



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월09일
(11) 등록번호 10-0857811
(24) 등록일자 2008년09월03일

(51) Int. Cl.

G02F 1/1335 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0031642

(22) 출원일자 2004년05월06일

심사청구일자 2007년03월30일

(65) 공개번호 10-2004-0095670

(43) 공개일자 2004년11월15일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00128902 2003년05월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010062002 A*

KR1020010012836 A

KR1020010103193 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지 필름 일렉트로닉 머트리얼즈 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 시부야구 진구마에 6-19-20

(72) 발명자

오사다슈이치로

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸가와시리400
0후지필름아치가부시키키가이샤나미

야마시타시에

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸가와시리400
0후지필름아치가부시키키가이샤나미

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김주승

(54) 액정표시소자용 경화성 녹색 조성물 및 이를 이용한 컬러필터의 제조방법

(57) 요약

(과제)특히 녹색에 있어서의 색농도 및 색순도가 높으면서 양호한 색재현성을 얻을 수 있는 LCD용 경화성 녹색 조성물을 제공한다.

(해결수단)알칼리 가용성 수지, 착색제, 감광성 중합 성분, 및 광중합 개시제를 함유하는 LCD용 경화성 녹색 조성물에 있어서, 상기 착색제의 녹색 착색제로서 알루미늄프탈로시아닌 안료와 황색 안료로 이루어지고, 또한, CIE색도 좌표의 y값이 0.60이상인 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물이다.

특허청구의 범위

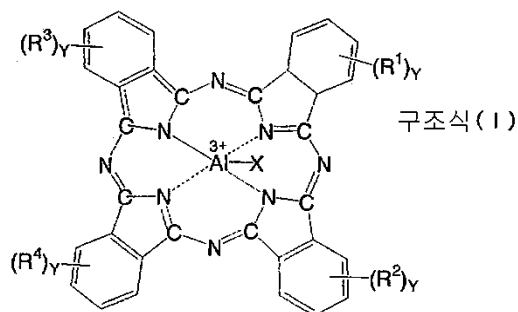
청구항 1

조성물의 전체 고형성분에 대하여, 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머 20~60질량%, 착색제 20~60질량%, 1개 이상의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고 상압 하에서 100℃이상의 비점을 지닌 화합물 10~59.9질량%, 및 광중합 개시제 0.1~10질량%를 함유하는 LCD용 경화성 녹색 조성물에 있어서,

상기 착색제의 녹색 착색제로서 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 황색 안료로 이루어지고, 또한, CIE색도 좌표의 y값이 $0.65 \leq y \leq 0.74$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.

청구항 2

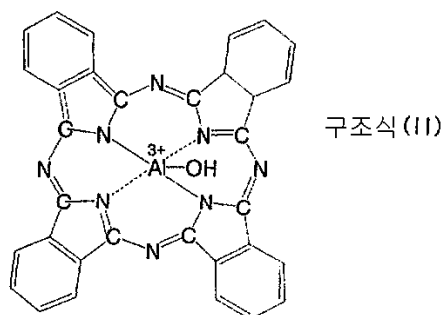
제 1항에 있어서, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료가 하기 구조식(I)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.



(구조식(I) 중, X는 OH, Cl 또는 Br을 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 좋다. Y는 0~4의 정수를 나타낸다.)

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료가 하기 구조식(II)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.



청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 황색 안료가 C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 93, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 110, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 150, C.I. 피그먼트 옐로우 154, C.I. 피그먼트 옐로우 180, 및 C.I. 피그먼트 옐로우 185에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1개 이상의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고 상

압 하에서 100℃ 이상의 비점을 지닌 화합물은, 모노머의 반복단위가 3~20인 아크릴계 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 기재된 LCD용 경화성 녹색 조성물, 경화성 적색 조성물 및 경화성 청색 조성물을 포함하는 3종 이상의 착색 조성물로부터 선택되는 임의의 1종의 착색 조성물을 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 1색재의 화소를 형성시키고,

상기 제 1색재의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제 1색재의 화소와 색상이 다른 그 밖의 1종의 착색 조성물을 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 2색재의 화소를 형성시키고,

상기 제 2색재의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제 1색 및 제 2색과 색상이 다른 그 밖의 1종의 착색 조성물을 상기 기판에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 3색재의 화소를 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 컬러필터의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 액정표시소자(LCD)에 사용되는 컬러필터를 구성하는 착색상, 특히, 녹색 화상(화소)에 있어서의 색재현성이 우수한 LCD용 경화성 녹색 조성물 및 상기 LCD용 경화성 녹색 조성물을 사용한 컬러필터에 관한 것이다.
- <2> 컬러필터는, 액정 디스플레이(LCD) 패널에 불가결한 구성부품이다. 이 액정 디스플레이는 매우 콤팩트하고, 성능면에서도 지금까지의 CRT 디스플레이와 동등 이상이고, 텔레비전 화면, 개인용 컴퓨터 화면 및 기타 표시장치로서 CRT 디스플레이에서 액정 디스플레이로 바뀌고 있다.
- <3> 그러나, 액정 디스플레이의 화상은 적색이나 청색에 비해, 녹색의 색순도가 낮으므로, 녹색의 색재현성이 낮고, 액정 디스플레이로 할 때의 색재현 범위를 좁게 하는 문제가 있었다.
- <4> 그 때문에, 종래부터 액정 디스플레이 화상의 선명화의 목적으로, 녹색 컬러필터의 투과율을 향상시키는 시험이 행해지고 있다. 예컨대, C.I. 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 139 등의 황색 안료와 C.I. 피그먼트 그린(Pigment Green) 36 등의 녹색 안료를 병용함으로써, 백라이트 광원의 540nm에서의 광투과율을 향상시키는 것이 알려져 있다.
- <5> 또한, 안료의 분산성을 향상시키고, 또한 조성물 중의 안료의 미립자 분산성을 가능하게 하기 위한 4급 암모늄 염 모노머를 공중합 성분내 함유시킨 바인더 수지를 사용한 컬러필터용 감방사선성 착색 조성물이 기재된 것이 있고, 녹색 안료로서 C.I. 피그먼트 그린 7과 황색 안료로서 C.I. 피그먼트 옐로우 185가 각각 예시되어 있다(예컨대, 특허문헌 1참조). 또한, 파장 460nm와 540nm의 광에 대한 흡광도를 각각 규정하고, 명도와 채도를 개량한 컬러필터용 조성물이 개시된 것이 있고, 녹색 안료로서 C.I. 피그먼트 그린 7과 황색 안료로서 C.I. 피그먼트 옐로우 180 및 185가 각각 예시되어 있다(예컨대, 특허문헌 2참조).
- <6> 그러나, 이들 조성물은 특히 녹색에 관해, 색순도나 색재현성의 점에서는 불충분하고, 녹색에 관한 색재현성이 더욱 향상될 필요가 있었다.
- <7> 녹색에 관한 색재현성을 해결하는 방법으로서, 540nm의 광투과율이 70% 이상, 490nm의 광투과율이 50~90%인 녹색 컬러필터를 형성할 수 있는 녹색 컬러필터용 도료 조성물이 제안되고, 황색 안료로서 C.I. 피그먼트 옐로우 185와 녹색 안료로서 C.I. 피그먼트 그린 36을 사용한 색도 좌표의 y값이 0.520의 컬러필터가 개시되어 있다(예컨대, 특허문헌 3참조). 그러나, 이 도료 조성물에 의해서도 색재현성이 충분히 높은 컬러필터를 얻는 데는 도달하지 못했다.
- <8> 또한, 최근에는 액정표시장치의 보급에 따라서, 그 용도가 각종 모니터나 TV로 확대되고 있고, 색재현성에 대한 향상이 더욱 요구되고 있다. 이 요구에 대응하기 위해, 색순도가 높으면서 색농도가 높은 컬러필터의 제공이 기

대되고 있다.

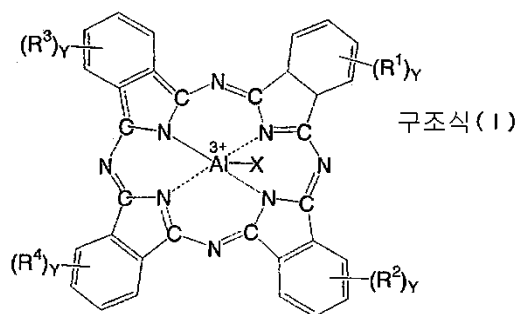
- <9> 그러나, 투명성을 높이기 위해 컬러필터의 막두께를 얇게 하면, 색농도가 저하되는 문제가 있다. 특히, 녹색에 관해서는 색농도의 저하가 현저하고, 색재현율이 크게 저하되고, 디스플레이로서의 색재현 범위가 좁게 된다. 또한, 색농도를 높이기 위해 안료 함유량을 많게 하면, 경화성 착색 조성물 중의 경화성 성분의 함유량에는 한계가 있으므로, 도막의 경화가 충분하게 진행되지 않고, 또한 경화시킬 때의 광이 도막의 내부까지 충분하게 도달하지 않으므로, 현상시에 패턴 결함이 발생하거나, 패턴의 박리나 현상 위도가 불충분하게 되는 등의 문제도 있었다. 이 문제도 또한, 특히 경화될 때의 광의 흡수에 문제가 있었던 녹색에 관해서 현저하였다.
- <10> 한편, 컬러필터의 막두께는 액정의 배향 불량을 억제하는 등의 이유로부터 가능한 한 얇은 것이 바람직하지만, 이 점에서도 막 중에 함유되는 안료의 상대량도 많게 될 경향이 있어, 고순도를 실현시키는 것이 한층 엄격해지는 상황에 있다.
- <11> 특히, 투명성이 높으면서 색농도가 높은 녹색을 얻기 위한 기술로서는, 녹색 화소의 색도에 따른 y값이 0.6이상으로서, 고색순도이면서 고투과율인 컬러필터가 개시되어 있다(예컨대, 특허문헌 4~6참조). 그러나, 높은 색농도와 충분한 색재현율의 점에서는 아직 불충분하였다.
- <12> 또한, 컬러필터를 구성하는 청색의 색소로서, 알루미늄(A1) 프탈로시아닌 안료를 사용하는 기술이 개시되어 있고, 상기 안료의 사용에 의해 내열성, 내광성 등을 향상시킬 수 있다고 되어 있다(예컨대, 특허문헌 7~10참조). 그러나, 이 A1함유의 프탈로시아닌 안료는, 일반적으로 녹색 영역 보다 단파장측에서 흡수가 있기 때문에 청색 착색용에 바람직하지만, 지금까지의 예컨대 개인용 컴퓨터용 표시장치나 모니터 등의 용도로 채용되고 있었던 색재현율에서는 휘도가 저하하므로 녹색용 착색제로는 부적당하다고 되어 있었다.
- <13> (특허문헌 1)
- <14> 일본특허공개 평10-142796호 공보
- <15> (특허문헌 2)
- <16> 일본특허공개 평9-203808호 공보
- <17> (특허문헌 3)
- <18> 일본특허공개 평10-160928호 공보
- <19> (특허문헌 4)
- <20> 일본특허공개 2002-303718호 공보
- <21> (특허문헌 5)
- <22> 일본특허공개 2002-323614호 공보
- <23> (특허문헌 6)
- <24> 일본특허공개 2002-372616호 공보
- <25> (특허문헌 7)
- <26> 일본특허공개 2001-115049호 공보
- <27> (특허문헌 8)
- <28> 일본특허공개 2003-4930호 공보
- <29> (특허문헌 9)
- <30> 일본특허공개 2002-107531호 공보
- <31> (특허문헌 10)
- <32> 일본특허공개 평9-328621호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

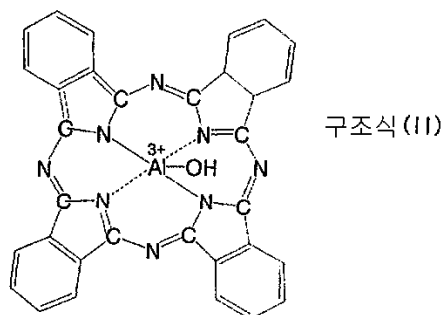
- <33> 상기한 바와 같이, 모니터나 TV용도 등에도 바람직하게 사용될 수 있는 높은 색농도를 갖고, 충분한 색재현성을 발휘할 수 있는 LCD용 경화성 녹색 조성물 및 컬러필터는, 아직 제공되어 있지 않은 상황이다.
- <34> 본 발명은 상기에 감안된 것이고, 특히 녹색에 있어서의 색농도 및 색순도가 높으면서 양호한 색재현성을 얻을 수 있는 LCD용 경화성 녹색 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하고, 또한,
- <35> 본 발명은, 특히 녹색의 패턴상이 고농도인 것과 아울러 높은 색순도를 갖고, 충분한 색재현성을 발휘할 수 있는 컬러필터를 제공하는 것을 목적으로 하고,
- <36> 상기의 각 목적을 달성하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <37> 본 발명은, 각종 착색제를 검토한 결과, 특히 녹색 착색용의 주요 안료로서 알루미늄 프탈로시아닌 안료를 사용하면 비교적 적은 양으로도 높은 순도가 얻어지고, 색농도 및 색순도와 투명성과의 양립이 가능하게 된다는 지견에 기초한 것이다.
- <38> 상기 과제를 해결하기 위한 기본적 수단은 이하와 같다.
- <39> <1> 알칼리 가용성 수지, 착색제, 감광성 중합성분 및 광중합 개시제를 함유하는 LCD용 경화성 녹색 조성물에 있어서,
- <40> 상기 착색제의 녹색 착색제로서 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 황색 안료로 이루어지고, 또한, CIE색도 좌표의 y 값이 0.60이상인 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.
- <41> <2> <1>에 있어서, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료가 하기 구조식(I)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.

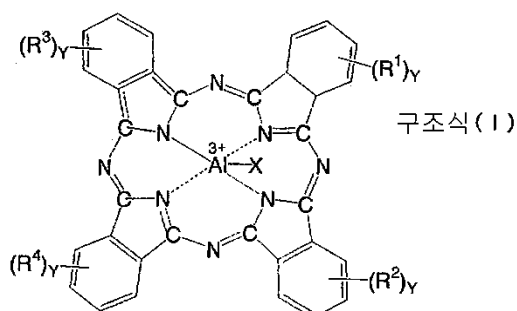


- <42>
- <43> (구조식(I) 중, X는 OH, Cl 또는 Br을 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 좋다. Y는 0~4의 정수를 나타낸다.)
- <44> <3> <1>에 있어서, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료가 하기 구조식(II)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.



- <45>

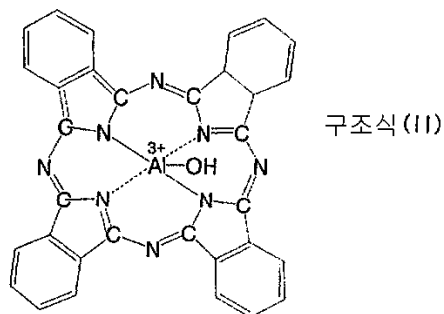
- <46> <4> <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 황색 안료가 C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 93, C.I. 피그먼트 옐로우 109, C.I. 피그먼트 옐로우 110, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 150, C.I. 피그먼트 옐로우 154, C.I. 피그먼트 옐로우 180, 및 C.I. 피그먼트 옐로우 185에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.
- <47> <5> <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 있어서, 상기 감광성 중합 성분은 모노머의 반복단위가 3~20인 아크릴계 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 LCD용 경화성 녹색 조성물.
- <48> <6> <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 LCD용 경화성 녹색 조성물, 경화성 적색 조성물 및 경화성 청색 조성물을 포함하는 3종 이상의 착색 조성물로부터 선택되는 임의의 1종의 착색 조성물을 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 1색재의 화소를 형성시키고,
- <49> 상기 제 1색재의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제 1색재의 화소와 색상이 다른 그 밖의 1종의 착색 조성물을 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 2색재의 화소를 형성시키고,
- <50> 상기 제 2색재의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제 1색 및 제 2색과 색상이 다른 그 밖의 1종의 착색 조성물을 상기 기판에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제 3색재의 화소를 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 컬러필터.
- <51> 이하, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물, 및 그것을 사용한 컬러필터에 관해서 상세하게 설명한다.
- <52> <<LCD용 경화성 녹색 조성물>>
- <53> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은 알칼리 가용성 수지, 착색제, 감광성 중합 성분, 및 광중합 개시제를 적어도 함유하여 이루어지고, 일반적으로는 용제(이하, 유기용제라고도 함)를 함유하여 이루어지고, 상기 착색제로서 사용하는 녹색 착색제가 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 황색 안료로 구성되는 것이다. 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 상기의 감광성 중합 성분 및 광중합 개시제를 함유함으로써, 네가티브형으로 구성할 수 있고, 또한 막의 경화도를 향상시키기 위한 가교제나 다른 성분을 함유하여 구성할 수 있다.
- <54> 또한, 본 발명에 있어서의 CIE색도 좌표의 y값은 0.60이상으로 하고, 바람직하게는 $0.65 \leq y \leq 0.74$ 이다. y값이 지나치게 저하하면, 광의 색순도가 저하하고, 색재현성이 낮게 된다는 문제가 발생한다. 한편, CIE색도 좌표의 X값에 관해서는 특히 제한은 없지만, 바람직하게는 $0.14 \leq x \leq 0.34$ 이다.
- <55> 다음에, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 각 구성성분에 관해서 설명한다.
- <56> -착색제-
- <57> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 하기의 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 황색 안료를 사용하여 녹색계의 색상을 구성하는 것이고, 녹색상을 구성하는 것으로서 특히 알루미늄 프탈로시아닌 안료 중 1종 이상을 함유한다. 이 알루미늄 프탈로시아닌 안료를 사용함으로써, 황색 안료를 병용하여도 안료의 총량을 저감시킬 수 있고, 박막으로 한 경우에도 높은 색도, 색농도가 얻어지고, 색순도가 높은 양호한 색재현성을 얻을 수 있다.
- <58> 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료로서는, 하기 구조식(I)으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 또한, 이 화합물의 2분자가 결합된 이량체이어도 좋다.



- <59>
- <60> 상기 구조식(I) 중, X는 OH, Cl 또는 Br을 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄

소수 1~4의 알킬기를 나타내고, 서로 같아도 달라도 좋다. Y는 0~4의 정수를 나타낸다.

<61> 상기 구조식(I)으로 나타내어지는 알루미늄 프탈로시아닌 안료 중에서도 하기 구조식(II)으로 나타내어지는 화합물이 특히 바람직하다. 또한, 이 화합물의 2분자가 OH기의 산소 원자를 통하여 결합된 이량체도 바람직하다.



<62>

<63> 녹색 안료로서, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료 이외에, 종래 공지인 녹색 안료를 병용하여도 좋고, 이 경우의 녹색 안료는 무기 또는 유기 안료 중 어느 것이어도 좋고, 예컨대, C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 37 등의 할로겐화 프탈로시아닌계 안료 등이 열거된다. 이들은 1종 뿐만 아니라 2종 이상을 병용하여도 좋다.

<64> 황색 안료로서는, 종래 공지인 무기 또는 유기 황색계 안료로부터 적당 선택할 수 있고, 예컨대, 비스아조계 황색 안료, 퀴노프탈론계 황색 안료, 아조메틴계 황색 안료, 이소인돌린계 황색 안료 등이 열거된다. 구체적으로는, C.I. 피그먼트 옐로우 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 199 등이 바람직하게 열거되고, 그 중에서도 특히 C.I. 피그먼트 옐로우 83, 93, 109, 110, 139, 150, 154, 180 또는 185가 열거되고, 가장 바람직하게는 피그먼트 옐로우 139, 150, 180 또는 185를 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 조합시켜 함유시키면 녹색의 색재현성의 점에서 바람직하다. 이들 황색 안료는, 1종 뿐만 아니라 2종 이상을 병용하여도 좋다.

<65> 또한, 상기의 알루미늄 프탈로시아닌 안료 및 황색 안료와 함께 다른 종래 공지인 무기 또는 유기 안료를 더 병용할 수도 있다. 또한, 본 발명에 관한 착색제로서는, 상기 알루미늄 프탈로시아닌 안료 및 황색 안료와 아울러 염료를 병용하여도 좋다. 상기 안료로서는, 특히 제한은 없고, 종래 컬러필터용으로서 공지인 안료, 예컨대, 일본특허공개 소64-90403호 공보, 일본특허공개 소64-91102호 공보, 일본특허공개 평1-94301호 공보, 일본특허공개 평6-11614호 공보, 특허등록 제2592207호, 미국특허 제4,808,501호 명세서, 미국특허 제5,667,920호 명세서, 미국특허 제5,059,500호 명세서, 일본특허공개 평5-333207호 공보, 일본특허공개 평6-35183호 공보, 일본특허공개 평6-51115호 공보, 일본특허공개 평6-194828호 공보 등에 기재된 색소를 열거할 수 있다. 화학 구조로서는, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트리페닐메탄계, 안트라퀴논계, 벤질리텐계, 옥소놀계, 피라졸로트리아졸아조계, 피리돈아조계, 시아닌계, 페노티아진계, 피롤로피라졸아조메틴계 등의 염료가 열거된다.

<66> 본 발명에 관한 안료의 LCD용 경화성 녹색 조성물 중에 있어서의 총량으로서, 상기 조성물 중의 질량에 대하여, 20~60질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~55질량%, 더욱 바람직하게는 35~50질량%이다. 또한, 착색제를 구성하는 알루미늄 프탈로시아닌 안료와 황색 안료의 비율은, 색상 등의 목적에 따라서 적당히 선택할 수 있다.

<67> 또한, 녹색 안료로서 알루미늄 프탈로시아닌 안료 이외의 녹색안료를 병용하는 경우, 알루미늄 프탈로시아닌 안료의 함유비로서는 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하다.

<68> 상기 안료는, 아크릴계 수지, 말레인산계 수지, 염화비닐-아세트산비닐 코폴리머, 에틸셀룰로오스 수지 등으로 미분산된 분말상 가공 안료로서 사용함으로써, 분산성 및 분산 안정성을 양호한 것으로 할 수 있다.

<69> 다음에, 안료의 처리법에 관해서 설명한다. 본 발명에 있어서는 안료를 미리 각종 수지로 처리하여 두는 것이 바람직하다. 즉, 안료는 일반적으로 합성 후, 각종 방법으로 건조가 수행되고, 통상은 수매체로부터 건조되어 분말체로서 공급되지만, 물이 건조하는데는 큰 증발잠열을 필요로 하고, 건조 분말이 되는데는 큰 열에너지를 가한다. 그 때문에, 안료는 1차 입자가 집합된 응집체(2차 입자)를 형성하고 있는 것이 보통이고, 이러한 집합체를 형성하고 있는 안료를 미립자에 분산시키는 것은 용이하지 않으므로, 미리 수지로 처리하여 두는 것이 바람직하다. 여기서 수지로서는, 후술의 알칼리 가용성 수지를 열거할 수 있다.

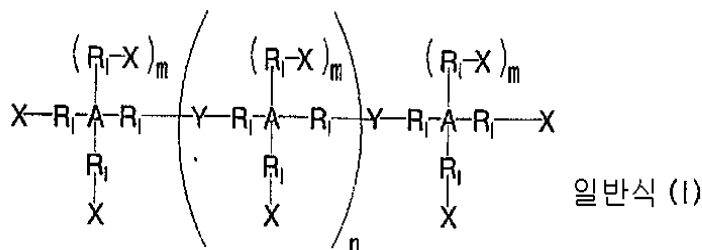
- <70> 처리의 방법으로서, 브러싱 처리나 니더, 압출기, 볼밀, 2개 또는 3개 롤밀 등에 의한 혼련 방법이 있다. 이 중, 브러싱 처리나 2개 또는 3개 롤밀에 의한 혼련법이 미립자화에 바람직하다.
- <71> 상기 브러싱 처리는 통상 안료의 수분산액 및 물과 혼화하지 않는 용매에 용해된 수지 용액을 혼합하고, 수매체 중으로부터 유기 매체 중에서 안료를 추출하고, 안료를 수지로 처리하는 방법이다. 이 방법에 의하면, 안료를 건조시키는 것이 아니므로, 안료의 응집을 방지할 수 있고, 분산이 용이하게 된다. 또한, 상기의 2개 또는 3개 롤밀에 의한 혼련으로는, 안료와 수지 또는 수지의 용액을 혼합한 후, 높은 쉐어(전단력)를 걸면서, 안료와 수지를 혼련함으로써 안료 표면에 수지를 코팅함으로써 안료를 처리하는 방법이다. 이 과정에서 응집된 안료 입자는 보다 저차의 응집체로부터 1차 입자로까지 분산된다.
- <72> 또한, 미리 아크릴 수지, 염화비닐-아세트산 비닐수지, 말레인산 수지, 에틸셀룰로오스 수지, 니트로셀룰로오스 수지 등으로 처리된 가공 안료로서 사용할 수도 있다. 이 가공 안료의 형태로서는, 수지와 안료가 균일하게 분산되어 있는 분말, 페이스트상, 펠릿상이 바람직하다. 또한, 수지가 겔화된 불균일한 덩어리 형상인 것은 바람직하지 않다.
- <73> 상기 안료의 분산성을 향상시킬 목적으로, 종래 공지의 안료 분산제나 계면활성제를 병용할 수 있다. 안료 분산제나 계면활성제로서는, 다종의 화합물이 열거되지만, 예컨대, 프탈로시아닌 유도체(예후카 가부시키가이샤 제품 EFKA-745), 솔스퍼스 5000(제네카 가부시키가이샤 제품); 오르가노실록산폴리머 KP-341(신에츠가카쿠고교 가부시키가이샤 제품), (메타)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로우 No.75, No.90, No.95(교우에이유지가카쿠고교 가부시키가이샤 제품), W001(유쇼우 제품) 등의 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방족 에스테르 등의 비이온계 계면활성제; W004, W005, W017(유쇼우 제품) 등의 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA폴리머 100, EFKA폴리머 400, EFKA폴리머 401, EFKA 폴리머450(이상 모리시타 산교 제품), 디스퍼스 에이드6, 디스퍼스 에이드8, 디스퍼스 에이드15, 디스퍼스 에이드9100(산노프코 제품) 등의 고분자 분산제; 솔스퍼스3000, 동5000, 동9000, 동12000, 동13240, 동13940, 동17000, 동24000, 동26000, 동28000 등의 각종 솔스퍼스 분산제(제네카 가부시키가이샤 제품); 아테카플루오닉L31, 동F38, 동L42, 동L44, 동L61, 동L64, 동F68, 동L72, 동P95, 동F77, 동P84, 동F87, 동P94, 동L101, 동P103, 동F108, 동L121, 동P-123(아사히텐카 제품) 및 이소네트 S-20(산요카세이 제품) 등이 열거된다.
- <74> -알칼리 가용성 수지-
- <75> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 알칼리 가용성 수지 중 1종 이상을 함유한다. 알칼리 가용성 수지로서는, 특히 한정되지 않지만, 선상 유기 고분자 중합체이고, 유기 용제에 가용이며 약알칼리 수용액으로 현상할 수 있는 것이 바람직하다.
- <76> 이와 같은 선상 유기 고분자 중합체로서는, 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머, 예컨대, 일본특허공개 소59-44615호 공보, 일본특허공개 소54-34327호 공보, 일본특허공개 소58-12577호 공보, 일본특허공개 소54-25957호 공보, 일본특허공개 소59-53836호 공보, 일본특허공개 소59-71048호 공보에 기재되어 있는 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레인산 공중합체, 부분 에스테르화 말레인산 공중합체 등이 열거되고, 또한, 동일한 형태로 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체가 열거된다. 이 밖에 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것 등도 유용하다.
- <77> 이들 중에서도 특히 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체나 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산/기타 모노머로 이루어지는 다원 공중합체가 바람직하다. 이 밖에 수용성 폴리머로서, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜 등도 유용하다. 또한, 경화막의 강도를 높이기 위해, 알콜 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다. 이들의 폴리머는 임의의 양으로 혼합하여 사용할 수 있다.
- <78> 또한, 일본특허공개 평7-140654호 공보에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌매크로모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 /폴리스티렌매크로모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 등이 열거된다.
- <79> 본 발명에 있어서, 바람직한 알칼리 가용성 수지는 카르복실기를 특히 측쇄에 갖는 것이다. 또한, 노광 후의 현

상성 및 도포성을 양호하게 유지하는 관점으로부터, 산가가 30~200인 것이 바람직하다.

- <80> 이상과 같이, 알칼리 가용성 수지는 일반적으로 그 대부분은 그 공중합성 모노머에 불포화 카르복실산을 사용한 아크릴계 공중합체이다. 그 중에서도, 측쇄에 폴리알킬렌 옥사이드쇄를 갖는 아크릴계 공중합체는 LCD용 경화성 녹색 조성물을 도포액상으로 조제할 때의 액특성을 개량하고, 도포 배관내에 액이 남는 문제가 적고, 또한, 박막이면서 균일한 두께의 도막이 얻어지기 쉽다는 점에서 바람직하다. 특히, 광폭이고 대면적의 기판으로의 도포에 바람직한 슬릿 도포에 대하여 수율이 높아 양호한 도막을 얻을 수 있다.
- <81> 상기 알칼리 가용성 수지의 LCD용 경화성 녹색 조성물 중에 있어서의 총량으로서는, 전체 고형 성분에 대하여 5~80질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~60질량%이다. 상기 총량이 5질량% 미만이면 막강도가 저하하는 경우가 있고, 80질량%를 초과하면 산성분이 많게 되므로 용해성의 제어가 곤란해지거나, 또한 상대적으로 안료량이 적게 되므로 충분한 화상 농도가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- <82> 또한, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 가교 효율을 향상시키기 위해, 중합성기를 알칼리 가용성 수지의 측쇄에 갖고 있어도 좋고, 알릴기, (메타)아크릴기, 알릴옥시알킬기 등을 측쇄에 함유한 폴리머 등도 유용하다. 이들 중합성기를 함유하는 폴리머의 예를 나타내지만, COOH기, OH기, 암모늄기 등의 알칼리 가용성과 탄소간 불포화 결합이 함유되어 있으면, 하기에 한정되지 않는다.
- <83> 구체예로서, OH기를 갖는 예컨대, 2-히드록시에틸아크릴레이트와 COOH기를 함유하는 예컨대, 메타크릴산과 이들과 공중합 가능한 아크릴계 또는 비닐계 화합물 등의 모노머의 공중합체에, OH기에 대해 반응성을 갖는 에폭시환과 탄소간 불포화 결합기를 갖는 화합물(예컨대, 글리시딜아크릴레이트 등의 화합물)을 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 사용할 수 있다. OH기와 반응에서는 에폭시환 이외에 산무수물, 이소시아네이트기, 아크릴로일기를 갖는 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 일본특허공개 평6-102669호 공보, 일본특허공개 평6-1938호 공보에 기재된 에폭시환을 갖는 화합물에 아크릴산과 같은 불포화 카르복실산을 반응시켜 얻어지는 화합물에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 반응물도 사용할 수 있다. COOH와 같은 알칼리 가용화와 탄소간 불포화기를 아울러 갖는 화합물로서 예컨대, 다이아날 NR시리즈(미쯔비시 레이온 가부시카가이샤 제품); Photomer 6173(COOH기 함유 Polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co., Ltd. 제품), 비스코트R-264, KS레지스트 106(모두 오사카유기가가쿠고교 가부시카가이샤 제품), 사이크로머P 시리즈, 프랙셀CF200 시리즈(모두, 다이셀가가쿠고교 가부시카가이샤 제품), Ebecry13800(다이셀유시비 가부시카가이샤 제품) 등이 열거된다.
- <84> -감광성 중합 성분-
- <85> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 감광성 중합 성분 중 1종 이상을 함유한다. 감광성 중합 성분으로서는, 1개 이상의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 상압 하에서 100℃ 이상의 비점을 지닌 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 4관능 이상의 아크릴레이트 화합물이 보다 바람직하다.
- <86> 상기 "1개 이상의 부가 중합 가능한 에틸렌성 불포화기를 갖고, 상압 하에서 100℃ 이상의 비점을 지닌 화합물"로서는, 예컨대, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등의 단관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨(erythritol)트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 트리(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세린이나 트리메틸올에탄 등의 다관능 알콜에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후 (메타)아크릴레이트화한 것, 펜타에리스리톨 또는 디펜타에리스리톨의 폴리(메타)아크릴레이트화한 것, 일본특허공개 소48-41708호 공보, 일본특허공개 소50-6034호 공보, 일본특허공개 소51-37193호 공보 등에 기재되어 있는 우레탄아크릴레이트류, 일본특허공개 소48-64183호 공보, 일본특허공개 소49-43191호 공보, 일본특허공개 소52-30490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 열거할 수 있다. 또한, 일본접착협회지 Vol. 20, No. 7, 300~308쪽에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.
- <87> 또한, 상기한 다관능 알콜에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후, (메타)아크릴레이트화한 화합물로서, 일본특허공개 평10-62986호 공보에 있어서 그 구체예와 함께 일반식 (1) 및 (2)로서 기재된 것도 감광성 중합성분으로서 사용할 수 있다.

<88> 그 중에서도, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 및 이들의 아크릴로일기가, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 잔기를 개재하고 있는 구조가 바람직하다.

<89> 또한, 올리고머 타입도 바람직하고, 모노머의 반복단위가 3~20(바람직하게는 3~10)인 아크릴계 올리고머가 바람직하다. 특히, 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물, 즉, 트리메틸올프로판 등의 트리메틸올기를 갖는 알킬 화합물 또는 펜타에리스리톨의 반복단위가 3~10이고, 또한, Y(에테르, 에스테르, 우레탄)로 나타내어지는 결합 중 1개 이상을 갖고, 아크릴로일기를 7개 이상 갖는 화합물이 바람직하다.



<90>

<91> 상기 일반식(I)에 있어서, A는 트리메틸올기를 갖는 탄소수 1~5의 알킬 화합물 또는 펜타에리스리톨을 나타내고, X는 아크릴로일기, 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, Y는 -O-, 2가 이상의 카르복실산을 갖는 화합물에서 유래된 기, 2가 이상의 이소시아네이트를 갖는 화합물에서 유래된 기를 나타내고, R₁은 (폴리)알킬렌 옥사이드, (폴리)카프로락탐을 나타낸다. n은 1~18의 정수를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내고(A가 펜타에리스리톨일 때는 1을 나타낸다), l은 0 또는 1을 나타낸다.

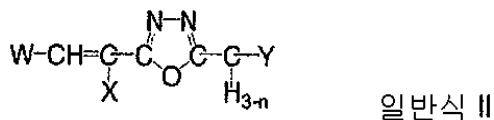
<92> 감광성 중합 성분으로서 아크릴계 올리고머를 사용한 경우에는, 노광 감도가 크고, 중합 강도가 크게 되므로, 현상액으로 현상처리할 때의 패턴의 박리가 일어나기 어렵고, 현상에서의 적성 시간이 넓어지는, 즉, 현상위도를 확대시킬 수 있다.

<93> 또한, 상기한 감광성 중합 성분은, 1종 단독 뿐만 아니라 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

<94> -광중합 개시제-

<95> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 광중합 개시제 중 1종 이상을 함유한다. 광중합 개시제로서는, 할로메틸옥사디아졸이나 할로메틸-s-트리아진 등의 활성 할로젠 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물, 1종 이상의 로핀 이량체 등을 열거할 수 있다. 특히, 할로메틸-s-트리아진계 화합물이 바람직하다. 이하, 이들의 화합물에 관해서 상술한다.

<96> 할로메틸옥사디아졸이나 할로메틸-s-트리아진 등의 활성 할로젠 화합물 중, 할로메틸옥사디아졸 화합물로서는, 일본특허공고 소57-6096호 공보에 기재된 하기 일반식II으로 나타내어지는 2-할로메틸-5-비닐-1,3,4-옥사디아졸 화합물이 열거된다.



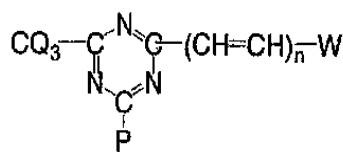
<97>

<98> 상기 일반식II에 있어서, W는 치환된 또는 무치환의 아릴기를 나타내고, X는 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, Y는 불소원자, 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다. n은 1~3의 정수를 나타낸다.

<99> 상기 일반식II으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 등이 열거된다.

<100> 할로메틸-s-트리아진계 화합물로서는, 일본특허공고 소59-1281호 공보에 기재된 하기 일반식III으로 나타내어지는 비닐 할로메틸-s-트리아진 화합물, 일본특허공개 소53-133428호 공보에 기재된 하기 일반식IV으로 나타내어지는 2-(나프토-1-일)-4,6-비스-할로메틸-s-트리아진 화합물 및 하기 일반식V으로 나타내어지는 4-(p-아미노페

닐)-2,6-디-할로메틸-s-트리아진 화합물이 열거된다.

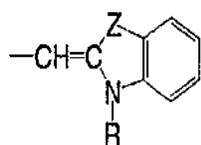


일반식III

<101>

<102>

상기 일반식III에 있어서, Q는 Br 또는 Cl을 나타내고, P는 -CQ₃(Q는 Br 또는 Cl을 나타낸다), -NH₂, -NHR, -N(R)₂, 또는 -OR(여기서, R은 페닐 또는 알킬기를 나타낸다.)을 나타낸다. W는 치환되어 있어도 좋은 방향족기, 치환되어 있어도 좋은 복소환식기, 또는 하기 일반식IIIa으로 나타내어지는 1가의 기를 나타낸다.

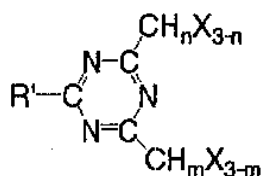


일반식IIIa

<103>

<104>

상기 일반식IIIa 중, Z는 -O- 또는 -S-를 나타내고, R은 페닐 또는 알킬기를 나타낸다.

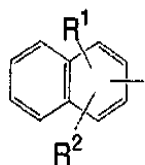


일반식IV

<105>

<106>

상기 일반식IV 중, X는 Br 또는 Cl을 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다. R'은 하기 일반식IVa로 나타내어지는 기를 나타낸다.

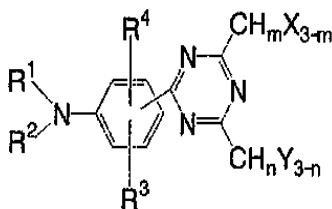


일반식IVa

<107>

<108>

상기 일반식IVa에 있어서, R¹은 수소원자 또는 ORc(Rc는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 아릴기를 나타낸다)를 나타내고, R²는 Cl, Br, 알킬, 알케닐, 아릴 또는 알콕시기를 나타낸다.



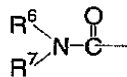
일반식V

<109>

<110>

상기 일반식V에 있어서, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기, 하기 일반식 Va 또는 Vb로 나타내어지는 기를 나타내고, 이들은 서로 같아도 달라도 좋다. R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기를 나타내고, 이들은 서로 같아도 달라도 좋다. X 및 Y는 각각

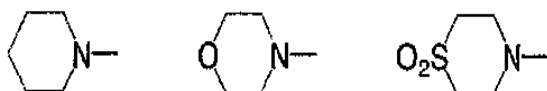
독립적으로 Cl 또는 Br을 나타내고, 서로 같아도 달라도 좋다. m 및 n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고, 이들은 서로 같아도 달라도 좋다.

일반식 V_a 일반식 V_b

$\langle 111 \rangle$

<112> 상기 일반식Va 및 Vb 중, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 독립적으로 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기를 나타낸다. 치환 알킬기 및 치환 아릴기에 있어서의 치환기의 예로서는, 페닐기 등의 아릴기, 할로젠 원자, 알콕시기, 카르보알콕시기, 카르보아릴옥시기, 아실기, 니트로기, 디알킬아미노기, 술폰일 유도체 등이 열거된다.

<113> 상기의 일반식V에 있어서, R^1 및 R^2 가 이들과 결합하고 있는 질소원자와 함께 비금속 원자로 이루어지는 복소환을 형성하여도 좋고, 그 경우, 복소환으로서는 하기에 나타내는 것이 열거된다.



<114>

<115> 상기 일반식III으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐-1,3-부타디에닐)-s-트리아진, 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진 등이 열거된다.

<116> 상기 일반식IV으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 2-(나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-에톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4-부톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-메톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-에톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-[4-(2-부톡시에틸)-나프토-1-일]-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(2-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-5-메틸-나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-메톡시-나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(5-메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,7-디메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(6-에톡시-나프토-2-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진, 2-(4,5-디메톡시-나프토-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-s-트리아진 등이 열거된다.

<117> 상기 일반식V으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 4-[p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-메틸-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N, N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-메틸-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N,N-디(페닐)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(p-N-클로로에틸카르보닐아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N-(p-메톡시페닐)카르보닐아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진.

<118> 4-[m-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-클로로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-플루오로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노

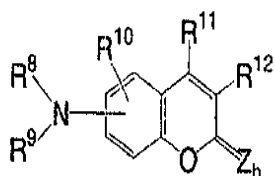
페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-클로로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-플루오로-p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-브로모-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[o-클로로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진,

<119> 4-[o-플루오로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-브로모-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-클로로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[m-플루오로-p-N,N-디(클로로에틸)아미노페닐]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-브로모-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-클로로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-플루오로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-브로모-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진,

<120> 4-(o-클로로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-플루오로-p-N-에톡시카르보닐메틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-브로모-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-클로로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(m-플루오로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-브로모-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-클로로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-(o-플루오로-p-N-클로로에틸아미노페닐)-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 열거된다.

<121> 상기 광중합 개시제에는 증감제를 병용할 수 있다. 그 구체예로서, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인, 9-플루오레논, 2-클로로-9-플루오레논, 2-메틸-9-플루오레논, 9-안트론, 2-브로모-9-안트론, 2-에틸-9-안트론, 9,10-안트라퀴논, 2-에틸-9,10-안트라퀴논, 2-t-부틸-9,10-안트라퀴논, 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논, 크산톤, 2-메틸크산톤, 2-메톡시크산톤, 티오크산톤, 벤질, 디벤잘아세톤, p-(디메틸아미노)페닐스티릴케톤, p-(디메틸아미노)페닐-p-메틸스티릴케톤, 벤조페논, p-(디메틸아미노)벤조페논(또는 미히러 케톤), p-(디에틸아미노)벤조페논, 벤조안트론 등이나 일본특허공고 소51-48516호 공보에 기재된 벤조티아졸계 화합물이 열거된다.

<122> 광중합 개시제로서 열거되는 상술의 3-아릴치환 쿠마린 화합물로서는, 예컨대, 하기 일반식VI으로 나타내어지는 화합물이 열거된다.



일반식 VI

<123>

<124> 일반식VI 중, R⁸은 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기(바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기)를 나타내고, R⁹은 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 하기 일반식VIa으로 나타내어지는 기(바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 하기 일반식VIa으로 나타내어지는 기, 특히 바람직하게는 하기 일반식VIa으로 나타내어지는 기)를 나타낸다.

<125> 또한, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등), 탄소수 1~8의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 1~8의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등), 치환되어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기(예컨대, 페닐기 등), 아미노기, -N(R¹⁶)(R¹⁷), 할로젠 원자(예컨대, Cl, Br, F 등)를 나타낸다. 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 페닐기, -N(R¹⁶)(R¹⁷), Cl이다.

<126> 상기 일반식VI 중의 R¹²는, 치환되어도 좋은 탄소수 6~16의 아릴기(예컨대, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 쿠밀기 등)를 나타낸다. 치환되어 있는 경우의 치환기로서는, 아미노기, -N(R¹⁶)(R¹⁷), 탄소수 1~8의 알킬기(예컨대,

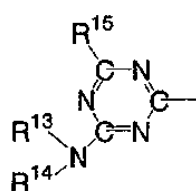
메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등), 탄소수 1~8의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 탄소수 1~8의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등), 히드록시기, 시아노기, 할로젠원자(예컨대, Cl, Br, F 등)가 열거된다.

<127> 하기 일반식VIa 중의 R^{13} 및 R^{14} , 및 상기 R^{16} 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등)를 나타내고, 이들은 서로 같아도 달라도 좋다. R^{13} 과 R^{14} 및 R^{16} 과 R^{17} 은, 서로 결합하여 질소원자와 함께 복소환(예컨대, 피페리딘환, 피페라진환, 몰포린환, 피라졸환, 디아졸환, 트리아졸환, 벤조트리아졸환 등)을 형성하여도 좋다.

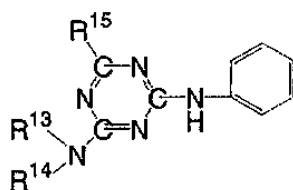
<128> 하기 일반식VIa 중의 R^{15} 는, 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등), 탄소수 1~8의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등), 치환되어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기(예컨대, 페닐기 등), 아미노기, $N(R^{16})(R^{17})$, 할로젠원자(예컨대, Cl, Br, F 등)를 나타낸다.

<129> 상기 일반식VI 중의 Zb는, =O, =S 또는 $=C(R^{18})(R^{19})$ 를 나타낸다. 바람직하게는 =O, =S, $=C(CN)_2$ 이고, 특히 바람직하게는 =O이다. R^{18} 및 R^{19} 는, 같아도 달라도 좋고, 각각 독립적으로 시아노기, $-COOR^{20}$, $-COR^{21}$ 을 나타낸다. R^{20} 및 R^{21} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등), 탄소수 1~8의 할로알킬기(예컨대, 클로로메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등), 치환되어도 좋은 탄소수 6~10의 아릴기(예컨대, 페닐기)를 나타낸다.

<130> 3-아릴 치환 쿠마린 화합물의 특히 바람직한 것으로서는, 하기 일반식VII으로 나타내어지는 {(s-트리아진-2-일)아미노}-3-아릴쿠마린 화합물류가 열거된다. 여기서, 일반식VII에 있어서의 R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 일반식VIa에 있어서의 R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 와 동일하다.



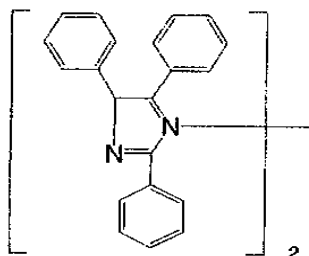
일반식VIa



일반식VII

<131>

<132> 광중합 개시제로서 열거되는 상술의 로핀 이량체는, 2개의 로핀 잔기로 이루어지는 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 이량체를 의미하고, 그 기본 구조를 하기에 나타낸다.



<133>

<134> 그 구체예로서는, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴

이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(p-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(p-메틸메르캅토페닐)-4,5-디페닐이미다졸릴 이량체 등이 열거된다.

<135> 본 발명에서는, 이상의 광중합 개시제 이외의 다른 공지의 화합물도 사용할 수 있다. 예컨대, 미국특허 제 2,367,660호 명세서에 기재된 비시날폴리케톨알드닐 화합물, 미국특허 제2,367,661호 및 제2,367,670호 명세서에 기재된 α-카르보닐 화합물, 미국특허 제2,448,828호 명세서에 기재된 아실로인에테르, 미국특허 제 2,722,512호 명세서에 기재된 α-탄화수소로 치환된 방향족 아실로인 화합물, 미국특허 제3,046,127호 및 제 2,951,758호 명세서에 기재된 다핵퀴논 화합물, 미국특허 제3,549,367호 명세서에 기재된 트리알릴이미다졸다이어/p-아미노페닐케톤의 조합, 일본특허공고 소51-48516호 공보에 기재된 벤조티아졸계 화합물/트리할로메틸-s-트리아진계 화합물 등이 열거된다. 또한, 아사히덴카 가부시기가이샤 제품의 아데카유프트머-SP-150, 동151, 동 170, 동171, 동N-1717, 동N1414 등도 중합 개시제로서 사용할 수 있다.

<136> 상기 광중합 개시제의 LCD용 경화성 녹색 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는, 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~10.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~5.0질량%이다. 상기 함유량이 0.1질량% 미만이면 중합이 진행되기 곤란하게 되는 경우가 있고, 10.0질량%를 초과하면 막강도가 약해지는 경우가 있다.

<137> -용제-

<138> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 조제시에는 일반적으로 용제(본 명세서에 있어서 "유기용제"라고도 함)를 함유한다. 용제는 각 성분의 용해성이나 LCD용 경화성 녹색 조성물의 도포성을 만족시키면 기본적으로 특히 한정되지 않으나, 특히 착색제, 수지 성분의 용해성, 도포성, 안전성을 고려하여 선택하는 것이 바람직하다.

<139> 상기 용제로서는 에스테르류, 예컨대, 아세트산에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산이소부틸, 포름산아밀, 아세트산이소아밀, 아세트산이소부틸, 프로피온산부틸, 부티르산이소프로필, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 알킬에스테르류, 락트산메틸, 락트산에틸, 옥시아세트산메틸, 옥시아세트산에틸, 옥시아세트산부틸, 메톡시아세트산메틸, 메톡시아세트산에틸, 메톡시아세트산부틸, 에톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산에틸 등;

<140> 3-옥시프로피온산메틸, 3-옥시프로피온산에틸 등의 3-옥시프로피온산알킬에스테르류, 예컨대, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸 등; 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산프로필 등의 2-옥시프로피온산 알킬에스테르류, 예컨대, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산메틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산에틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산에틸 등, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 피루빈산프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부탄산메틸, 2-옥소부탄산에틸 등;

<141> 에테르류, 예컨대, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트 등;

<142> 케톤류, 예컨대, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 2-헵타논, 3-헵타논 등; 방향족 탄화수소류, 예컨대, 톨루엔, 크실렌 등이 바람직하다.

<143> 이들 중, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산에틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 2-헵타논, 시클로헥산, 에틸카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 등이 보다 바람직하다. 이들 용제는, 단독으로 사용되어도, 또는 2종 이상 조합되어 사용되어도 좋다.

<144> -각종 첨가물-

<145> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물에는, 필요에 따라서, 각종 첨가물, 예컨대, 충전제, 상기 이외의 고분자 화합물, 계면활성제, 밀착촉진제, 산화방지제, 자외선흡수제, 응집방지제 등을 배합할 수 있다.

<146> 이들 첨가물의 구체예로서는, 유리, 알루미나 등의 충전제; 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레인산 공중합체, 부분에스테르화 말레인산 공중합체, 산성셀룰로오스 유도체, 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것, 알콜가용성 나일론, 비스페놀A와 에피클로로하이드린으로부터 형성된 페녹시 수지 등의 알칼리 가용의 수지; 비이온계, 양이온계, 음이온계 등의 계면활성제, 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체(모리시타 산교 제품

의 EFKA-745); 오르가노실록산폴리머KP341(신에즈가가쿠 고교 제품), (메타)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로우 No.75, 동No.90, 동No.95(교우에이샤 유지 가가쿠 고교 제품), W001(유쇼우 제품) 등의 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(BASF사 제품, 플루로닉 L10, 동L31, 동L61, 동L62, 동10R5, 동17R2, 동25R2, 테트로닉 304, 동701, 동704, 동901, 동904, 동150R1 등의 비이온계 계면활성제; 에프톱 EF301, 동EF303, 동EF352(신아키타카세이 제품); 메가팩F-141, 동F-142, 동F-143, 동F-144(다이니폰잉크 가가쿠 고교 가부시기가이샤 제품) 등의 불소계 계면활성제; W004, W005, W017(유쇼우 제품) 등의 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA폴리머 100, EFKA폴리머 400, EFKA 폴리머401, EFKA폴리머 450(이상, 모리시타 산교 제품), 디스퍼스 에이드6, 디스퍼스 에이드8, 디스퍼스 에이드15, 디스퍼스 에이드9100(산노프코 제품) 등의 고분자 분산제; 솔스퍼스 3000, 동5000, 동9000, 동12000, 동13240, 동13940, 동17000, 동24000, 동26000, 동28000 등의 각종 솔스퍼스 분산제(제네카 가부시기가이샤 제품); 아데카플루로닉 L31, 동F38, 동L42, 동L44, 동L61, 동L64, 동F68, 동L72, 동P95, 동F77, 동P84, 동F87, 동P94, 동L101, 동P103, 동F108, 동L121, 동P-123(아사히덴카 제품) 및 이소네트S-20(산요 카세이 제품);

<147> 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 밀착촉진제; 2,2-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-디-t-부틸페놀 등의 산화방지제; 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 알콕시벤조페논 등의 자외선흡수제; 및 폴리아크릴산나트륨 등의 응집방지제 등을 열거할 수 있다.

<148> 또한, 비화상부의 알칼리 용해성을 촉진시키고, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 현상성의 향상을 더욱 도모하는 경우에는, 상기 조성물에 유기 카르복실산, 바람직하게는 분자량 1000이하의 저분자량 유기 카르복실산의 첨가를 수행할 수 있다.

<149> 구체적으로는, 예컨대, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프론산, 디에틸아세트산, 에난트산, 카프릴산 등의 지방족 모노 카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 피메린산, 슈베린산, 아젤라인산, 세바신산, 브라질산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시트라콘산 등의 지방족 디카르복실산; 트리카르바릴산, 아코니트산, 캄포론산(camphoric acid) 등의 지방족 트리카르복실산; 안식향산, 톨루일산, 쿠민산, 헤멜리트산(Hemellitic acid), 메시틸렌산 등의 방향족 모노 카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리메리트산, 트리메신산, 멜로판산, 피로메리트산 등의 방향족 폴리카르복실산; 페닐아세트산, 히드로아트로프산, 히드로신남산, 만텔산, 페닐숙신산, 아트로프산(atropic acid), 신남산, 신남산메틸, 신남산벤질, 신나밀리텐 아세트산, 쿠말산, 움베르산(umbellic acid) 등의 기타 카르복실산이 열거된다.

<150> 또한, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물에는, 상기 성분 외에, 열중합 방지제를 더 첨가하여 두는 것이 바람직하고, 예컨대, 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-메르캅토벤조이מיד아졸 등이 유용하다.

<151> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 착색제, 알칼리 가용성 수지, 감광성 중합 성분, 및 광중합 개시제, 및 필요에 따라서 사용되는 각종 첨가물을 일반적으로 용제와 더 혼합시키고, 각종의 혼합기, 분산기를 사용하여 혼합 분산함으로써 조제할 수 있다.

<152> 예컨대, 이하와 같이 하여 바람직하게 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 착색제에 표면 개질제 또는 분산제, 알칼리 가용성 수지, 및 용제를 혼합하여 혼련 분산한다. 혼련 분산에 사용되는 기기는, 2개 롤, 3개 롤, 볼밀, 디스퍼, 니더, 균질화기, 혼합기 등이고, 강한 전단력을 가하면서 분산시킨다. 이어서, 얻어진 혼련 분산물에 감광성 중합 성분 및 광중합 개시제, 및 필요에 따라서, 용제, 분산제, 알칼리 가용성 수지, 및 그 외 성분을 더 첨가하고, 주로 샌드그라인더, 핀밀, 슬릿밀, 초음파 분산기 등을 사용하여, 0.1~10mm의 입경의 유리, 지르코니아 등으로 될 수 있는 비즈를 분산매디아로서 미분산시킨다. 또한, 이 혼련 분산 처리를 생략할 수도 있다. 그 경우에는, 착색제와 분산제 또는 표면처리제, 알칼리 가용성 수지, 및 용제로

미분산처리한다.

- <153> 또한, 혼련·분산의 상제에 관해서는, T.C.Patton 저 "Paint Flow and Pigment Dispersion"(1964년 John Wiley and Sons사 간행) 등에도 기재되어 있다.
- <154> <<컬러필터>>
- <155> 본 발명의 컬러필터는, 상기한 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물과 경화성 적색 조성물 및 경화성 청색 조성물을 함유하는 3종 이상의 착색 조성물을 사용하고, 상기 3종 이상을 함유하는 착색 조성물로부터 선택되는 임의의 1개를 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제1색체의 화소를 형성하고, 상기 제1색체의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제1색체의 화소와 색상이 다른 그 이외의 1개를 상기 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제2색체의 화소를 형성하고, 또한, 상기 제2색체의 화소 형성 후, 상기 착색 조성물로부터 선택되는 상기 제1색 및 제2색과 색상이 다른 그 이외의 1개를 상기 기판 상에 도포 후, 마스크를 통하여 노광시키고, 현상하여 제3색체의 화소를 형성함으로써 얻어지는 것이다. 상기 제1색체로부터 제3색체(예컨대, 녹색, 적색 및 청색)에 더불어 화소 형성시켜 4색 이상이 되도록 더 구성할 수도 있다.
- <156> 즉, 상기의 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물, 경화성 적색 조성물 및 경화성 청색 조성물 중 3종 이상의 착색 조성물을 소망의 색상 순서로, 기판 상에 회전도포, 캐스트 도포, 롤도포 등의 도포방법에 의해 도포시키고, 건조시킴으로써, 감방사선성층을 형성하고, 이것에 소정의 마스크 패턴을 통하여 노광을 더 수행하고, 노광 후 현상액으로 현상하여 소망의 패턴을 이루는 화소를 형성하는 공정을, 착색 조성물의 수에 따라서 3회 이상 반복함으로써 얻을 수 있다. 이 때 필요에 따라서, 형성된 화소를 가열 및/또는 노광에 의해 경화시키는 공정을 형성할 수 있다.
- <157> 상기 노광은 방사선의 조사에 의해 수행될 수 있고, 상기 방사선으로서, 특히 g선, h선, i선 등의 자외선이 바람직하게 사용된다.
- <158> 이상과 같이 하여, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물을 사용하여 구성된 CIE색도 좌표의 y값이 0.60이상인 녹색 화소를 갖는 본 발명의 컬러필터를 제작, 제공할 수 있다. 상기 y값에 관해서는, LCD용 경화성 녹색 조성물에 있어서 상술한 바와 같고, 또한 컬러필터를 구성하는 착색막의 두께는, 색농도를 손상시키는 일 없이 2.5 μm 이하(바람직하게는 2.3 μm 이하)의 박막으로 구성할 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 조성물 중의 착색체의 총량(함유량)을 그다지 많게 할 필요가 없으므로, 현상 특성 등의 도막으로서의 특성이 저하하는 경우도 없다.
- <159> 이와 같이 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물을 사용하면, 종래 높은 CIE색도 좌표의 y값을 얻기 어려운 녹색에 대하여, 막두께를 비교적 얇게 구성하면서 착색체의 함유량을 그만큼 많이 하지 않아도 CIE착색좌표의 y값이 0.60이상인 색순도가 높은 컬러필터를 얻을 수 있다.
- <160> 컬러필터를 구성하는 기판으로서, 예컨대, 액정표시소자 등에 사용되는 소다유리, 파이렉스(R) 유리, 석영 유리 및 이들에 투명 도전막을 부착시킨 것이나, 고체촬상소자 등에 사용되는 광전변환소자 기판, 예컨대, 규소 기판 등이나 상보성 금속산화막 반도체(CMOS) 등이 열거된다. 이들 기판은, 각 화소를 격리시키는 블랙 스트라이프가 형성되어 있는 경우도 있다.
- <161> 상기 현상액으로서, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 미경화부를 용해시키는 한편, 경화부는 용해시키지 않는 조성으로 이루어지는 것이면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 구체적으로는, 각종 유기 용제의 조합이나 알칼리성의 수용액을 사용할 수 있다. 상기 유기 용제로서, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물의 조제에 사용되는 상술의 용제가 열거된다.
- <162> 상기 알칼리성의 수용액으로서, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘 등의 알칼리성 화합물을 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%가 되도록 용해시킨 알칼리성 수용액이 바람직하다. 또한, 이와 같은 알칼리성 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용한 경우에는, 일반적으로, 현상 후, 물로 세정한다.
- <163> 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물은, 특히 모니터나 TV 등의 액정표시장치(LCD)에 사용되는 컬러필터의 착색 화소 형성용으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 인쇄용 잉크, 잉크젯용 잉크, 및 도료 등의 제작용도에 사용할 수도 있다.

- <164> (실시예)
- <165> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한, "부"는 질량 기준이다.
- <166> (실시예1)
- <167> · 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 80부
- <168> (중량평균분자량 30000, 산가 120)
- <169> · 상기 구조식(II)으로 나타내어지는 알루미늄프탈로시아닌 안료 33부
- <170> · C.I. 피그먼트 옐로우 185 67부
- <171> · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 500부
- <172> 를 샌드밀로 하루동안 분산시켰다.
- <173> 이어서, 하기의 성분을 첨가하였다.
- <174> · 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(DPHA) 80부
- <175> · 4-[o-브로모-p-N,N-디(에톡시카르보닐)아미노페닐]2,6-디(트리클로로메틸)-S-트리아진 5부
- <176> · 7-[[4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일]아미노]-3-페닐쿠마린 2부
- <177> 2부
- <178> · 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.01부
- <179> · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 500부
- <180> 상기의 각 성분을 균일하게 혼합한 후, 입경 $5\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하고, 본 발명의 LCD용 경화성 녹색 조성물을 얻었다. 이 조성물을 컬러필터 제작용 유리 기판 상에 스핀코터를 사용하여 건조막 두께가 $2.0\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 120°C 에서 2분간 건조시켜 녹색의 균일한 도막을 형성하였다.
- <181> 다음에, 노광 장치를 사용하여, 도막에 365nm 의 파장으로 $100\mu\text{m}$ 의 마스크를 통하여 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 노광량으로 조사하였다. 조사 후, 10% CD(후지필름아치 가부시키키가이샤 제품)현상액을 사용하여, 26°C 에서 60초간 현상하였다. 이어서, 흐르는 물로 20초간 수세한 후, 에어나이프로 건조시켜, 220°C 에서 60분간 열처리를 수행하여 녹색의 패턴상(녹색 화소)을 형성하였다. 이 조작을 상기의 LCD용 경화성 녹색 조성물 중의 "알루미늄프탈로시아닌 안료(33부) 및 C.I. 피그먼트 옐로우 185(67부)"를 "피그먼트레드 254/피그먼트레드 PR177(=50/50 100부)", "피그먼트블루15:6/피그먼트바이올렛 23(=95/5) 100부"로 각각 대신한 것 이외는 상기 LCD용 경화성 녹색 조성물과 동일한 처리, 조건으로 조제한 경화성 적색 조성물과 경화성 청색 조성물을 사용하여 동일한 유리 기판에 대하여 행하고, 순차 적색의 패턴상(적색 화소) 및 청색의 패턴상(청색 화소)을 형성하여, 본 발명의 컬러 필터를 얻었다.
- <182> (평가)
- <183> (a)색도의 평가
- <184> 상기와 같이 유리 기판 상에 형성된 녹색의 도막에 대하여, 색도의 평가 미노광 상태의 상기 도막에 대하여 색도계(오츠카덴시 가부시키키가이샤 제품)를 사용하여 CIE색도(x값, y값)를 측정하였다. 측정 결과는 하기 표1에 나타낸다.
- <185> (b)현상성의 평가
- <186> 상기 패턴상의 형성에 있어서, 이하와 같이 하여 현상성의 평가를 행하였다. 즉, 현상을 10초부터 120초까지 10초마다 행하고, 미경화부가 기판으로부터 제거된 시간으로부터, 패턴에 결락이나 박리가 발생할 때까지의 시간에 있어서의 현상성을 평가하였다. 또한, 여기서의 현상시간은, 최적 현상시간의 시간폭을 나타낸다.

<187> (실시예2~4 및 비교예1~2)

<188> 실시예1에 있어서, LCD용 경화성 녹색 조성물 중에 있어서의 안료의 종류 및 안료의 배합비율, 및 감광성 중합 성분(모노머)의 종류를 하기 표1에 나타내는 바와 같이 대신한 것 이외는, 실시예1과 동일하게 하여 도막을 형성함과 함께, 패턴상을 형성하고, 또한 동일한 평가를 행하였다. 평가결과는 하기 표1에 나타낸다.

표 1

<189>

	안료(*2)		감광성 중합 성분의 종류(*3)	색도		막두께 [μm]	현상성 [sec]
				x값	y값		
실시예1	Al-phtal(*1) 33%	PY-185 67%	DPHA	0.255	0.690	2.0	20
실시예2	Al-phtal(*1) 50%	PY-139 50%	DPHA	0.255	0.690	1.9	20
실시예3	Al-phtal(*1)/PG7 30/30%	PY-139 40%	M-1960	0.255	0.690	2.2	60
실시예4	Al-phtal(*1) 40%	PY-139/PY-150 30/30%	M-1960	0.255	0.690	2.3	60
비교예1	PG-7 60%	PY-139/PY-150 20/20%	DPHA	0.255	0.690	2.9	20
비교예2	PG-36 80%	PY-139/PY-150 10/10%	DPHA	0.255	0.690	5.9	20

<190> *1: Al-phtal은 알루미늄프탈로시아닌 안료를 나타낸다.

<191> *2: 표 중의 PY, PG는 C.I.피그먼트옐로우, C.I.피그먼트그린을 각각 나타낸다. 또한, %는 안료의 총량에서 차지하는 비율이다.

<192> *3: M-1960은 아로닉스M-1960(도아고세이 가부시기가이샤 제품)[일반식(I)으로 나타내어지는 아크릴계 올리고머]이다.

<193> 상기 표1에 나타내는 바와 같이, 알루미늄 프탈로시아닌 안료를 녹색 안료로서 사용한 실시예에서는, $2.0\mu\text{m}$ 근방의 박막으로 형성되면서 높은 색도를 얻을 수 있었다. 특히, 아크릴계 올리고머를 감광성 중합 성분으로서 사용한 실시예3~4에서는 현상성이 더욱 양호하게 행해지고, 현상위도를 보다 높게 할 수 있었다. 따라서, 형성된 패턴상은 박막으로 구성되면서 녹색 농도가 높고, 콘트라스트가 양호하고 선명한 컬러필터를 제작할 수 있었다.

<194> 한편, 알루미늄프탈로시아닌 안료를 사용하지 않았던 비교예에서는, 두꺼운 막으로 구성하지 않으면 실시예와 동일한 색도를 얻을 수 없었다.

발명의 효과

<195> 본 발명에 의하면, 특히 녹색에 있어서의 색농도 및 색순도가 높으면서, 양호한 색재현상을 얻을 수 있는 LCD용 경화성 녹색 조성물을 제공할 수 있다.

<196> 또한, 본 발명에 의하면, 특히 녹색의 패턴상이 고농도임과 아울러 높은 색순도를 갖고, 충분한 색재현성을 발휘할 수 있는 컬러필터를 제공할 수 있다.

专利名称(译)	用于液晶显示装置的可固化绿色组合物和使用其的滤色器的制造方法		
公开(公告)号	KR100857811B1	公开(公告)日	2008-09-09
申请号	KR1020040031642	申请日	2004-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片电子机产业化可否让这个夏		
申请(专利权)人(译)	富士胶片电子机产业化可否让这个夏		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片电子机产业化可否让这个夏		
[标]发明人	OSADA SHUICHIRO 오사다슈이치로 YAMASHITA SHIE 야마시타시에		
发明人	오사다슈이치로 야마시타시에		
IPC分类号	G02F1/1335 G03F7/004 G02B5/20 G02B5/22 G03F7/027		
代理人(译)	HA, 桑KU HA, 杨郁		
优先权	2003128902 2003-05-07 JP		
其他公开文献	KR1020040095670A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题]提供一种用于LCD的可固化的绿色组合物，其可以获得良好的颜色再现性，特别是具有高色密度和绿色的色纯度。一种用于LCD的可固化绿色组合物，包含碱溶性树脂，着色剂，光敏聚合物组分和光聚合引发剂，其中可固化生坯组合物包含铝酞菁颜料和黄色颜料作为着色剂的绿色着色剂，y值为0.60或更高。

