원자단을 나타내고, R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{56} , R^{57} 및 R^{58} 은 각각 독립적으로 1가의 비금속 원자단의 기를 나타내고, R^{59} 는 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.}



[0376]

[0377] {식(iv) 중 A^3 , A^4 는 각각 독립적으로 -S- 또는 $-NR^{62}$ - 또는 $-NR^{63}$ -을 나타내고, R^{63} , R^{64} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, L^5 , L^6 은 각각 독립적으로 인접하는 A^3 , A^4 및 인접 탄소 원자와 공동해서 색소의 염기성핵을 형성하는 비금속 원자단을 나타내고, R^{60} , R^{61} 은 각각 독립적으로 1가의 비금속 원자단이나 또는 서로 결합되어 지방족성 또는 방향족성의 환을 형성할 수 있다.}

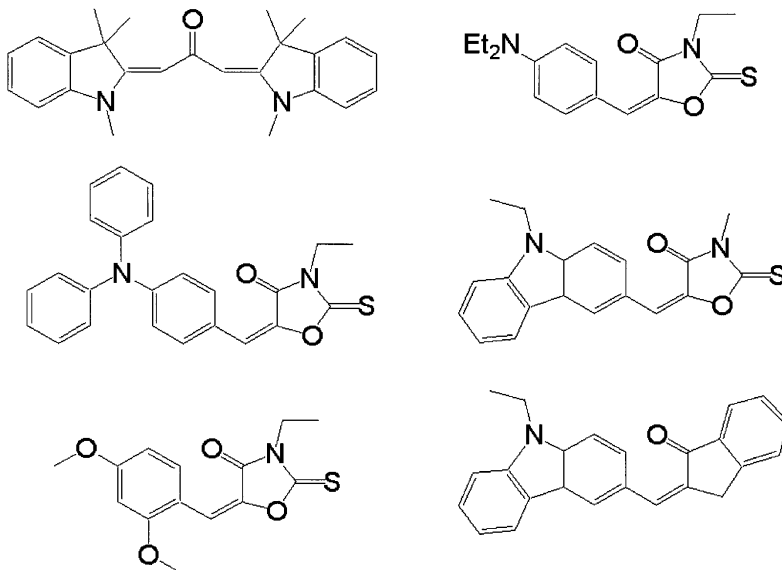


[0378]

[0379] {식(v) 중 R^{66} 은 치환기를 가져도 좋은 방향족환 또는 헤테로환을 나타내고, A^5 는 산소 원자, 유황 원자 또는 $=NR^{67}$ 을 나타낸다. R^{64} , R^{65} 및 R^{67} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 비금속 원자단을 나타내고, R^{67} 과 R^{64} 및 R^{65} 와 R^{67} 은 각각 서로 지방족성 또는 방향족성의 환을 형성하기 때문에 결합할 수 있다.}

[0380]

일반식(i)-(v)로 나타내어지는 화합물의 바람직한 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0381]

[0382] 상기 증감 색소에 관해서는 본 발명의 착색 감광성 조성물의 특성을 개량하는 목적으로 이하와 같은 여러가지의

화학 수식을 행하는 것이 가능하다. 예를 들면, 증감 색소와, 부가 중합성 화합물 구조(예를 들면, 아크릴로일기나 메타크릴로일기)를 공유 결합, 이온 결합, 수소 결합 등의 방법에 의해 결합시킴으로써 가교 경화막의 고강도화나 가교 경화막으로부터의 색소의 불필요한 석출 억제 효과 향상을 얻을 수 있다.

- [0383] 증감 색소의 함유량은 착색 감광성 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.01~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1~5질량%이다.
- [0384] 증감 색소의 함유량이 이 범위인 것에 의해 초고압 수은등의 노광 파장에 대하여 고감도이며, 막 심부 경화성이 얻어짐과 아울러, 현상 마진, 패턴 형성성의 점에서 바람직하다.
- [0385] (에폭시 수지)
- [0386] 본 발명의 착색 감광성 조성물은 형성된 도막의 강도를 높이기 위해서 열중합 성분으로서 에폭시 수지를 사용할 수 있다.
- [0387] 에폭시 수지로서는 비스페놀 A형, 크레졸 노볼락형, 비페닐형, 지환식 에폭시 화합물 등의 에폭시환을 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이다.
- [0388] 예를 들면, 비스페놀 A형으로서는 에포토토 YD-115, YD-118T, YD-127, YD-128, YD-134, YD-8125, YD-7011R, ZX-1059, YDF-8170, YDF-170 등(이상 토토카세이제), 테나콜 EX-1101, EX-1102, EX-1103 등(이상 나가세케무테크제), 플라셀 GL-61, GL-62, G101, G102(이상 다이셀카가쿠제) 외에 이들과 유사한 비스페놀 F형, 비스페놀 S형도 들 수 있다. 또한, Ebecryl 3700, 3701, 600(이상 다이셀 사이텍제) 등의 에폭시아크릴레이트도 사용 가능하다.
- [0389] 크레졸 노볼락형으로서는 에포토토 YDPN-638, YDPN-701, YDPN-702, YDPN-703, YDPN-704 등(이상 토토카세이제), 테나콜 EM-125 등(이상 나가세케무테크제), 비페닐형으로서는 3,5,3',5'-테트라메틸-4,4'-디글리시딜비페닐 등, 지환식 에폭시 화합물로서는 셀록사이드 2021, 2081, 2083, 2085, 에포리드 GT-301, GT-302, GT-401, GT-403, EHPE-3150(이상 다이셀카가쿠제), 산토토 ST-3000, ST-4000, ST-5080, ST-5100 등(이상 토토카세이제), Epiclon 430, 둥 673, 둥 695, 둥 850S, 둥 4032(이상 DIC제) 등을 예시할 수 있다.
- [0390] 또한, 1,1,2,2-테트라키스(p-글리시딜옥시페닐)에탄, 트리스(p-글리시딜옥시페닐)메탄, 트리글리시딜트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트, o-프탈산디글리시딜에스테르, 테레프탈산디글리시딜에스테르, 그 밖에 아민형 에폭시 수지인 에포토토 YH-434, YH-434L(토토카세이제), 비스페놀 A형 에폭시 수지의 골격 중에 다이머 산을 변성한 글리시딜에스테르 등도 사용할 수 있다.
- [0391] 이 중에서 바람직한 것은 「분자량/에폭시 환의 수」가 100 이상이며, 보다 바람직한 것은 130~500이다. 「분자량/에폭시 환의 수」가 작으면 경화성이 높고, 경화시의 수축이 크며, 또한 너무 크면 경화성이 부족하고, 신뢰성이 결여되거나 평탄성이 나빠진다.
- [0392] 구체적인 바람직한 화합물로서는 에포토토 YD-115, 118T, 127, YDF-170, YDPN-638, YDPN-701(토토카세이제), 플라셀 GL-61, GL-62(다이셀카가쿠제), 3,5,3',5'-테트라메틸-4,4' 디글리시딜비페닐, 셀록사이드 2021, 2081, 에포리드 GT-302, GT-403, EHPE-3150(다이셀카가쿠제) 등을 예시할 수 있다.
- [0393] (불소계 유기 화합물)
- [0394] 본 발명의 착색 감광성 조성물은 불소계 유기 화합물을 함유함으로써 도포액으로 했을 때의 액 특성(특히, 유동성)을 향상시켜 도포 두께의 균일성이나 액 절약성을 개선할 수 있다.
- [0395] 즉, 불소계 유기 화합물을 함유하는 착색 감광성 조성물은 피도포면과 도포액의 계면 장력을 저하시켜 피도포면의 젖음성이 개선되고, 피도포면의 도포성이 향상되기 때문에 소량의 액량으로 수 μ m 정도의 박막을 형성한 경우이어도 두께 불균일이 작은 균일한 두께의 막 형성이 가능한 점에서 유효하다.
- [0396] 불소계 유기 화합물 중의 불소 함유율은 3~40질량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내이면 도포 두께 균일성이나 액 절약성의 점에서 효과적이며, 조성물 중의 용해성도 양호하다.
- [0397] 불소계 유기 화합물로서는 예를 들면, 메가팩 F171, 둥 F172, 둥 F173, 둥 F177, 둥 F141, 둥 F142, 둥 F143, 둥 F144, 둥 R08, 둥 R30, 둥 F437(이상, DIC제), 플로라드 FC430, 둥 FC431, 둥 FC171{이상, 스미토모스리엠(주)제}, 서프론 S-382, 둥 SC-101, 둥 SC-103, 둥 SC-104, 둥 SC-105, 둥 SC1068, 둥 SC-381, 둥 SC-383, 둥

S393, 동 KH-40(이상, 아사히가라스(주)제} 등을 들 수 있다.

- [0398] 불소계 유기 화합물은 특히 본 발명의 착색 감광성 조성물을 사용하여 얇은 도막을 형성할 때, 도포 불균일이나 두께 불균일의 방지에 효과적이다. 또한, 액 제거를 일으키기 쉬운 슬릿 도포에 본 발명의 착색 감광성 조성물을 적용할 때에도 또한 효과적이다.
- [0399] 불소계 유기 화합물의 첨가량은 착색 감광성 조성물의 전체 질량에 대하여 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~1.0질량%이다.
- [0400] (열중합 개시제)
- [0401] 본 발명의 착색 감광성 조성물에는 열중합 개시제를 함유시키는 것도 유효하다.
- [0402] 열중합 개시제로서는 예를 들면, 각종 아조계 화합물, 과산화물계 화합물을 들 수 있다.
- [0403] 상기 아조계 화합물로서는 아조비스계 화합물을 예시할 수 있고, 상기 과산화물계 화합물로서는 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디알실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시카보네이트 등을 예시할 수 있다.
- [0404] (계면활성제)
- [0405] 본 발명의 착색 감광성 조성물에는 도포성을 개량하는 관점으로부터 각종 계면활성제를 첨가해도 좋다. 계면활성제로서는 상술한 불소계 유기 화합물 외에 비이온계, 양이온계, 음이온계의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0406] 그 중에서도 상기 비이온계 계면활성제에서 퍼플루오로알킬기를 갖는 불소계 계면활성제나 비이온계 계면활성제가 바람직하다.
- [0407] 불소계 계면활성제의 구체예로서는 DIC제의 메가팩(등록 상표) 시리즈, 3M사제의 플로라드(등록 상표) 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0408] 또한, 양이온계 계면활성제로서 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체{시판품 EFKA-745(모리시타산교사제)}, 오르가노실록산 폴리머 KP341(신에츠카가쿠교사제), (메타)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로 No.75, No.90, No.95(쿄에이사유시카가쿠교사제), W001(유쇼샤제) 등을 들 수 있다.
- [0409] 비이온계 계면활성제로서 구체적으로는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리옥시에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(BASF사제의 플루로닉 L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1 등을 들 수 있다.
- [0410] 또한, 음이온계 계면활성제로서 구체적으로는 W004, W005, W017(유쇼샤제) 등을 들 수 있다.
- [0411] (기타 첨가제)
- [0412] 상기 이외에 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물에는 각종 첨가물을 첨가할 수 있다.
- [0413] 첨가물의 구체예로서는 유리, 알루미늄나 등의 충전제; 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레인산 공중합체, 부분 에스테르화 말레인산 공중합체, 산성 셀룰로오스 유도체, 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것, 알코올 가용성 나일론, 비스페놀 A와 에피클로로하이드린으로 형성된 페녹시 수지 등의 알칼리 가용의 수지; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA 폴리머 100, EFKA 폴리머 400, EFKA 폴리머 401, EFKA 폴리머 450(이상 모리시타산교사제), 디스퍼스 에이드 6, 디스퍼스 에이드 8, 디스퍼스 에이드 15, 디스퍼스 에이드 9100(산노푸코사제) 등의 고분자 분산제; 솔스퍼스 3000, 5000, 9000, 12000, 13240, 13940, 17000, 24000, 26000, 28000 등의 각종 솔스퍼스 분산제(루브리졸사); 아테카플루로닉 L31, F38, L42, L44, L61, L64, F68, L72, P95, F77, P84, F87, P94, L101, P103, F108, L121, P-123(아사히텐카사제) 및 이오네트 S-20(산요카세이사제); 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논 등의 자외선 흡수제; 및 폴리아크릴산나트륨 등의 응집 방지제 등이 있다.
- [0414] 또한, 미경화부의 알칼리 용해성을 촉진시키고, 착색 감광성 조성물의 현상성의 보다 나은 향상을 꾀하는 경우에는 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물에 유기 카르복실산, 바람직하게는 분자량 1000 이하의 저분자량 유기 카르복실산을 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0415] 구체적으로는 예를 들면, 포름산, 초산, 프로피온산, 낙산, 길초산, 피발산, 카프론산, 디에틸초산, 에난트산, 카프틸산 등의 지방족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라인산, 세바신산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시트라콘산 등의 지방족 디카르복실산; 트리카르발릴산, 아코니트산, 캄포론산 등의 지방족 트리카르복실산; 안식향산, 톨루일산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족 모노카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메신산, 멜로판산, 피로메리트산 등의 방향족 폴리카르복실산; 페닐초산, 히드رو아트로파산, 히드로신남산, 만틸산, 페닐숙신산, 아트로파산, 신남산, 신남산메틸, 신남산벤질, 신나밀리덴초산, 쿠마르산, 운벨산 등의 기타 카르복실산을 들 수 있다.
- [0416] 또한, 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물에는 열중합 방지제를 첨가해도 좋다.
- [0417] 열중합 방지제로서는 예를 들면, 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2-메르캅토벤조이미다졸 등이 유용하다.
- [0418] 컬러 필터층 형성용 착색 감광성 조성물은 상술한 안료 분산 조성물에 대하여 광중합성 화합물 및 광중합 개시제, 필요에 따라 알칼리 가용성 수지나 용제, 계면활성제 등의 첨가제를 더 첨가함으로써 조절할 수 있다.
- [0419] 그 때문에 양호한 색 특성이 요구되는 컬러 필터의 착색 영역을 형성하기 위해서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0420] <<컬러 필터층 및 그 제조 방법>>
- [0421] 본 발명에 있어서의 컬러 필터층은 이하에 상세한 설명하는 유기 발광 소자표면에 Red, Green, Blue의 컬러 필터층을 상술한 착색 감광성 조성물을 이용하여 형성된다.
- [0422] 컬러 필터층의 제조 방법은 유기 발광 소자 상에 상술한 착색 감광성 조성물을 부여하여 착색 감광성 조성물층을 형성하는 공정(착색 감광성 조성물층 형성 공정)과, 상기 착색 감광성 조성물층에 패턴 노광을 행하는 공정(노광 공정)과, 노광 후의 상기 착색 감광성 조성물층을 현상하여 착색 패턴을 형성하는 공정(현상 공정)을 갖는다.
- [0423] 이하, 컬러 필터층의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0424] 컬러 필터층의 제조는 상술한 착색 감광성 조성물층 형성 공정, 노광 공정, 및 현상 공정을 소망의 횟수 거침으로써 각 색(3색 또는 4색)의 화소로 이루어지는 착색 패턴이 형성되어 컬러 필터를 얻을 수 있다.
- [0425] 이러한 방법에 의해 액정 표시 소자나 고체 촬상 소자에 사용되는 컬러 필터를 프로세스상의 곤란성이 적고, 고품질이며 또한 저비용으로 제작할 수 있다.
- [0426] 이하, 각 공정에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0427] [착색 감광성 조성물층 형성 공정]
- [0428] -도포-
- [0429] 착색 감광성 조성물층 형성 공정에서는 우선, 기판 상에 본 발명의 착색 감광성 조성물을 도포하여 도막을 형성한다.
- [0430] 본 발명의 컬러 필터에 사용되는 기판으로서는 예를 들면, 액정 표시 소자 등에 사용되는 무알칼리 유리, 소다 유리, 파이렉스(등록 상표) 유리, 석영 유리, 및 이들에 투명 도전막을 부착시킨 것이나 고체 촬상 소자 등에 사용되는 광전 변환 소자 기판, 예를 들면, 실리콘 기판이나 플라스틱 기판을 들 수 있다.
- [0431] 이들 기판 상에는 각 화소를 격리하는 블랙 매트릭스가 형성되어 있거나 밀착 축진 등을 위해서 투명 수지층이 형성되어 있어도 좋다.
- [0432] 또한, 플라스틱 기판은 그 표면에 가스 배리어층 및/또는 내용제성층을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0433] 이 밖에 박막 트랜지스터(TFT) 방식 컬러 액정 표시 장치의 박막 트랜지스터(TFT)가 배치된 구동용 기판(이하, 「TFT 방식 액정 구동용 기판」이라고 함.)을 사용하여 이 구동용 기판 상에도 본 발명의 착색 감광성 조성물을 사용하여 이루어지는 착색 패턴을 형성하여 컬러 필터를 제작할 수 있다.
- [0434] TFT 방식 액정 구동용 기판에 있어서의 기판으로서는 예를 들면, 유리, 실리콘, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이들 기판에는 소망에 따라 실란 커플링제

등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적당한 전처리를 실시해 둘 수도 있다. 예를 들면, TFT 방식 액정 구동용 기관의 표면에 질화 규소막 등의 패시베이션막을 형성한 기관을 사용할 수 있다.

- [0435] 도포 공정에 있어서 본 발명의 착색 감광성 조성물을 기관에 도포하는 방법으로서 슬릿 도포, 유연 도포, 롤 도포, 바 도포 등 특별히 한정되는 것은 아니지만 슬릿 앤드 스핀법, 스핀리스 도포법 등의 슬릿 노즐을 사용하는 방법(이하, 슬릿 노즐 도포법이라고 함)이 바람직하다.
- [0436] 슬릿 노즐 도포법에 있어서 슬릿 앤드 스핀 도포법과 스핀리스 도포법은 도포 기관의 크기에 따라 조건은 다르지만 예를 들면, 스핀리스 도포법에 의해 제 5 세대의 유리 기관(1100mm×1250mm)을 도포하는 경우, 슬릿 노즐로부터의 착색 감광성 조성물의 토출량은 통상 500~2000마이크로리터/초, 바람직하게는 800~1500마이크로리터/초이며, 또한 도포 속도는 통상 50~300mm/초, 바람직하게는 100~200mm/초이다.
- [0437] 또한, 도포 공정에서 사용되는 착색 감광성 조성물의 고형분으로서 통상 10~20%, 바람직하게는 13~18%이다.
- [0438] 기관 상에 본 발명의 착색 감광성 조성물에 의한 도막을 형성하는 경우, 상기 도막의 두께(프리베이킹 처리 후)로서는 일반적으로 0.3~5.0 μ m이며, 바람직하게는 0.5~4.0 μ m, 가장 바람직하게는 0.5~3.0 μ m이다.
- [0439] 또한, 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 경우이면 도막의 두께(프리베이킹 처리 후)는 0.5~5.0 μ m의 범위가 바람직하다.
- [0440] 상술한 바와 같이 하여 형성된 도막에 대해서는 통상은 프리베이킹 처리를 실시한다. 필요에 따라서는 프리베이킹 전에 진공 건조 처리를 실시할 수도 있다.
- [0441] 진공 건조의 조건은 진공도가 통상 0.1~1.0torr, 바람직하게는 0.2~0.5torr 정도이다.
- [0442] 또한, 프리베이킹 처리는 핫 플레이트, 오븐 등을 이용하여 50~140℃의 온도 범위에서 바람직하게는 70~110℃ 정도이며, 10~300초의 조건으로 행할 수 있다. 또한, 프리베이킹 처리에는 고주파 처리 등을 병용해도 좋다. 고주파 처리는 단독으로도 사용 가능하다.
- [0443] 이 프리베이킹 처리에 의해 착색 감광성 조성물층이 형성된다.
- [0444] [노광 공정]
- [0445] 노광 공정에서는 상술한 바와 같이 해서 형성된 착색 감광성 조성물층에 대하여 소정의 마스크 패턴을 통해 노광을 행한다.
- [0446] 노광시에 사용되는 방사선으로서 특히 g선, h선, i선, j선 등의 자외선이 바람직하다.
- [0447] 본 발명에서는 표시 장치용 컬러 필터를 제조하기 위해서 프록시미티 노광기, 미러 프로젝션 노광기에 의해 주로, h선, i선을 사용한 노광이 바람직하게 사용된다.
- [0448] 또한, TFT 방식 액정 구동용 기관을 이용하여 컬러 필터를 제조할 때에는 사용되는 포토마스크는 화소(착색 패턴)를 형성하기 위한 패턴 외에 스트루홀 또는 π 자형의 함몰부를 형성하기 위한 패턴이 형성되어 있는 것이 사용된다.
- [0449] [현상 공정]
- [0450] 현상 공정에서는 노광 후의 착색 감광성 조성물층의 미경화부를 현상액에 용출시켜 경화분만을 기관 상에 잔존시킨다.
- [0451] 현상 온도로서는 통상 20~30℃이며, 현상 시간으로서는 20~90초이다.
- [0452] 현상액으로서 미경화부에 있어서의 착색 감광성 조성물층을 용해하는 한편, 경화부를 용해하지 않는 것이면 어느 것이나 사용할 수 있다.
- [0453] 구체적으로는 여러가지의 유기 용제의 조합이나 알칼리성의 수용액을 사용할 수 있다.
- [0454] 현상에 사용되는 유기 용제로서는 본 발명의 착색 감광성 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 상술한 용제를 예시할 수 있다.
- [0455] 또한, 알칼리성의 수용액으로서 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테

트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 알칼리성 화합물을 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%가 되도록 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다.

- [0456] 알칼리성 수용액에는 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면활성제 등을 적당량 첨가할 수도 있다.
- [0457] 현상 방식은 딥 방식, 샤워 방식, 스프레이 방식 등 어느 것이나 좋고, 이것에 스윙 방식, 스핀 방식, 초음파 방식 등을 조합해도 좋다. 현상액에 접촉되기 전에 피현상면을 미리 물 등에 의해 적셔 두어 현상 불균일을 방지할 수도 있다. 또한, 기판을 경사지게 하여 현상할 수도 있다.
- [0458] 현상 처리 후에는 잉여 현상액을 세정 제거하는 린스 처리를 거쳐 건조를 실시한 후, 경화를 완전한 것으로 하기 위해서 가열 처리(포스트베이킹)가 실시된다.
- [0459] 린스 처리는 통상은 순수에 의해 행하지만 액 절약성을 위해서 최종 세정에서 순수를 사용하고, 세정 초기는 사용이 완료된 순수를 사용하거나 또한 기판을 경사지게 하여 세정하거나 초음파 조사를 병용하는 방법도 사용해도 좋다.
- [0460] 린스 처리 후, 물 제거, 건조를 한 후에, 통상 100℃~250℃의 가열 처리를 행한다. 이 포스트베이킹은 경화를 완전한 것으로 하기 위한 현상 후의 가열이며, 200℃~250℃의 가열(하드 베이킹)에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0461] 이 가열 처리(포스트베이킹)는 현상 후의 도막을 상기 조건이 되도록 핫 플레이트나 컨벡션 오븐(열풍 순환식 건조기), 고주파 가열기 등의 가열 수단을 이용하여 연속식 또는 배치(batch)식으로 행할 수 있다.
- [0462] 이상의 각 공정을 소망의 색상수에 맞춰서 각 색마다 순차적으로 반복하여 행함으로써 복수색이 착색된 경화막(착색 패턴)이 형성되어 이루어지는 컬러 필터층을 제작할 수 있다.
- [0463] <<유기 발광 소자>>
- [0464] 본 발명에 사용되는 유기 발광 소자는 430nm~480nm의 범위로 발광 강도가 최대가 되는 피크 파장(λ_1)을 갖는 발광 소자 또는 430nm~480nm의 범위로 제 1 발광 강도의 피크 파장(λ_1')을 갖고, 500nm~550nm의 범위로 제 2 발광 강도의 피크 파장(λ_2)을 갖고, 600nm~650nm의 범위로 제 3 발광 강도의 피크 파장(λ_3)을 갖는 발광 소자인 분광 특성을 갖고, 또한 컬러 필터를 구비하는 표시 장치에 있어서 색 특성이 우수하고, 또한 투과율이 높은 표시 장치이다.
- [0465] 본 발명에 사용할 수 있는 발광 소자는 지지 기판 상에 설치한 적어도 양극, 발광층을 포함하는 유기 화합물층 및 음극으로 이루어지는 발광 소자에 있어서 발광 파장 피크 400~500nm의 청색 발광재, 500~570nm의 녹색 발광재 및 580~670nm의 적색 발광재를 상기 발광층에 함유하는 발광 소자이다.
- [0466] 본 발명의 표시 소자는 예를 들면, 투명 기판 상에 컬러 필터층, TFT 회로, 유기 EL층, 공통 전극을 이 순서로 적층하여 구성될 수 있다.
- [0467] 투명 기판으로서 유리 또는 플라스틱을 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 폴리이미드(PI) 등을 사용할 수 있다. 투명 기판이 플라스틱인 경우, SiO₂, SiON, Al₂O₃, Y₂O₃ 등의 배리어막을 설치하여 수분이나 산소의 투과를 방지하는 것이 바람직하다.
- [0468] 컬러 필터층은 적어도 RGB를 함유하고, 그 중 Green 컬러 필터층이 상기한 특징적인 안료를 함유하여 구성된다.
- [0469] 컬러 필터층의 구성은 이것에 한정되지 않고, 예를 들면, RGB 뿐만 아니라 RRGB라도 좋고, RGBW라도 좋다. 여기에서, W는 흰색을 나타내고, 유기 EL층이 흰색 발광인 경우만 사용할 수 있다.
- [0470] 또한, RGB 컬러 필터층은 통상의 투과 대역 제한형(특정 파장 영역의 광을 차광 또는 감소시키는 타입의 컬러 필터)이라도 좋고, 청색광을 받아 적색이나 녹색으로 변환되는 색 변환형이라도 좋다. 투과 대역 제한형 컬러 필터는 안료를 분산시킨 레지스트이며, 색 변환형 컬러 필터는 형광 색소를 혼합한 레지스트이다. 이들은 통상의 네거티브형 레지스트와 같이 노광·현상·소성에 의해 형성할 수 있다. 이 상세한 것은 상술한 바와 같다.
- [0471] 여기에서 사용되는 TFT 회로는 예를 들면, 적어도 2개 이상의 TFT와 1개 이상의 커패시터를 갖는 것이며, 전압 구동이어도 전류 구동이어도 좋다. 또는 그 밖에 공지된 TFT 회로 구조를 사용해도 좋다.
- [0472] 또한, 본 발명에서는 TFT의 반도체층으로서 산화물 반도체를 사용할 수 있다. 산화물 반도체는 투명하므로 전극

이나 절연층에도 투명 재료를 사용하면 투명한 TFT로 할 수 있고, 개구율의 악화를 방지할 수 있다. 또한 종래의 어모퍼스 Si나 폴리 Si의 성막에는 200℃ 이상의 고온 프로세스가 필요한 것에 대하여 산화물 반도체에는 실온~200℃ 이하의 저온 성막이라도 양호하게 동작하는 것이 많고, 이 후의 다른 공정(포토리소그래피나 유기 EL층, 공통 전극의 형성)도 모두 200℃ 이하에서 행할 수 있기 때문에 컬러 필터층을 열에 의해 손상시킬 가능성이 적다는 이점이 있다. 또한, 컬러 필터층의 제작도 200℃ 이하에서 행하면 기관으로서 플라스틱을 사용하는 것이 가능하게 되고, 플렉시블한 EL 디스플레이로 할 수도 있다.

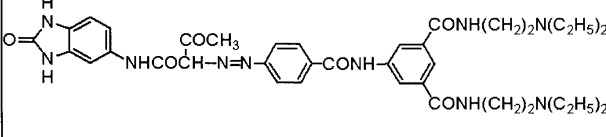
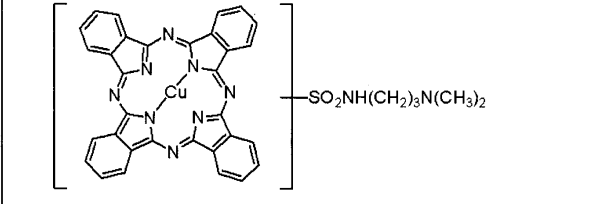
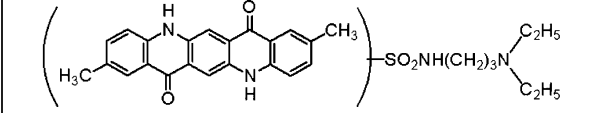
- [0473] 또한, 종래 TFT 회로의 모든 TFT의 반도체층은 단일면으로 형성되어 있었다. 그러나, 산화물 반도체를 사용함으로써 저렴한 스퍼터법을 사용할 수 있기 때문에 층마다 산화물 반도체의 형성 조건이 달라도 좋은 2층 이상의 산화물 반도체층을 사용할 수 있어 회로 설계의 자유도가 커진다. 주사 TFT와 구동 TFT의 반도체를 다른 층으로 형성하는 경우, 주사 TFT와 구동 TFT의 특성을 예를 들면, 주사 TFT에서는 오프 전류가 작은 TFT, 구동 TFT에서는 온 전류가 큰 TFT라고 하는 바와 같이, 서로가 적절하게 다르도록 해도 좋다. 또는 예를 들면, TFT의 한쪽을 n형, 다른 쪽을 p형으로 할 수도 있다. 또한, 회로에 따라서는 제 1 절연층이나 제 2 절연층에 개구부를 형성할 필요가 없어지고, 신뢰성이 높아짐과 아울러, 공정을 간략화할 수 있다.
- [0474] 산화물 반도체로서는 적어도 In, Ga, Zn, Sn, Mg 중 어느 1종의 원소를 함유하는 산화물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 산화인듐, 산화아연, 산화주석, ZnMg 산화물, InGaZn 산화물, In_xZn_{1-x} 산화물, In_xSn_{1-x} 산화물, $In_x(Zn, Sn)_{1-x}$ 산화물, GaSn 산화물, InGaSn 산화물, InGaZnMg 산화물 등을 예시할 수 있다. 이들은 스퍼터, 레이저 어브레이션, 증착 등에 의해 성막할 수 있다.
- [0475] 특히 InGaZn 산화물은 실온 이상 200℃ 이하의 어느 온도에서 스퍼터 성막해도 캐리어 이동도 $5cm^2/Vs$ 이상을 용이하고 또한 재현성 좋게 얻을 수 있어 바람직한 재료이다. 또한, InGaZnMg 산화물은 InGaZn 산화물과 동등한 캐리어 이동도를 갖고, 또한 밴드 갭이 크므로 자외선에 강하다(오동작되기 어렵다)라는 특징을 갖고 있다. 여기에서, InGaZn 산화물은 조성비가 In:Ga:Zn=0:1:1:1:4에 가까운 것이지만 실제로는 약간의 산소 구멍이 존재하고, 약간의 금속 조성 어긋남이 있어도 특성은 변하지 않으므로 조성비는 In:Ga:Zn:O=(0.7~1.3):(0.7~1.3):(0.7~1.3):(3~4)가 허용된다.
- [0476] 또한 어모퍼스 상태를 기본으로 하지만 일부 미결정 구조를 함유해도 좋다. 또한, InGaZnMg 산화물은 InGaZn 산화물의 Zn의 일부(50% 이하)를 Mg로 치환한 것이다. 스퍼터로서는 RF 또는 DC의 반응성 스퍼터가 바람직하다.
- [0477] 전극으로서 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO) 등이 바람직하게 사용된다.
- [0478] 절연층으로서 산화실리콘 SiO_x , 질화실리콘 SiN_x , 산화알루미늄 Al_2O_3 , 산화탄탈 TaO_x , 산화이트륨 Y_2O_3 , 질소탄탈 TaN_x 등의 산화막이나 질화막 등이 바람직하게 사용된다.
- [0479] 이들도 실온 이상 200℃ 이하의 온도에서 스퍼터, 레이저 어브레이션, 증착 등에 의해 성막할 수 있다. 특히, 반응성 스퍼터가 바람직하다. 제막 후에는 포스트아닐을 행해도 좋다. 이 때, 포스트아닐의 온도도 200℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0480] 본 발명에서는 더욱 투명한 유기 절연층을 사용하는 것도 가능하다. 예를 들면, 불소 수지나 폴리비닐알코올, 에폭시, 아크릴 등을 사용할 수 있다. 감광성 수지를 사용하면 패터닝이 용이하게 된다. 또한, 이종의 절연층을 겹쳐도 좋다.
- [0481] 이렇게 전극, 반도체, 절연층 전체에 투명 재료를 사용하면 TFT 회로 전체가 투명하게 되어 개구율을 높이는 것이 가능하다. 또한, 전극, 반도체, 절연층의 패터닝에는 포토리소+에칭이 사용되지만 포토리소 공정은 통상 120℃ 이하이며, 에칭도 수습℃ 이하이다.
- [0482] 화소 전극 상에는 유기 EL층이 형성된다. 유기 EL층으로서 통상 정공 수송층, 발광층 등의 적층 구조가 사용된다.
- [0483] 정공 수송층을 구성하는 재료로서는 폴리아닐린 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌술폰산의 혼합물(PEDOT:PSS) 등의 도전성 고분자 재료를 예시할 수 있다.
- [0484] 이들 정공 수송 재료는 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 초산에틸, 초산부틸, 물 등의 단독 또는 혼합 용매에 용해 또는 분산시키고, 스프인 코트, 바 코트, 와이어 코트, 슬릿 코트 등의 코팅법에 의해 도포할 수 있다. 또한, 필요에 따라 패터닝을 행해도 좋다.

다.

- [0485] 정공 수송층에는 필요에 따라 계면활성제, 산화 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제 등을 첨가해도 좋다. 정공 수송층의 막 두께는 10nm~200nm의 범위가 바람직하다. 또는 TPD(트리페닐디아민), α -NPD(비스[N-나프틸-N-페닐]벤지딘) 등의 저분자 재료를 사용해도 좋다.
- [0486] 정공 수송층 상에는 발광층을 적층한다. 발광층은 단층 구조에 한정되지 않고, 전하 수송층 등을 더 형성한 다층 구조라도 좋다. 발광층으로서는 예를 들면, 쿠마린(coumarin)계 발광 재료, 페릴렌계 발광 재료, 피란계 발광 재료, 안트라논계 발광 재료, 포르피린계 발광 재료, 퀴나크리돈계 발광 재료, N,N'-디아킬 치환 퀴나크리돈계 발광 재료, 나프탈이미드계 발광 재료, N,N'-디아릴 치환 피롤로피롤계 발광 재료, 이리듐 착체계 발광 재료 등의 유기 용체에 가용인 유기 발광 재료나 그 유기 발광 재료를 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐 카르바졸 등의 고분자 중에 분산시킨 것이나 폴리아릴렌계, 폴리아릴렌비닐렌계나 폴리플루오렌계 등의 고분자 발광체를 사용할 수 있다.
- [0487] 이들 고분자 발광체는 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 초산에틸, 초산부틸, 물 등의 단독 또는 혼합 용매에 용해되고, 스핀 코팅법, 커튼 코팅법, 바 코팅법, 와이어 코팅법, 슬릿 코팅법 등의 코팅법에 의해 도포할 수 있다. 또한, 인쇄법에 의해 발광층을 형성할 수도 있다.
- [0488] 또한, 고분자 발광체층에는 필요에 따라 계면활성제, 산화 방지제, 점도 조정제, 자외선 흡수제 등을 첨가해도 좋다.
- [0489] 발광층의 막 두께는 단층 또는 다층 구조 어느 경우이나 합쳐서 1000nm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 합쳐서 50nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0490] 다른 재료로서 알루미늄퀴놀린 착체나 디스티릴 유도체 등에 퀴나크리돈, 쿠마린 유도체, 루브렌, DCM(4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 유도체, 페릴렌, 이리듐 착체 등을 도핑한 저분자 발광체를 사용할 수 있다.
- [0491] 저분자 발광체에서는 발광색은 재료 자체나 도펀트에 의해 결정되고, 청색 발광으로서는 디스티아릴렌 유도체에 스티릴아릴렌 유도체나 스티릴아민 유도체를 도핑한 것 등, 녹색 발광으로서는 알루미늄퀴놀린 착체 등, 적색 발광으로서는 알루미늄퀴놀린 착체에 DCM을 도핑한 것 등, 백색 발광으로서는 청색 발광 재료와 황색~주황색 발광 재료를 적층한 구조 등이 사용된다. 한편, 고분자 발광체에서는 발광색은 측쇄를 바꿈으로써 조정이 가능하며, RGB 모두 동일한 기본 골격을 갖는 고분자를 사용할 수 있다. 또한, 이들을 혼합함으로써 백색 발광이 얻어진다.
- [0492] 유기 EL층을 RGB 분할 도포 방식(shadow-mask patterning method)에 의해 형성하는 경우, 저분자 발광층의 경우에는 마스크 증착에 의해 행하게 되지만 대면적에 균일한 분할 도포를 행하는 것은 곤란하다. 고분자 발광층의 경우에는 인쇄법을 사용할 수 있어 대면적에 균일한 분할 도포를 행할 수 있다. 인쇄법으로서는 잉크젯, 반전 인쇄, 플렉소 인쇄 등을 사용할 수 있다. 특히 플렉소 인쇄는 대면적에 균일한 인쇄를 단시간에 행할 수 있어 가장 바람직하다. 또한, 마스크 증착에서도 잉크젯, 반전 인쇄, 플렉소 인쇄 등의 인쇄법에서도 기관 온도는 실온이 좋다.
- [0493] 공통 전극으로서는 유기 EL층의 발광 특성에 따른 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 리튬, 마그네슘, 칼슘, 이테르븀, 알루미늄 등의 금속 단체나 이들의 합금 또는 이들과 금, 은 등의 안정적인 금속의 합금 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는 통상의 저항 가열, EB 가열 등의 진공 증착법 등에 의해 형성할 수 있고, 막 두께는 특별히 한정되지 않지만 1nm 이상 500nm 이하의 범위가 바람직하다. 또한, 불화 리튬 등의 박막을 음극층과 발광층 사이에 형성해도 좋다. 또한, 음극층 상에 절연성의 무기물이나 수지 등에 의한 보호층을 형성해도 좋다. 이들 공정도 기관 온도는 실온이 좋다.
- [0494] 이어서, 본 발명의 컬러 EL 디스플레이의 제조 방법에 대해서 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다.
- [0495] (컬러 필터층의 제작)
- [0496] 투명 기관(10)으로서 유리를 사용하고, 그 위에 안료 분산 레지스트 도포·노광·현상·소성에 의해 컬러 필터층(12)을 형성했다{도 1, 스텝(1)}. 12(R)는 적색, 12(G)는 녹색, 12(B)는 청색의 컬러 필터층을 나타내고, 120C는 오버코트층을 나타낸다.

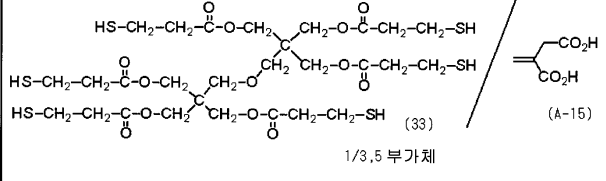
- [0497] 단, 오버코트층(120C)에서는 노광·현상은 불필요하다. 소성 온도는 220℃였다.
- [0498] 이렇게 하여 컬러 필터층(12)을 형성했다.
- [0499] 이어서, 게이트 전극(G1)·커패시터 전극(C)을 포함하는 제 1 전극층(14)으로서 ITO를, ITO를 타깃으로 하여 Ar+O₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, DC 스퍼터)에 의해 성막하고, 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(2)}. 그리고, 제 1 절연층(16)으로서 SiON을, SiN을 타깃으로 하여 Ar+O₂+N₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, RF 스퍼터), 제 1 반도체층(18)으로서 InGaZn 산화물을, InGaZnO₄를 타깃으로 하여 Ar+O₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, RF 스퍼터)에 의해 연속 성막하고, 제 1 반도체층(18)을 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(3)}.
- [0500] 또한, 미리 포토레지스트 패턴 형성 후에 소스 전극(S1), 드레인 전극(D1) 겸 게이트 전극(G2)을 포함하는 제 2 전극층(20)으로서 ITO를 제 1 전극층(14)과 동일한 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(4)}. 그리고, 제 2 절연층(22)으로서 SiON을, 제 2 반도체층(24)으로서 InGaZn 산화물을 반응성 스퍼터에 의해 연속 성막하고, 제 2 반도체층(24)을 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(1)}.
- [0501] 단, 제 2 반도체층(24)의 성막시의 O₂ 유량을 제 1 반도체층(18)의 성막시보다 작게 했다. 또한, 미리 포토레지스트 패턴 형성 후에 소스 전극(S2), 드레인 전극(D2)을 포함하는 제 3 전극층(26)으로서 ITO를 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(2)}.
- [0502] 그리고, 제 3 절연층(28)으로서 우선 미리 제 3 전극층(26)의 소스 전극(S2) 상에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, SiON을 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 소스 전극(S2)에 개구를 갖는 형상으로 패터닝하고, 또한 감광성 아크릴 수지를 도포·노광·현상하여 2층 절연막으로 했다{도 2, 스텝(3)}. 또한, 제 4 전극층(30)으로서 ITO를 성막하고, 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(4)}. 여기에서는 제 4 전극층이 화소 전극이 된다.
- [0503] 그 후, 유기 EL층(32)을 형성한다.
- [0504] 우선, 전면에 정공 수송층(34)으로서 PEDOT:PSS의 수용액을 스핀 코트하고, 110℃에서 소성했다{도 3, 스텝(1)}. 이어서, 발광층(36)으로서 니치아카가쿠코교(주)제 LED-b5를 스핀 코트하고, 100℃에서 소성했다{도 3, 스텝(2)}.
- [0505] 또한, 증착에 의해 공통 전극(38)으로서 칼슘을 10nm, 은을 300nm, 전면에 성막했다{도 3, 스텝(3)}. 마지막에 부재 16~38로 이루어지는 적층체(50) 전체를 밀봉 유리(40)로 덮었다{도 3, 스텝(4)}.
- [0506] 본 발명의 표시 장치에서는 이러한 유기 발광 소자와 특정 안료를 함유하는 컬러 필터층을 구비함으로써 높은 투과율과 양호한 색재현성을 달성한 것이다.
- [0507] 본 발명의 표시 장치에 있어서의 유기 발광 소자는 상기와 같은 발광 특성을 갖는 유기 EL 발광 소자이면 상기 형태에 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, 마이크로 캐비티 구조를 갖고, 500nm~600nm의 범위로 최대 발광 강도의 파장을 갖는 것과 같은 유기 EL 발광 소자와, 본 발명에 있어서의 특정 안료를 함유하는 컬러 필터층을 조합하여 사용한 경우라도 본 발명의 우수한 효과를 발휘하는 것이다.
- [0508] (실시예)
- [0509] 이하에 실시예를 예로 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명의 범위는 이하의 구체예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 부 및 %는 특별히 언급하지 않는 한, 모두 질량 기준인 것으로 한다.
- [0510] 우선, 컬러 필터층의 형성에 사용하는 안료 분산 조성물의 조정 방법을 나타낸다.
- [0511] 실시예에 사용한 안료 유도체 및 분산제를 이하에 나타낸다.

표 1

안료 유도체	구조
a	
b	
c	

[0512]

표 2

분산제	구조	분자량
I		10000
II	BzMA/MMA=70/30 wt%	10000

BzMA/MMA : 메타크릴산벤질/메타크릴산메틸 공중합체

[0513]

[0514]

<Green 안료 분산 조성물(1)의 조정>

[0515]

분산체 조성(1)

[0516]

· 피그먼트 그린 7(PG7) 13.50부

[0517]

· 안료 유도체(b)(상기 구조) 1.50부

[0518]

· 분산제 I(상기 구조)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0519]

아세테이트 용액(고형분: 30질량%) 30.00부

[0520]

· 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 55.00부

[0521]

상기 분산체 조성(1)을 3000rpm의 조건으로 호모지나이저를 이용하여 1시간 교반했다. 얻어진 혼합 용액을 0.3 mm 직경의 지르코니아 비즈를 사용한 비즈 분산기(상품명: 디스퍼맷, GETZMANN사제)에 의해 3시간 미분산 처리를 실시하여 안료 분산 조성물(1)을 얻었다.

[0522]

<안료 분산 조성물(2)>

[0523]

상기 분산체 조성 1에 있어서의 피그먼트 그린 7을 알루미늄프탈로시아닌{상기 구조식(II)}으로 변경한 이외에

는 마찬가지로 안료 분산 조성물(2)를 얻었다.

[0524] <안료 분산 조성물(3)>

[0525] 상기 분산체 조성 1에 있어서의 피그먼트 그린 7을 피그먼트 그린 36으로 변경한 이외에는 마찬가지로 안료 분산 조성물(3)을 얻었다.

[0526] <안료 분산 조성물(4)>

[0527] 상기 분산체 조성 1에 있어서의 피그먼트 그린 7을 피그먼트 옐로우 150으로, 안료 유도체 b를 안료 유도체 a로 변경한 이외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(4)를 얻었다.

[0528] <안료 분산 조성물(5)>

[0529] (솔트 밀링을 사용한 처리 안료 1의 제조법)

[0530] 피그먼트 옐로우 185(TEM 촬상에 있어서의 1차 입경: 45nm, 이하, 적당히 PY185라고 칭함.) 98g, 염화나트륨(평균 입경 10 μ m) 1000g, 안료 유도체(a) 2g을 니더(이노우에세이사쿠쇼사제)에 주입하고, 이어서 디에틸렌글리콜 200g을 첨가하고, 온도 50 $^{\circ}$ C로 유지하면서 8시간 혼련했다.

[0531] 얻어진 혼합물을 온수(약 12리터)에 투입하고, 약 80 $^{\circ}$ C로 가열하면서 하이 스피드 믹서로 약 1시간 교반하여 슬러리상으로 한 후, 여과, 수세하여 염화나트륨 및 용제를 제거하고, 80 $^{\circ}$ C의 열풍 오븐에서 약 24시간 건조시켜 처리 안료 1을 얻었다.

[0532] (안료 분산 조성물의 조제)

[0533] 이하와 같이 해서 안료 분산 조성물을 조제했다.

[0534] [조성(1)]

[0535] · 상기 방법에 의해 얻어진 처리 안료 1 13.78부

[0536] · 안료 유도체(a)(상기 구조) 1.22부

[0537] · 분산제 I(상기 구조)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0538] 아세테이트 용액(고형분: 30질량%) 30.00부

[0539] · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 55.00부

[0540] 상기 조성(1)을 3000rpm의 조건으로 호모지나이저를 이용하여 1시간 교반했다. 얻어진 혼합 용액을 0.3mm 직경의 지르코니아 비즈를 사용한 비즈 분산기(상품명: 디스퍼멧, GETZMANN사제)에 의해 3시간 미분산 처리를 실시하여 안료 분산 조성물(5)를 얻었다.

[0541] <안료 분산 조성물(6)>

[0542] 안료 분산 조성물(5)의 조정에 있어서의 처리 안료 제작에 있어서 PY185의 함유량을 95g으로 하고, 안료 유도체 a의 함유량을 5g으로 바꾸고, 안료 분산 조성물의 처리 안료를 14.21부, 안료 유도체 (a)를 0.79부로 변경한 이외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(6)을 얻었다.

[0543] <안료 분산 조성물(7)>

[0544] 안료 분산 조성물(5)의 조정에 있어서의 처리 안료 제작에 있어서 안료 유도체 a를 안료 유도체 c로 바꾼 이외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(7)을 얻었다.

[0545] <안료 분산 조성물(8)>

[0546] 안료 분산 조성물(5)의 조정에 있어서의 처리 안료 제작에 있어서 안료 유도체 a를 안료 유도체 c로 바꾸고, 분산제 I를 분산제 II의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액(고형분: 30질량%)으로 바꾼 이외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(8)을 얻었다.

[0547] <안료 분산 조성물(9)>

[0548] 안료 분산 조성물(5)의 조정에 있어서 PY185를 처리 안료 1로 하지 않고, 무처리의 PY185를 사용한 외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(9)을 얻었다.

- [0549] <안료 분산 조성물(10)>
- [0550] 안료 분산 조성물(5)의 조정에 있어서 분산제 I를 분산제 II의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로 바꾼 이외에는 마찬가지로 해서 안료 분산 조성물(10)을 얻었다.
- [0551] 점도의 측정, 평가
- [0552] 얻어진 안료 분산 조성물에 대해서 E형 점도계를 이용하여 분산 직후의 안료 분산 조성물의 점도(η_1) 및 분산 후(실온에서) 1주일 경과한 후의 안료 분산 조성물의 점도(η_2)를 측정하고, 증점의 정도를 평가했다. 여기에서, 점도가 낮은 것은 분산제에 기인하는 점도의 상승이 억제되어 있고, 안료의 분산성 및 분산 안정성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0553] 안료 분산 조성물의 점도 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 표 3에 나타내는 바와 같이, 특정 안료 유도체와 특정 분산제를 사용한 안료 분산 조성물(1)~ (7) 및 (9)에 있어서 분산성, 분산 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 3

	안료 1차입경 (nm)	유도체/분산제	점도 (mPa·s)	
			η_1	η_2
안료분산조성물(1)	35	b/I	12.8	13.3
안료분산조성물(2)	35	b/I	14.3	15.2
안료분산조성물(3)	30	b/I	10.7	10.9
안료분산조성물(4)	25	a/I	18.2	19.5
안료분산조성물(5)	30	a/I	15.2	15.3
안료분산조성물(6)	19	a/I	18.6	19.2
안료분산조성물(7)	30	c/I	16.8	17.5
안료분산조성물(8)	30	c/II	34.6	42.1
안료분산조성물(9)	45	a/I	14.8	15.0
안료분산조성물(10)	45	a/II	28.3	32.5

- [0554]
- [0555] 이하, 본 발명의 표시 장치의 제작 방법을 도 1~도 3을 참조해서 설명한다.
- [0556] (컬러 필터층의 제작)
- [0557] 투명 기판(10)으로서 유리를 사용하고, 그 위에 안료 분산 레지스트 도포·노광·현상·소성에 의해 컬러 필터층(12)을 형성했다(도 1, 스텝(1)). 12(R)는 적색, 12(G)는 녹색, 12(B)는 청색의 컬러 필터층을 나타내고, 120C는 오버코트층을 나타낸다.
- [0558] 오버코트층(120C)은 도포액을 도포한 후, 노광·현상을 행하지 않고, 도막을 건조시켜 제막했다. 그 후, 220℃에서 소성 온도했다. 이렇게 하여 기판(10) 상에 오버코트층(120C)을 갖는 컬러 필터층(12)이 형성되었다.
- [0559] (Green 컬러 필터층)
- [0560] 상기 컬러 필터층의 형성에 있어서, Green 컬러 필터층{12(G)} 도포액으로서 하기 착색 감광성 조성물(G)을 사용했다.
- [0561] (도포액(G) 조성)
- [0562] <실시에 1>
- [0563] 안료 분산 조성물(1) 30.80부
- [0564] 안료 분산 조성물(5) 19.10부
- [0565] 중합성 화합물 디펜타에리스리톨펜타·헥사아크릴레이트 5.30부

- [0566] 알칼리 가용성 수지 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체= 75/25[질량비], 중량 평균 분자량 Mw: 1000)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액(고형분: 45질량%) 3.50부
- [0567] 광중합 개시제: 1,3-비스트리할로메틸-5-벤조옥솔란트리아진 3.00부
- [0568] 광중합 개시제: 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)
- [0569] -부탄-1-온 2.00부
- [0570] 광중합 개시제: 디에틸티옥산톤 1.00부
- [0571] 에폭시 수지(상품명 EHPPE 3150 다이셀카가쿠사제) 1.00부
- [0572] 중합 금지제: p-메톡시페놀 0.001부
- [0573] 불소계 계면활성제(상품명: 메가팩 R08 DIC제) 0.02부
- [0574] 용제 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 34.80부
- [0575] 또한, 실시예 2~8, 비교예 1~6에 있어서는 실시예 1에 있어서의 안료 분산 조성물의 종류·양비를 표 4에 기재된 바와 같이 변경하고, 전체 고형분이 실시예 1과 다르지 않도록 알칼리 가용성 수지, 용제의 양을 조정한 이외에는 마찬가지로 하여 착색 감광성 조성물을 조제했다.
- [0576] <화소의 형성>
- [0577] 얻어진 착색 감광성 조성물(G)을 유리 기판에 프리베이킹 후의 막 두께가 3.0 μ m가 되도록 스핀 도포하고, 100℃의 핫 플레이트에서 80초간 건조시켰다(프리베이킹). 그 후, 마스크를 통해 도막의 전면에서 200mJ/cm²(조도 20mW/cm²) 노광하고, 노광 후의 도막을 알칼리 현상액 CDK-1{후지필름일렉트로닉스머테리얼즈(주)제}의 1% 수용액을 샤워상으로 산포하여 현상을 행했다. 그 후, 순수를 샤워상으로 산포하여 현상액을 씻어 버렸다. 그리고, 상기한 바와 같이 광경화 처리 및 현상 처리가 실시된 도막을 220℃의 오븐에서 30분 가열 처리하고(포스트베이킹), 유리 기판 상에 컬러 필터층용 착색 수지 피막(착색 패턴)을 형성하여 착색 수지 피막을 갖는 기판(착색 기판)을 제작했다.
- [0578] <오버코트층의 형성>
- [0579] 이하의 조성을 이용하여 착색 기판 상에 오버코트층을 형성했다.
- [0580] · 중합성 불포화기 함유 아크릴 수지(열경화성 수지 성분)
- [0581] [부틸메타크릴레이트/메타크릴산/메타크릴산·에폭시
- [0582] 시클로헥실메틸메타크릴레이트 부가체(=20/8/72[몰비])
- [0583] 공중합체, 산가 15mgKOH/g, 중합성 불포화기 당량= 298,
- [0584] 중량 평균 분자량 8600] 7.50부
- [0585] · 에틸에톡시프로피오네이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(=40/60 [질량비]) 150.00부
- [0586] · 불소계 계면활성제(상품명: 메가팩 R08 DIC제) 0.02부
- [0587] 단, 오버코트층에서는 노광·현상은 불필요하다. 220℃의 오븐에서 10분 가열 처리했다(포스트베이킹).
- [0588] 이렇게 하여 컬러 필터층(12)을 형성했다.
- [0589] <착색 패턴의 평가>
- [0590] -현상성의 평가-
- [0591] 상기한 바와 같이 해서 형성된 착색 패턴을 주사형 전자 현미경(SEM)의 20000배의 촬영 화상에 의해 비화상부의 현상성을 확인하고, 비화상부에 남은 입자상 잔사물의 수를 측정하여 하기 기준에 의해 평가했다.
- [0592] ○: 확인되는 입자상 잔사물이 5개 이하
- [0593] △: 확인되는 입자상 잔사물이 6개~10개

- [0594] ×: 확인되는 입자상 잔사물이 11개 이상
- [0595] 이어서, 게이트 전극(G1)·커패시터 전극(C)을 포함하는 제 1 전극층(14)으로서 ITO를, ITO를 타깃으로 하여 Ar+O₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, DC 스퍼터)에 의해 성막하고, 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(2)}. 그리고, 제 1 절연층(16)으로서 SiON을, SiN을 타깃으로 하여 Ar+O₂+N₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, RF 스퍼터), 제 1 반도체층(18)으로서 InGaZn 산화물을 InGaZnO₄를 타깃으로 하여 Ar+O₂ 가스하에서의 반응성 스퍼터(실온, RF 스퍼터)에 의해 연속 성막하고, 제 1 반도체층(18)을 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(3)}.
- [0596] 또한, 미리 포토레지스트 패턴 형성 후에 소스 전극(S1), 드레인 전극(D1) 겸 게이트 전극(G2)을 포함하는 제 2 전극층(20)으로서 ITO를, 제 1 전극층(14)과 동일한 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 패터닝했다{도 1, 스텝(4)}. 또한, 제 2 절연층(22)으로서 산화 질화 실리콘(SiON)을, 제 2 반도체층(24)으로서 InGaZn 산화물을 반응성 스퍼터에 의해 연속 성막하고, 제 2 반도체층(24)을 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(1)}.
- [0597] 여기에서, 제 2 반도체층(24)의 성막시의 O₂ 유량을 제 1 반도체층(18)의 성막시보다 작게 했다. 또한, 미리 포토레지스트 패턴 형성 후에 소스 전극(S2), 드레인 전극(D2)을 포함하는 제 3 전극층(26)으로서 ITO를 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(2)}.
- [0598] 그리고, 제 3 절연층(28)으로서 우선 미리 제 3 전극층(26)의 소스 전극(S2) 상에 포토레지스트 패턴을 형성한 후, SiON을 반응성 스퍼터에 의해 성막하고, 리프트 오프에 의해 소스 전극(S2)에 개구를 갖는 형상으로 패터닝하고, 또한 감광성 아크릴 수지를 도포·노광·현상하여 2층 절연막으로 했다{도 2, 스텝(3)}. 또한, 제 4 전극층(30)으로서 ITO를 성막하고, 포토레지스트 도포·노광·현상·염산에 의한 웨트 에칭·레지스트 박리에 의해 패터닝했다{도 2, 스텝(4)}. 여기에서는 제 4 전극층이 화소 전극이 된다.
- [0599] 그 후, 유기 EL층(32)을 형성했다.
- [0600] 우선, 전면에 정공 수송층(34)으로서 PEDOT:PSS의 수용액을 스핀 코트하고, 110℃에서 소성했다{도 3, 스텝(1)}. 이어서, 발광층(36)으로서 니치아카가쿠코교(주)제 LED-b5를 스핀 코트하고, 100℃에서 소성했다{도 3, 스텝(2)}.
- [0601] 이 발광 특성 스펙트럼을 도 4에 나타낸다. 도 4에 명백한 바와 같이, 이 유기 EL 소자는 430nm~480nm의 범위로 발광 강도가 최대가 되는 피크 파장(λ₁)을 갖는 발광 소자이다.
- [0602] 또한, 증착에 의해 공통 전극(38)으로서 칼슘을 10nm, 은을 300nm, 전면에 성막했다{도 3, 스텝(3)}. 마지막에 부재 16~38로 이루어지는 적층체(50) 전체를 밀봉 유리(40)로 덮어 표시 장치를 얻었다{도 3, 스텝(4)}.
- [0603] 이상, TFT 회로 형성 이후의 모든 공정은 200℃ 이하의 온도 조건하에서 행해졌다.
- [0604] -패널 평가-
- [0605] 상기한 바와 같이 해서 얻어진 표시 장치에 있어서 색 특성이나 투과율을 평가하는 패널 평가를 행하고, 그 결과를 하기 표 4에 병기했다.
- [0606] 토요테크니카제 소스 메저 유닛 2400형을 이용하여 직류 전압을 유기 EL 소자에 인가하여 발광시켰다.
- [0607] 발광 패널의 색도, 투과율에 있어서는 코니카미노르타사제 SR-3을 사용해서 y값, Y값을 측정하여 평가했다.
- [0608] -색재현성-
- [0609] 여기에서, y값이 높은 쪽이 색재현성이 양호하며, 이하의 기준에 의해 평가했다.
- [0610] ○: y=0.68에 도달하도록 색도 조정할 수 있었던 것
- [0611] ×: y=0.68에 도달하도록 색도 조정할 수 없었던 것
- [0612] -투과율-
- [0613] 여기에서, Y값이 높은 쪽이 투과율이 높은 것을 나타내고, 이하의 기준에 의해 평가했다.

[0614] ○: Y=28.5 이상

[0615] △: Y=28.5 미만

[0616] (실시예 2~12, 비교예 1~2)

[0617] 실시예 1에 있어서 사용한 착색 감광성 조성물(G)을 표 4에 기재된 조성이 되도록 변경한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시예 2~12, 비교예 1~2의 표시 장치를 제작하고, 마찬가지로 평가했다. 결과를 하기 표 4에 병기했다.

표 4

비교예 2	비교예 1	실시예 12	실시예 11	실시예 10	실시예 9	실시예 8	실시예 7	실시예 6	실시예 5	실시예 4	실시예 3	실시예 2	실시예 1	원료 비율		분산조성을 안료농도	원상성	패턴 평가			비고	
														PG7/PY185=100/62	PG36/PY185=100/5			색특성	색재현성	투과율		
																		x	y	Y		
																		0.230	0.680	32.3	○	
																		0.230	0.680	32.5	○	
																		0.230	0.680	30.1	○	
																		0.230	0.680	29.5	○	
																		0.230	0.680	29.8	○	
																		0.230	0.680	29.3	○	
																		0.230	0.680	32.4	○	
																		0.230	0.680	32.4	○	
																		0.230	0.680	28.1	○	
																		0.230	0.680	27.7	○	
																		0.230	0.680	27.8	○	
																		0.230	0.680	27.5	○	
																		0.230	0.637	34.9	○	
																		0.230	0.643	33.2	○	

[0618]

[0619] 표 4에 명백한 바와 같이, 특정 안료의 조합을 사용한 컬러 필터층을 갖는 실시예 1~12의 표시 장치에서는 사용한 착색 감광성 조성물의 패턴 형성성이 우수하고, 형성된 컬러 필터층은 안료 농도가 비교적 낮은 경우이어도 색재현성이 양호하며, 높은 투과율을 나타냈다. 또한, 안료의 입경이 10~40nm인 경우나 특정 안료 유도체와 특정 분산제를 함유하는 경우, 그 효과가 특히 우수한 것을 알 수 있다

도면의 간단한 설명

[0620] 도 1은 본 발명의 표시 장치의 제작 방법 중 기관 상에 제 2 전극층을 형성할 때까지의 공정{도 1의 스텝 (1)~(4)}의 한 형태를 그 단면도와 평면도에 의해 나타낸 모델도이다.

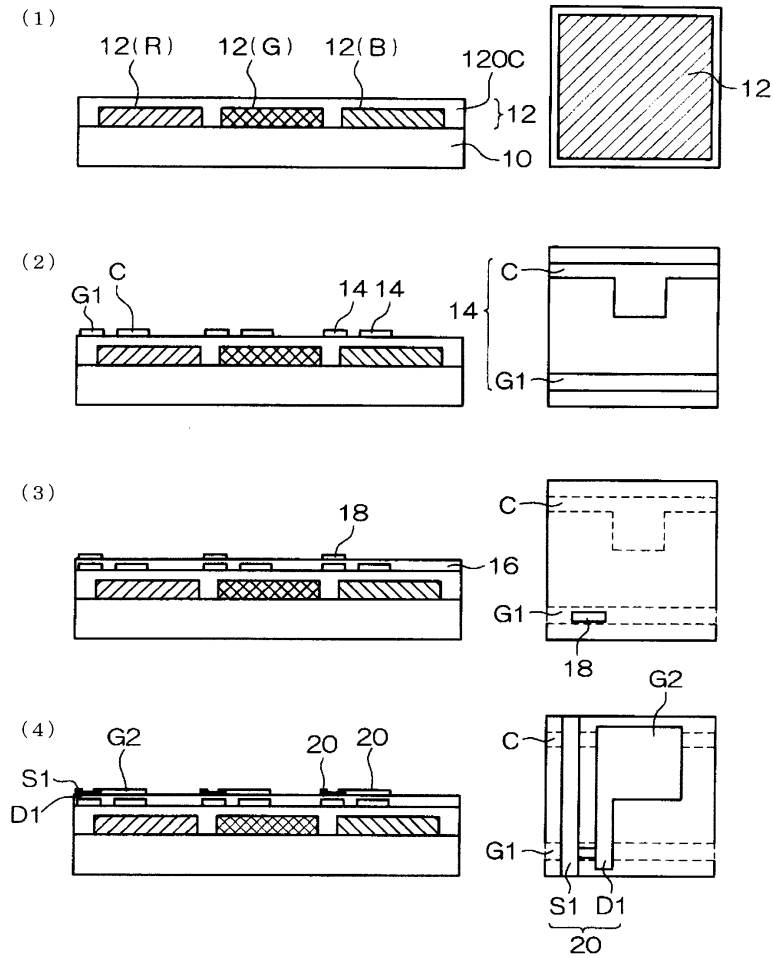
[0621] 도 2는 본 발명의 표시 장치의 제작 방법 중 제 3 반도체층 형성으로부터 제 4 전극층의 패터닝까지의 공정{도 2의 스텝(1)~(4)}의 한 형태를 그 단면도와 평면도에 의해 나타낸 모델도이다.

[0622] 도 3은 본 발명의 표시 장치의 제작 방법 중 유기 EL층의 형성으로부터 밀봉 유리를 피복할 때까지의 공정{도 3의 스텝(1)~(4)}의 한 형태를 그 단면도와 평면도에 의해 나타낸 모델도이다.

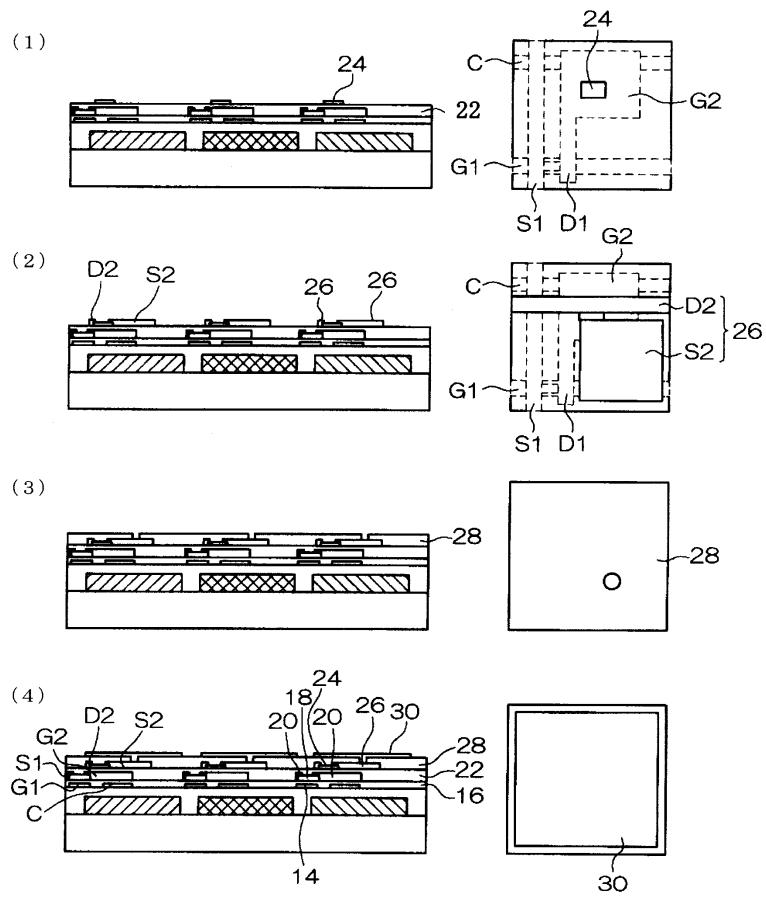
[0623] 도 4는 실시예에서 사용한 표시 장치에 있어서의 유기 EL층의 발광 특성을 나타내는 그래프이다.

도면

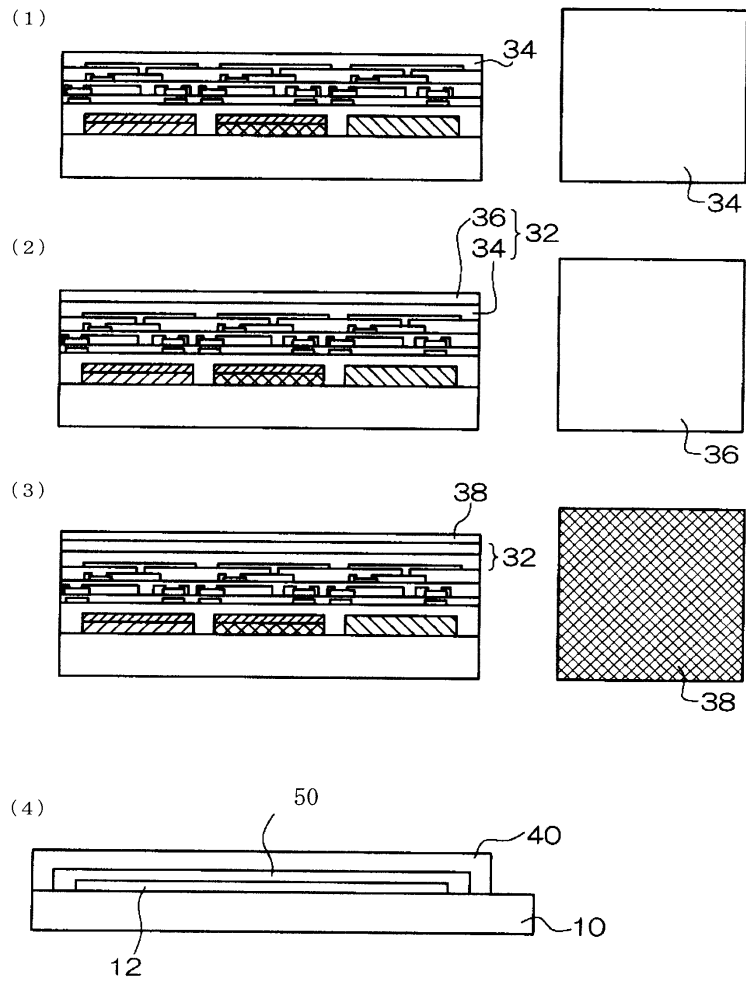
도면1



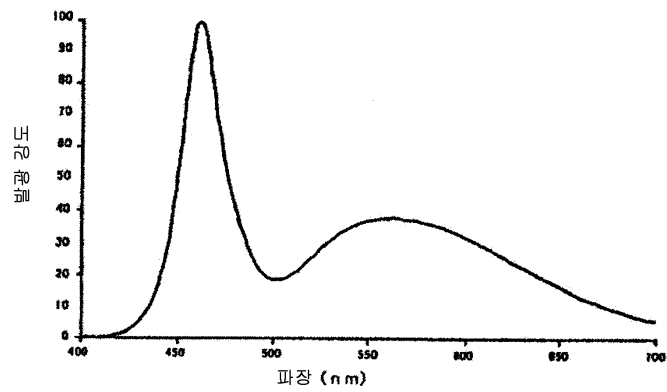
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	显示设备		
公开(公告)号	KR1020100021362A	公开(公告)日	2010-02-24
申请号	KR1020090071610	申请日	2009-08-04
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	SUZUKI SHIGEKAZU 스즈키시게카즈 MATSUMOTO KEISUKE 마츠모토케이스케		
发明人	스즈키시게카즈 마츠모토케이스케		
IPC分类号	H01L51/52 G02B5/20 H05B33/02		
CPC分类号	G02B5/201 H01L27/3244 H01L27/322 H01L51/0032		
代理人(译)	HA, 杨郁		
优先权	2008209375 2008-08-15 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种显示装置，通过在滤色器层上添加颜料衍生物，获得高透射率，优异的颜色再现性和精细加工的颜料。组成：显示设备包括有机电致发光和滤色器层（12），由红色滤色器层，绿色滤色器层和蓝色滤色器层组成。滤色器层含有颜料，颜料衍生物和分散剂。用于绿色滤色层（12G）的着色图案中包含的颜料是铝酞菁和颜料黄。绿色滤色镜层的颜料浓度为60%或更低。

