

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5853576号
(P5853576)

(45) 発行日 平成28年2月9日 (2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日 (2015.12.18)

(51) Int.Cl.

F I

G02B 5/20 (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01)

G02B 5/20 1 O 1
H05B 33/12 E
H05B 33/14 A
G03F 7/004 5 O 7
G03F 7/004 5 O 1

請求項の数 12 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-230423 (P2011-230423)
(22) 出願日 平成23年10月20日 (2011.10.20)
(65) 公開番号 特開2013-88695 (P2013-88695A)
(43) 公開日 平成25年5月13日 (2013.5.13)
審査請求日 平成26年7月3日 (2014.7.3)

(73) 特許権者 000004178
J S R株式会社
東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人 110000084
特許業務法人アルガ特許事務所
(74) 代理人 100077562
弁理士 高野 登志雄
(74) 代理人 100096736
弁理士 中嶋 俊夫
(74) 代理人 100117156
弁理士 村田 正樹
(74) 代理人 100111028
弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色組成物、カラーフィルタ及び表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分 (A)、(B) 及び (C) ；

(A) 顔料を含む着色剤、

(B) 下記式 (1) で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含み、アミン価が 80～250 mg KOH/g である共重合体であって、

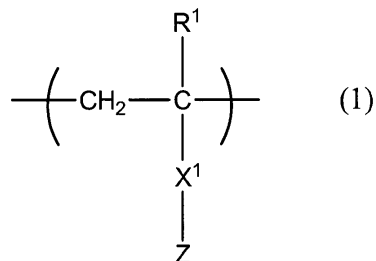
前記架橋性官能基を有する繰り返し単位の共重合割合が、全繰り返し単位中に 1～70 質量%であり、かつ

前記架橋性官能基がオキセタニル基又はテトラヒドロフラニル基である、共重合体、及び

(C) 架橋剤

を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物。

【化 1】



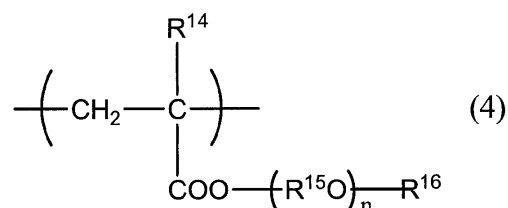
〔式（1）において、

R¹は、水素原子又はメチル基を示し、Zは、-NR²R³（但し、R²及びR³は、相互に独立に、水素原子又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、X¹は、2価の連結基を示す。〕

【請求項 2】

前記（B）共重合体が、更に下記式（4）で表される繰り返し単位を有する、請求項 1 に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【化 2】



〔式（4）において、

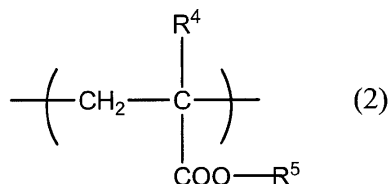
R¹⁴は、水素原子又はメチル基を示し、R¹⁵は、相互に独立に、炭素数 2～4 のアルカンジイル基を示し、R¹⁶は、炭素数 1～6 のアルキル基を示し、

nは、1～150 の整数を示す。〕

【請求項 3】

前記（B）共重合体が、更に下記式（2）で表される繰り返し単位を有する、請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【化 3】



〔式（2）において、

R⁴は、水素原子又はメチル基を示し、R⁵は、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を示す。〕

【請求項 4】

前記（B）共重合体が、式（1）で表される繰り返し単位を有する A ブロックと、オキシセタニル基又はテトラヒドロフラニル基を有する繰り返し単位を有する B ブロックとを含むブロック共重合体である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 5】

更にバインダー樹脂（但し、前記（B）成分を除く。）を含有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 6】

更に（D）溶媒として水酸基を有する溶媒（D 1）と水酸基を有しない溶媒（D 2）とを含み、溶媒（D 1）と溶媒（D 2）との含有質量比[（D 1）／（D 2）]が 0.5／99.5～40／60である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を用いて形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載のカラーフィルタを具備する表示素子。

【請求項 9】

次の成分（A）、（B）及び（D）；

（A）顔料を含む着色剤、

（B）下記式（1）で表される繰り返し単位と、架橋性官能基を有する繰り返し単位を含み、アミン価が 80～250 mg KOH／g である共重合体であって、

前記架橋性官能基を有する繰り返し単位の共重合割合が、全繰り返し単位中に 1～70 質量％であり、かつ

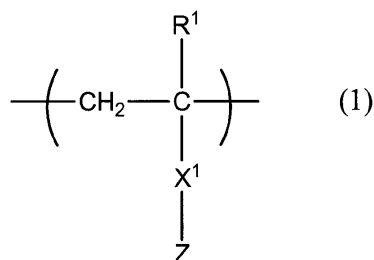
前記架橋性官能基がオキセタニル基又はテトラヒドロフラニル基である、共重合体、及び

20

（D）溶媒
を含有し、

（D）溶媒が水酸基を有する溶媒（D 1）と水酸基を有しない溶媒（D 2）とを含み、溶媒（D 1）と溶媒（D 2）との含有質量比[（D 1）／（D 2）]が 5／95～40／60 である、顔料分散液。

【化 4】



30

〔式（1）において、

R¹は、水素原子又はメチル基を示し、

Z は、－NR²R³（但し、R²及びR³は、相互に独立に、水素原子又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、

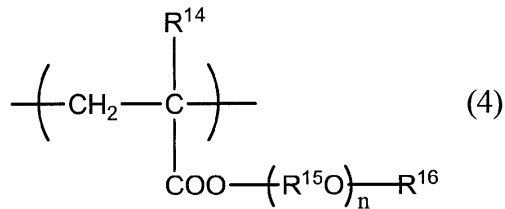
X¹は、2 価の連結基を示す。〕

40

【請求項 10】

前記（B）共重合体が、更に下記式（4）で表される繰り返し単位を有する、請求項 9 に記載の顔料分散液。

【化 5】



〔式（４）において、

R¹⁴は、水素原子又はメチル基を示し、

R¹⁵は、相互に独立に、炭素数２～４のアルカンジイル基を示し、

R¹⁶は、炭素数１～６のアルキル基を示し、

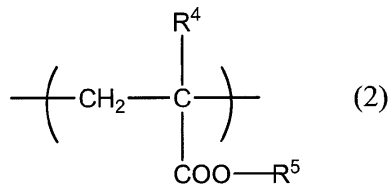
nは、１～１５０の整数を示す。〕

10

【請求項 11】

前記（Ｂ）共重合体が、更に下記式（２）で表される繰り返し単位を有する、請求項 9 又は 10 に記載の顔料分散液。

【化 6】



20

〔式（２）において、

R⁴は、水素原子又はメチル基を示し、

R⁵は、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を示す。〕

【請求項 12】

前記（Ｂ）共重合体が、式（１）で表される繰り返し単位を有するＡブロックと、オキセタニル基又はテトラヒドロフラニル基を有する繰り返し単位を有するＢブロックとを含むブロック共重合体である、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の顔料分散液。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルタ用着色組成物、カラーフィルタ及び表示素子に関わり、より詳しくは、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示素子、固体撮像素子、有機 EL 表示素子、電子ペーパー等に用いられるカラーフィルタに有用な着色層の形成に用いられる着色組成物、当該着色組成物を用いて形成された着色層を備えるカラーフィルタ、並びに当該カラーフィルタを具備する表示素子に関する。

【背景技術】

40

【0002】

着色感放射線性組成物を用いたカラーフィルタの製造に当たっては、基板上に、顔料分散型の着色感放射線性組成物を塗布して乾燥したのち、乾燥塗膜を所望のパターン形状に放射線を照射（以下、「露光」という。）し、現像することにより、各色の画素を得る方法（特許文献 1～2）が知られている。また、カーボンブラックを分散させた光重合性組成物を利用してブラックマトリックスを形成する方法（特許文献 3）も知られている。さらに、顔料分散型の着色樹脂組成物を用いてインクジェット方式により各色の画素を得る方法（特許文献 4）も知られている。

【0003】

ところで、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの分野においては

50

、高輝度化や高コントラスト化の要求に伴い、使用される顔料はますます微粒化される傾向にある。このような微粒化された顔料の安定かつ良好な分散を実現するには、分散剤を用いることが有効であることが知られている。かかる分散剤を用いて顔料の分散性を改善し、コントラストや分散安定性だけでなく現像性等をも向上させる様々な方法（特許文献5～6）が提案されている。

【0004】

また、カラーフィルタの製造に当たっては、200℃を超える高温でのポストバーク工程を経ることから、高い耐熱性も求められる。耐熱性が不十分であると、ポストバーク工程後のカラーフィルタが変色を起こしたり、カラーフィルタ内に異物が発生したりする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平2-144502号公報

【特許文献2】特開平3-53201号公報

【特許文献3】特開平6-35188号公報

【特許文献4】特開2000-310706号公報

【特許文献5】特開2003-26949号公報

【特許文献6】特開2009-25813号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、これら特許文献5～6に記載の方法によっても、近年のカラー液晶表示素子の高コントラスト化、高色純度化及び高輝度化の要求を実現することは困難である。例えば、着色剤としてC. I. ピグメントイエロー138に代表されるキノフタロン系顔料を用いた場合、従来提案されている分散方法及び公知の分散剤により調製した顔料分散溶液は、粘度が高くなるばかりか、保存安定性も悪化するために実用に耐え難い。また、当該顔料分散溶液を用いて作製したカラーフィルタはコントラストが不十分になるという問題があるほか、公知の分散剤の使用では、カラーフィルタの高い耐熱性は望めないのが現状である。そのため、近年の高コントラスト化、高色純度化及び高輝度化の要求を実現し、かつ分散性、保存安定性及び耐熱性等に優れるカラーフィルタ用着色組成物の開発が強く求められている。

したがって、本発明の課題は、色度特性及び耐熱性に優れる着色層を形成することができ、かつ、分散性及び保存安定性が良好なカラーフィルタ用着色組成物を提供することにある。さらに本発明の課題は、上記着色組成物から形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ、及び当該カラーフィルタを具備する表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる実情に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を行ったところ、特定の繰り返し単位を有する共重合体を用いることで上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

即ち、本発明は、次の成分（A）、（B）及び（C）；

（A）顔料を含む着色剤、

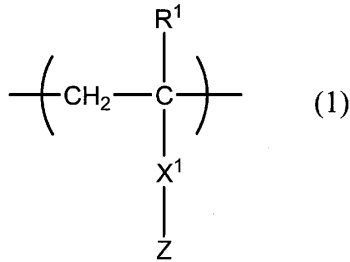
（B）下記式（1）で表される繰り返し単位〔以下、「繰り返し単位（1）」とも称する。〕と、架橋性官能基を有する繰り返し単位〔以下、「繰り返し単位（3）」とも称する。〕を含み、アミン価が80～250mg KOH/gである共重合体〔以下、「（B）共重合体」とも称する。〕、及び

（C）架橋剤

を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物を提供するものである。

【0009】

【化 1】



【0010】

10

〔式（1）において、

R¹は、水素原子又はメチル基を示し、

Zは、-NR²R³（但し、R²及びR³は、相互に独立に、水素原子又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、

X¹は、2価の連結基を示す。〕

【0011】

また、本発明は、該着色組成物を用いて形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを具備する表示素子を提供するものである。ここで、「着色層」とは、カラーフィルタに用いられる各色画素、ブラックマトリックス、ブラックスペーサー等を意味する。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、分散性及び保存安定性に優れる。また、本発明の着色組成物を用いれば、色度特性に優れ、高いコントラストと高い耐熱性を有する着色層を形成することができる。さらに、該着色層は優れた耐溶剤性を示す。

しがたって、本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、カラー液晶表示素子用カラーフィルタ、固体撮像素子の色分解用カラーフィルタ、有機EL表示素子用カラーフィルタ、電子ペーパー用カラーフィルタを始めとする各種のカラーフィルタの作製に極めて好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

カラーフィルタ用着色組成物

以下、本発明のカラーフィルタ用着色組成物（以下、単に「着色組成物」という。）の構成成分について説明する。

【0014】

ー（A）着色剤ー

本発明における着色組成物は、（A）着色剤として顔料を含有する。顔料としては特に限定されることなく使用することが可能であり、例えば、有機顔料、無機顔料等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、本発明においては、（A）着色剤として顔料を含有すれば、他の着色剤として染料及び天然色素の何れをも併用することが可能であり、これらも単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。中でも、輝度及び色純度の高い画素を得るという点から、顔料としては、有機顔料が好ましく、また染料としては、有機染料が好ましい。

40

【0015】

有機顔料としては、例えば、カラーインデックス（C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行）においてピグメントに分類されている化合物、即ち下記のようなカラーインデックス（C. I. ）番号が付されているものを挙げることができる。

【0016】

50

10

【 0 0 1 7 】

20

【 0 0 1 8 】

30

40

50

ッド224、C. I. ピグメントレッド237、C. I. ピグメントレッド239、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントレッド243、C. I. ピグメントレッド247、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントレッド262、C. I. ピグメントレッド264、C. I. ピグメントレッド272；

【0019】

C. I. ピグメントバイオレット1、C. I. ピグメントバイオレット2、C. I. ピグメントバイオレット3、C. I. ピグメントバイオレット3：1、C. I. ピグメントバイオレット3：3、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット27、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントバイオレット32、C. I. ピグメントバイオレット36、C. I. ピグメントバイオレット38、C. I. ピグメントバイオレット39；

C. I. ピグメントブルー1、C. I. ピグメントブルー2、C. I. ピグメントブルー3、C. I. ピグメントブルー9、C. I. ピグメントブルー10、C. I. ピグメントブルー14、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー15：4、C. I. ピグメントブルー15：6、C. I. ピグメントブルー17：1、C. I. ピグメントブルー24、C. I. ピグメントブルー24：1、C. I. ピグメントブルー56、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー61、C. I. ピグメントブルー62、C. I. ピグメントブルー80；

C. I. ピグメントグリーン1、C. I. ピグメントグリーン4、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン58；

C. I. ピグメントブラウン23、C. I. ピグメントブラウン25；

C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7。

【0020】

また、有機染料としては、例えば、下記のようなカラーインデックス（C. I.）名が付されているものを挙げることができる。

【0021】

C. I. アシッドイエロー11、C. I. アシッドオレンジ7、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド180、C. I. アシッドブルー29、C. I. ダイレクトレッド28、C. I. ダイレクトレッド83、C. I. ダイレクトイエロー12、C. I. ダイレクトオレンジ26、C. I. ダイレクトグリーン28、C. I. ダイレクトグリーン59、C. I. リアクティブイエロー2、C. I. リアクティブレッド17、C. I. リアクティブレッド120、C. I. リアクティブブラック5、C. I. ディスパーソオレンジ5、C. I. ディスパーソレッド58、C. I. ディスパーソブルー165、C. I. ベーシックブルー41、C. I. ベーシックレッド18、C. I. モルダントレッド7、C. I. モルダントイエロー5、C. I. モルダントブラック7等のアゾ系染料；

【0022】

C. I. バットブルー4、C. I. アシッドブルー40、C. I. アシッドグリーン25、C. I. リアクティブブルー19、C. I. リアクティブブルー49、C. I. ディスパーソレッド60、C. I. ディスパーソブルー56、C. I. ディスパーソブルー60等のアントラキノン系染料；

C. I. ベーシックバイオレット1、C. I. ベーシックバイオレット3、C. I. ベーシックバイオレット14、C. I. アシッドブルー7、C. I. ベーシックブルー1、C. I. ベーシックブルー5、C. I. ベーシックブルー7、C. I. ベーシックブルー11、C. I. ベーシックブルー26、C. I. ベーシックグリーン1、C. I. ベーシックグリーン4等のトリアリアルメタン系染料；

【0023】

C. I. パッドブルー5等のフタロシアニン系染料；

C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー9等のキノンイミン系染料；

C. I. ソルベントイエロー 33、C. I. アシッドイエロー 3、C. I. ディスパーシ
イエロー 64 等のキノリン系染料；

C. I. アシッドイエロー 1、C. I. アシッドオレンジ 3、C. I. ディスパーシイエ
ロー 42 等のニトロ系染料；

ディスパーシイエロー 201 等のメチン系染料。

【0024】

本発明においては、顔料を、再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法又はこれらの組み合わせにより精製して使用することもできる。また、顔料は、所望により、その粒子表面を樹脂で改質して使用してもよい。顔料の粒子表面を改質する樹脂としては、例えば、特開 2001-108817 号公報に記載のビヒクル樹脂、又は市販の各種の顔料分散用の樹脂が挙げられる。カーボンブラック表面の樹脂被覆方法としては、例えば、特開平 9-71733 号公報、特開平 9-95625 号公報、特開平 9-124969 号公報等に記載の方法を採用することができる。また、有機顔料は、いわゆるソルトミリングにより、一次粒子を微細化して使用することが好ましい。ソルトミリングの方法としては、例えば、特開平 08-179111 号公報に開示されている方法を採用することができる。

10

【0025】

本発明において、(B) 共重合体は、C. I. ピグメントイエロー 138 等のキノフタロン系黄色顔料を含む着色剤と共に使用することが好ましく、特にキノフタロン系黄色顔料と C. I. ピグメントグリーン 58 を含む着色剤と共に使用することが好ましい。

20

【0026】

また、本発明においては、顔料と共に、更に公知の分散剤及び分散助剤を含有せしめることもできる。公知の分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系分散剤、ポリエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、ポリエステル系分散剤、アクリル系分散剤等が挙げられ、また分散助剤としては顔料誘導体等を挙げることができる。

【0027】

このような分散剤は商業的に入手することができ、例えば、アクリル系分散剤として、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116、BYK-LPN21324（以上、ビッケミー（BYK）社製）等、ウレタン系分散剤として、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182（以上、ビッケミー（BYK）社製）、ソルスパス 76500（ルーブリゾール（株）社製）等、ポリエチレンイミン系分散剤として、ソルスパス 24000（ルーブリゾール（株）社製）等、ポリエステル系分散剤として、アジスパー PB821、アジスパー PB822、アジスパー PB880、アジスパー PB881（以上、味の素ファインテクノ株式会社製）等を、それぞれ挙げる
ことができる。

30

【0028】

また、上記顔料誘導体としては、具体的には、銅フタロシアニン、ジケトピロロピロール、キノフタロンのスルホン酸誘導体等を挙げることができる。

40

【0029】

(A) 着色剤の含有割合は、輝度が高く色純度に優れる画素、あるいは遮光性に優れるブラックマトリックスを形成する点から、通常、着色組成物の固形分中に 5～70 質量%、好ましくは 5～60 質量%である。ここで固形分とは、後述する溶媒以外の成分である。

【0030】

－(B) 共重合体－

本発明における (B) 共重合体は、繰返し単位 (1) 及び繰返し単位 (3) を含み

50

、アミン価が80～250mg KOH/gである共重合体であって、(A)着色剤の分散剤として機能する。

【0031】

繰り返し単位(1)は、上記式(1)で表わされるものである。

上記式(1)において、 R^1 としては、水素原子及びメチル基のうち、メチル基が好ましい。

【0032】

上記式(1)において、Zは $-NR^2R^3$ 又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、 R^2 及び R^3 は、相互に独立に、水素原子又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。ここで、本発明において「炭化水素基」とは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよい。脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合は任意の位置に有することができる。

【0033】

上記脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20(好ましくは1～12)の脂肪族炭化水素基が好ましく、より具体的には、炭素数1～20(好ましくは1～12)のアルキル基、炭素数2～20(好ましくは2～12)のアルケニル基、炭素数2～20(好ましくは2～12)のアルキニル基が挙げられる。具体的には、アルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等を挙げることができる。また、アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-オクテニル基、(4-エテニル)-5-ヘキセニル基、2-デセニル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、3-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-エチル-2-ブチニル基、2-オクチニル基、(4-エチニル)-5-ヘキシニル基、2-デシニル基等を挙げることができる。

【0034】

また、上記脂環式炭化水素基としては、炭素数3～20(好ましくは3～12)の脂環式炭化水素基が好ましく、具体的には、炭素数3～20(好ましくは3～12)のシクロアルキル基が挙げられ、より具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等を挙げることができる。ここで、本発明において「脂環式炭化水素基」とは、炭素原子が環状に結合した構造をもつ炭素環式化合物のうち、芳香族化合物を除くものの総称であって、前述の脂肪族炭化水素基を置換基又は窒素原子等との連結基として有するものも包含するものとする。

更に、上記芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20(好ましくは6～10)の芳香族炭化水素基が好ましく、より具体的には、炭素数6～20(好ましくは6～14)のアリール基が挙げられる。ここで、本発明において「アリール基」とは、単環～3環式芳香族炭化水素基をいい、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、アズレニル基等を挙げることができる。

【0035】

炭化水素基における置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基等を挙げることができる。

【0036】

また、本発明において「含窒素複素環基」とは、環の構成要素として少なくとも1個の

窒素原子を有する複素環基をいい、複素単環基、又はこれらが2個縮合してなる縮合複素環基であることが好ましい。これら複素環基は、不飽和環でも飽和環でもよく、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、酸素原子、硫黄原子）を環内に有していてもよい。

不飽和複素環としては、例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、イミダゾリン環、ピペラジン環等が挙げられる。また、飽和複素環としては、例えば、モルホリン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリミジン環等が挙げられる。

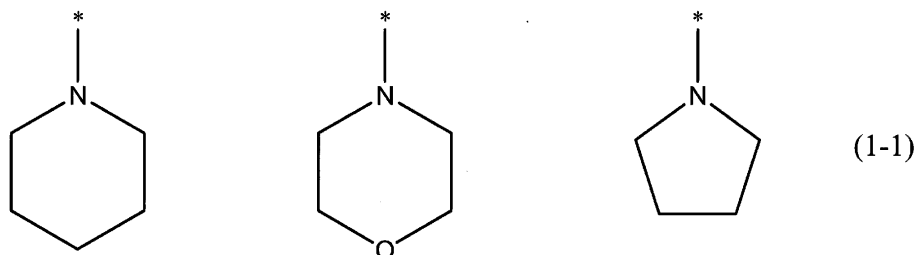
なお、含窒素複素環基における置換基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、エステル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、アミド基、チオール基、チオエーテル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*n*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、前述と同様のものを挙げることができる。エステル基としては、例えば、炭素数1～7のエステル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、具体例としては前述と同様のものを挙げることができる。アミノ基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられ、アミド基としては、例えば、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基等を挙げることができる。チオエーテル基としては、炭素数1～6のチオエーテル基が好ましく、具体的には、メチルチオエーテル基、エチルチオエーテル基、ブチルチオエーテル基等を挙げることができる。

【0037】

上記複素単環基としては、5～7員環が好ましく、具体的には、下記式(1-1)で表される基本骨格を有する基が挙げられ、これら複素単環基は更に置換基を有していてもよい。

【0038】

【化2】



【0039】

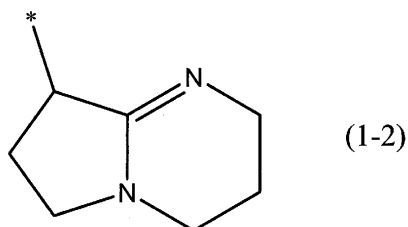
式(1-1)において、「*」は結合手であることを示す。

【0040】

また、上記縮合複素環基としては、具体的には、下記式(1-2)～(1-4)で表される基本骨格を有する基が挙げられ、これら縮合複素環基は更に置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基等が挙げられ、その具体例としては前述と同様のものを挙げることができる。

【0041】

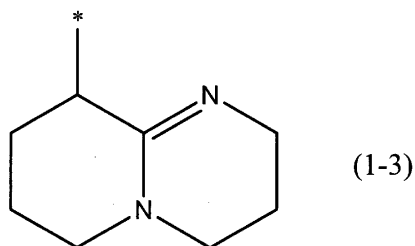
【化 3】



【0042】

10

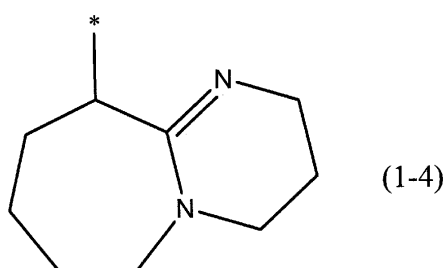
【化 4】



【0043】

20

【化 5】



【0044】

30

式(1-2)～(1-4)において、「*」は結合手であることを示す。

【0045】

なお、本発明においては、(B)共重合体のアミン価が80～250mg KOH/gの範囲にある限り、繰り返し単位(1)が一部、4級アンモニウム化されていてもよい。この時の対アニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等の酸の対アニオンが挙げられる。

【0046】

上記式(1)において、2価の連結基(X^1)としては、例えば、炭素数1～10(好ましくは1～6)のアルカンジイル基、炭素数6～20(好ましくは6～14)のアリーレン基、 $-\text{CONH}-\text{R}^6-(*)^1$ 基、 $-\text{COO}-\text{R}^7-(*)^1$ 基等が挙げられる。ここで、 R^6 及び R^7 は、相互に独立に、単結合、炭素数1～10(好ましくは1～6)のアルカンジイル基、又は炭素数2～10のアルキレンオキシアルキレン基を示し、 $(*)^1$ はZと結合する結合手であることを示す。アルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基等を挙げることができる。また、アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基等を挙げることができる。炭素数2～10のアルキレンオキシアルキレン基としては、例えば、エチレンオキシエ

40

50

チレン基、エチレンオキシプロピレン基、プロピレンオキシプロピレン基、エチレンオキシブチレン基等を挙げることができる。

中でも、 X^1 としては、 $-COO-R^7-$ ($*^1$) 基が好ましく、 R^7 としては、炭素数 2～6 のアルカンジイル基が好ましい。

【0047】

繰り返し単位 (3) は架橋性官能基を有するが、かかる架橋性官能基としては特に限定されるものではなく、例えば、オキシラニル基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の含酸素飽和ヘテロ環基、エチレン性不飽和基、エピチオ基、(ジチオ)カーボナート基等を挙げることができる。これらの架橋性官能基のうち、耐熱性、耐溶剤性の点から、オキシラニル基、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基等の含酸素飽和ヘテロ環基が好ましい。また、コントラストの点から、オキセタニル基、テトラヒドロフラニル基がより好ましい。

【0048】

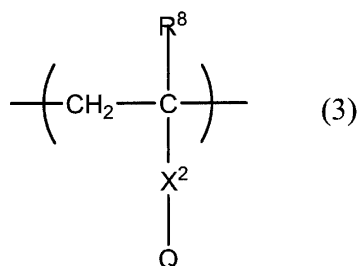
上記エチレン性不飽和基の具体例としては、アリル基、ビニルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基等を挙げることができる。また、上記オキシラニル基の具体例としては、グリシジル基、2-メチルグリシジル基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等を挙げることができ、上記オキセタニル基の具体例としては、3-メチルオキセタン-3-イル基、3-エチルオキセタン-3-イル基、3-メチルオキセタン-3-イルメトキシ基、3-エチルオキセタン-3-イルメトキシ基等を挙げることができる。また、上記テトラヒドロフラニル基の具体例としては、テトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-3-イル基等を挙げることができる。

【0049】

繰り返し単位 (3) としては、例えば、下記式 (3) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0050】

【化6】



【0051】

〔式 (3) において、

R^8 は、水素原子又はメチル基を示し、

Q は、架橋性官能基を示し、

X^2 は、単結合又は 2 価の連結基を示す。〕

【0052】

上記式 (3) において、 R^8 としては水素原子及びメチル基のうち、メチル基が好ましい。

2 価の連結基 (X^2) としては、例えば、 $-CONH-R^9-$ ($*^2$) 基、 $-COO-R^{10}-$ ($*^2$) 基、 $-COO-R^{11}-OOCNH-R^{12}-$ ($*^2$) 基、 $-C_6H_4CH_2-$ ($*^2$) 基、 $-C_6H_4CH_2OR^{13}-$ ($*^2$) 基等が挙げられる。ここで、 R^9 及び R^{10} は、相互に独立に、単結合、水酸基を有していてもよい炭素数 1～10 (好ましくは 1～6) のアルカンジイル基又は炭素数 2～10 のアルキレンオキシアルキレン基を示し、 R^{11} 及び R^{12} は、相互に独立に、炭素数 1～10 (好ましくは 2～6) のアルカンジイル基を示し、 R^{13} は、水酸基を有していてもよい炭素数 1～10 (好ましくは 2～6) のアルカンジイル基を示し、($*^2$) は、 Q と結合する結合手であることを示す。なお、アルカンジイル

基及びアルキレンオキシアルキレン基の具体例としては、上記 R^6 及び R^7 と同様のものが挙げられる。

中でも、 X^2 としては、 $-COO-R^{10}-(*^2)$ 基、 $-COO-R^{11}-OOCNH-R^{12}-(*^2)$ 基が好ましい。

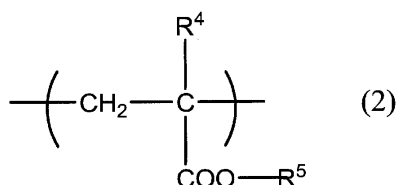
【0053】

(B) 共重合体は、上記以外の繰り返し単位を有していてもよく、このような繰り返し単位の例としては、例えば、下記式(2)で表される繰り返し単位〔以下、「繰り返し単位(2)」とも称する〕；下記式(4)で表される繰り返し単位〔以下、「繰り返し単位(4)」とも称する〕；酸性基を有する繰り返し単位〔以下、「繰り返し単位(5)」とも称する〕；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アラルキルエステル；(メタ)アクリロイルオキシエチル(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸クロライド等の(メタ)アクリル酸ハライド系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル；クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。

中でも、分散性の観点から、繰り返し単位(2)、繰り返し単位(4)及び繰り返し単位(5)よりなる群から選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、繰り返し単位(2)を有することがより好ましい。ここで、本発明において「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート又はメタクリレート」を意味するものとする。

【0054】

【化7】



【0055】

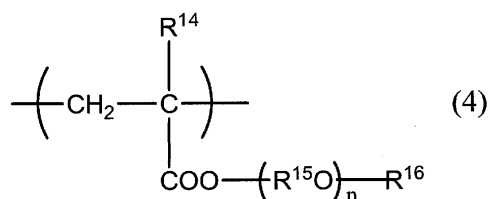
〔式(2)において、

R^4 は、水素原子又はメチル基を示し、

R^5 は、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を示す。〕

【0056】

【化8】



【0057】

〔式(4)において、

R^{14} は、水素原子又はメチル基を示し、

R^{15} は、相互に独立に、炭素数2～4のアルカンジイル基を示し、

R^{16} は、炭素数1～6のアルキル基を示し、

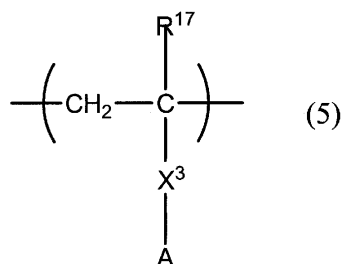
n は、1 ～ 1 5 0 の整数を示す。]

【0058】

繰り返し単位 (5) としては、例えば、下記式 (5) で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0059】

【化9】



10

【0060】

〔式 (5) において、

R¹⁷ は、水素原子又はメチル基を示し、

A は、酸性基を示し、

X³ は、単結合又は2価の連結基を示す。〕

【0061】

式 (2) において、R⁴ としては水素原子又はメチル基のうち、メチル基が好ましい。

R⁵ における脂肪族炭化水素基としては、前述と同様のものを挙げることができる。

また、R⁵ における脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、縮合多環炭化水素基、橋かけ環炭化水素基、スピロ炭化水素基、環状テルペン炭化水素基等が挙げられる。脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基等を挙げることができる。これら置換基の具体例としては、前述と同様のものを挙げることができる。

中でも、R⁵ としては、炭素数1～15 (好ましくは1～12) のアルキル基、炭素数3～20 (好ましくは4～15) の脂環式炭化水素基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソデシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、t-ブチルシクロヘキシル基、デカヒドロ-2-ナフチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル基、アダマンチル基、ジシクロペンテニル基、ペンタシクロペンタデカニル基、トリシクロペンテニル基、イソボルニル基が特に好ましい。

【0062】

式 (4) において、R¹⁴ としては水素原子又はメチル基のうち、メチル基が好ましい。

また、R¹⁵ におけるアルカンジイル基としては、例えば、エチレン基、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基等を挙げることができる。

R¹⁶ におけるアルキル基としては、前述と同様のものを挙げることができる。

n は1～150の整数を示すが、1～20の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましく、1～5の整数が特に好ましい。

【0063】

繰り返し単位 (5) は酸性基を有するが、かかる酸性基としては特に限定されるものではなく、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホ基、-SO₂NH₂、-C(CF₃)₂-OH等が挙げられる。本発明において、酸性基としては、分散性及び得られる着色組成物のアルカリ現像性の点から、フェノール性水酸基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

【0064】

50

上記式(5)において、 R^{17} としては水素原子及びメチル基のうち、メチル基が好ましい。

2価の連結基(X^3)としては、例えば、炭素数1~10(好ましくは1~6)のアルカンジイル基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-R^{18}-(*^3)$ 基、 $-\text{COO}-R^{19}-(*^3)$ 基、 $-\text{OCOR}^{20}-(*^3)$ 基、 $-\text{R}^{21}-\text{OCO}-\text{R}^{22}-(*^3)$ 基、 $-\text{COO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{COO})_1-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(*^3)$ 基、 $-\text{COO}-\text{R}^{23}-\text{OCO}-\text{R}^{24}-(*^3)$ 基等が挙げられる。ここで、 $R^{18}\sim R^{22}$ は、相互に独立に、単結合、炭素数1~10(好ましくは1~6)のアルカンジイル基、又は炭素数2~10のアルキレンオキシアルキレン基を示し、 m は1~10の整数を示し、 1 は1~4の整数を示し、 R^{23} は炭素数1~10(好ましくは1~6)のアルカンジイル基を示し、 R^{24} は単結合、炭素数1~10(好ましくは1~6)のアルカンジイル基、シクロヘキサン-1, 2-ジイル基又はフェニレン基(例えば、1, 2-フェニレン基、1, 4-フェニレン基)を示し、 $(*^3)$ はAと結合する結合手であることを示す。アルカンジイル基、アリーレン基及びアルキレンオキシアルキレン基の具体例としては、前述と同様のものを挙げることができる。

中でも、 X^3 としては、単結合、フェニレン基、 $-\text{COO}-R^{19}-(*^3)$ 基、 $-\text{COO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{COO})_1-\text{C}_m\text{H}_{2m}-(*^3)$ 基又は $-\text{COO}-\text{R}^{23}-\text{OCO}-\text{R}^{24}-(*^3)$ 基が好ましい。

【0065】

(B)共重合体において、各繰り返し単位の共重合割合は、該共重合体のアミン価が80~250mg KOH/gの範囲にある限り、特に制限されるものではないが、分散性の観点から、繰り返し構造(1)の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは10~90質量%、より好ましくは20~85質量%、更に好ましくは25~85質量%である。また、繰り返し構造(3)の共重合割合は、耐溶剤性及び耐熱性の観点から、全繰り返し単位中、好ましくは1~70質量%、より好ましくは3~60質量%、更に好ましくは5~50質量%である。

繰り返し単位(2)の共重合割合は、分散性の観点から、全繰り返し単位中、好ましくは5~80質量%、より好ましくは10~70質量%である。また、繰り返し単位(4)の共重合割合は、分散性の観点から、全繰り返し単位中、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下であり、0質量%であってもよい。更に、繰り返し単位(5)の共重合割合は、分散性の観点から、全繰り返し単位中、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは6質量%以下であり、0質量%であってもよい。

(B)共重合体が繰り返し単位(2)を有する共重合体である場合、繰り返し構造(2)の含有割合は、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(3)以外の繰り返し単位の合計に対して、好ましくは50~100質量%、より好ましくは55~90質量%である。

【0066】

(B)共重合体のアミン価は、80mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であるが、より一層のコントラスト向上の観点から、好ましくは100~250mg KOH/g、より好ましくは150~250mg KOH/g、更に好ましくは150~200mg KOH/gである。ここで、本発明において「アミン価」とは、共重合体溶液の溶媒を除いた不揮発分1gを中和するのに必要な酸と当量のKOHのmg数であり、具体的には、後掲の実施例に記載の方法により測定されるものをいう。

【0067】

一方、(B)共重合体が繰り返し単位(5)を有する場合、(B)共重合体の酸価は、保存安定性の観点から、好ましくは30mg KOH/g以下、より好ましくは25mg KOH/g以下、更に好ましくは20mg KOH/g以下であり、0mg KOH/gであってもよい。ここで、本発明において「酸価」とは、共重合体溶液の溶媒を除いた不揮発分1gを中和するのに必要なKOHのmg数であり、具体的には、後掲の実施例に記載の方法により測定されるものをいう。

【0068】

10

20

30

40

50

(B) 共重合体は、繰返し単位 (1) 及び繰返し単位 (3) を有する限り、特に限定されるものではないが、分散性をより高める点から、繰返し単位 (3)、繰返し単位 (2)、繰返し単位 (4) 及び繰返し単位 (5) を有さず、繰返し単位 (1) を有する A ブロックと、繰返し単位 (1) を有さず、繰返し単位 (3)、並びに繰返し単位 (2) 及び繰返し単位 (4) の少なくとも 1 種と、所望により繰返し単位 (5) を有する B ブロックとを含む、A-B ブロック共重合体及び B-A-B ブロック共重合体であることが好ましい。

【0069】

A ブロック中において、繰返し単位 (1) は、1 つの A ブロック中に 2 種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰返し単位は、該 A ブロック中においてランダム共重合及びブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

10

【0070】

また、繰返し単位 (1) 以外の繰返し単位が、A ブロック中に含有されていてもよく、そのような繰返し単位の例としては、上記 4 級アンモニウム塩構造を有する (メタ) アクリル酸エステルに由来する繰返し単位が挙げられる。

【0071】

一方、B ブロック中において、繰返し単位 (3)、繰返し単位 (2)、繰返し単位 (4) 及び繰返し単位 (5) は、ランダム共重合及びブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。(B) 共重合体が B-A-B ブロック共重合体である場合、例えば、繰返し単位 (3)、繰返し単位 (2) 及び繰返し単位 (4) を有しかつ繰返し単位 (5) を有さない B1 ブロックと、繰返し単位 (3) 及び繰返し単位 (5) を有しかつ繰返し単位 (2) 及び繰返し単位 (4) を有さない B2 ブロックとを有する B1-A-B2 ブロック共重合体であってもよい。また、繰返し単位 (3)、繰返し単位 (2)、繰返し単位 (4) 及び繰返し単位 (5) は、1 つの B ブロック中に各々 2 種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰返し単位は、該 B ブロック中においてランダム共重合及びブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

20

【0072】

(B) 共重合体は、公知の方法により製造することができるが、(B) 共重合体がブロック共重合体である場合、例えば、上記各繰返し単位を導入する単量体を、リビング重合することにより製造することができる。リビング重合法としては、例えば、特開平 9-62002 号公報；特開 2002-31713 号公報；P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984)；B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981)；K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985)；K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 18, 1037 (1986)；右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36, 366 (1987)；東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46, 189 (1989)；M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Soc, 109, 4737 (1987)；相田卓三、井上祥平、有機合成化学、43, 300 (1985)；D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987)；J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 47, 3773-3794 (2009)；J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 47, 3544-3557 (2009) 等に記載されている公知の方法を採用することができる。

30

40

【0073】

繰返し単位 (1) を与える単量体としては、例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノブチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノブチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエトキシエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエトキシプロピル (メタ) アク

50

リレート、ジエチルアミノプトキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

【００７４】

繰り返し単位（３）を与える単量体としては、例えば、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸 2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、4-グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、3-（ビニロキシメチル）-3-エチルオキシタン、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕オキシタン、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕-3-エチルオキシタン、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、3-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-（テトラヒドロフルフリロキシ）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。等が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

10

【００７５】

なお、架橋性官能基がエチレン性不飽和結合である繰り返し単位（３）を有する共重合体は、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸 2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル等のエチレン性不飽和化合物を共重合する以外にも、様々な方法により導入することができる。かかる方法としては、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（例えば、（メタ）アクリル酸）を共重合した後、該共重合体にオキシラニル基を有するエチレン性不飽和化合物（例えば、グリシジル（メタ）アクリレート）を反応させる方法、オキシラニル基を有するエチレン性不飽和化合物を共重合した後、該共重合体にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物を反応させる方法、水酸基を有するエチレン性不飽和化合物（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）を共重合した後、該共重合体にイソシアナト基を有するエチレン性不飽和化合物（例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート）を反応させる方法等を挙げることができる。

20

【００７６】

繰り返し単位（２）を与える単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、デカヒドロ-2-ナフチル（メタ）アクリレート、ペンタシクロペンタデカニル（メタ）アクリレート、トリシクロペンテニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

30

【００７７】

繰り返し単位（４）を与える単量体としては、例えば、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングルコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

40

【００７８】

また、酸性基を有する繰り返し単位（５）を与える単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、（メタ）アクリル酸カルボキシメチルエステル、（メタ）アクリル酸 2-カルボキシエチルエステル、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、p-ビニル安息香酸、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸、2-メタク

50

リロキシエチルスルホン酸、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸ナトリウム、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸リチウム、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸アンモニウム、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸イミダゾリウム、2-アクリロイロキシエチルスルホン酸ピリジニウム、2-メタクリロキシエチルスルホン酸ナトリウム、2-メタクリロキシエチルスルホン酸リチウム、2-メタクリロキシエチルスルホン酸アンモニウム、2-メタクリロキシエチルスルホン酸イミダゾリウム、2-メタクリロキシエチルスルホン酸ピリジニウム、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸リチウム、スチレンスルホン酸アンモニウム、スチレンスルホン酸イミダゾリウム、スチレンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

【0079】

(B) 共重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（溶出溶媒：DMF）で測定したポリメタクリル酸メチル換算の重量平均分子量（ M_w ）で、好ましくは1,000～30,000、特に好ましくは5,000～15,000である。

また、(B) 共重合体の M_w と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（溶出溶媒：DMF）で測定したポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.0～1.9、より好ましくは1.0～1.8、更に好ましくは1.0～1.7、更に好ましくは1.0～1.5、特に好ましくは1.0～1.3である。(B) 共重合体をこのような態様にするにより、分散性及びアルカリ現像性に優れた着色組成物を得ることができる。

20

【0080】

(B) 共重合体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。(B) 共重合体の含有量は、(A) 着色剤100質量部に対して、通常、1～100質量部、好ましくは5～70質量部、更に好ましくは10～50質量部である。(B) 共重合体の含有量が多すぎると、現像性が損なわれるおそれがある。

【0081】

— (C) 架橋剤 —

本発明において (C) 架橋剤とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N-アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。本発明において、(C) 架橋剤としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

30

【0082】

上記2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

40

【0083】

ここで、上記脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如き2個の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの如き3個以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物を挙げることができる。上記水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールジメタクリレート等を挙げることができる。上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフ

50

ェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。酸無水物としては、例えば、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の如き二塩基酸の無水物、無水ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の如き四塩基酸二無水物を挙げることができる。

【0084】

また、上記カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、特開平11-44955号公報の段落〔0015〕～〔0018〕に記載されている化合物を挙げることができる。上記アルキレンオキサイド変性された多官能（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド変性ヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0085】

また、上記2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、例えば、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造、ウレア構造を有する化合物等を挙げることができる。なお、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造とは、1以上のトリアジン環又はフェニル置換トリアジン環を基本骨格として有する化学構造をいい、メラミン、ベンゾグアナミン又はそれらの縮合物をも含む概念である。2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', N'', N'''-ヘキサ（アルコキシメチル）メラミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）ベンゾグアナミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）グリコールウリル等を挙げることができる。

【0086】

これらの架橋剤のうち、3個以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性された多官能（メタ）アクリレート、多官能ウレタン（メタ）アクリレート、カルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート、N, N, N', N', N'', N'''-ヘキサ（アルコキシメチル）メラミン、N, N, N', N'-テトラ（アルコキシメチル）ベンゾグアナミンが好ましい。3個以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる多官能（メタ）アクリレートの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、カルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物が、着色層の強度が高く、着色層の表面平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上及び遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で特に好ましい。

本発明において、（C）架橋剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0087】

本発明における（C）架橋剤の含有量は、（A）着色剤100質量部に対して、10～1,000質量部が好ましく、特に20～500質量部が好ましい。この場合、架橋剤の含有量が少なすぎると、十分な硬化性が得られないおそれがある。一方、架橋剤の含有量が多すぎると、本発明の着色組成物にアルカリ現像性を付与した場合に、アルカリ現像性

が低下し、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生しやすくなる傾向がある。

【0088】

ーバインダー樹脂ー

本発明の着色組成物には、バインダー樹脂（但し、前記（B）成分を除く。）を含有せしめることができる。これにより、着色組成物にアルカリ現像性や基板への結着性を高めることができる。このようなバインダー樹脂としては、特に限定されるものではないが、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する樹脂であることが好ましい。中でも、カルボキシル基を有する重合体（以下、「カルボキシル基含有重合体」という。）が好ましく、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（d1）」という。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（d2）」という。）との共重合体を挙げることができる。

10

【0089】

上記不飽和単量体（d1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、p-ビニル安息香酸等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体（d1）は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0090】

20

また、上記不飽和単量体（d2）としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-位置換マレイミド；スチレン、α-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレンの如き芳香族ビニル化合物；

【0091】

メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングルコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度2～10）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキシド変性（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕オキセタン、3-〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕-3-エチルオキセタンの如き（メタ）アクリル酸エステル；

30

40

【0092】

シクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、3-（ビニルオキシメチル）-3-エチルオキセタンの如きビニルエーテル；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体（d2）は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0093】

50

不飽和単量体 (d 1) と不飽和単量体 (d 2) の共重合体において、該共重合体中の不飽和単量体 (d 1) の共重合割合は、好ましくは 5 ～ 50 質量%、更に好ましくは 10 ～ 40 質量%である。このような範囲で不飽和単量体 (d 1) を共重合させることにより、アルカリ現像性及び保存安定性に優れた着色組成物を得ることができる。

【0094】

不飽和単量体 (d 1) と不飽和単量体 (d 2) の共重合体の具体例としては、例えば、特開平 7-140654 号公報、特開平 8-259876 号公報、特開平 10-31308 号公報、特開平 10-300922 号公報、特開平 11-174224 号公報、特開平 11-258415 号公報、特開 2000-56118 号公報、特開 2004-101728 号公報等に開示されている共重合体を挙げることができる。

10

【0095】

また、本発明においては、例えば、特開平 5-19467 号公報、特開平 6-230212 号公報、特開平 7-207211 号公報、特開平 09-325494 号公報、特開平 11-140144 号公報、特開 2008-181095 号公報等に開示されているように、側鎖に (メタ) アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有重合体を、バインダー樹脂として使用することもできる。

【0096】

本発明におけるバインダー樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (溶出溶媒: テトラヒドロフラン) で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w') が、通常、1,000 ～ 100,000、好ましくは 3,000 ～ 50,000 である。 M_w' が小さすぎると、得られる被膜の残膜率等が低下したり、パターン形状、耐熱性等が損なわれたり、また電気特性が悪化するおそれがあり、一方大きすぎると、解像度が低下したり、パターン形状が損なわれたり、またスリットノズル方式による塗布時に乾燥異物が発生し易くなるおそれがある。

20

【0097】

また、本発明におけるバインダー樹脂の M_w' と、数平均分子量 (M_n') との比 (M_w'/M_n') は、好ましくは 1.0 ～ 5.0、より好ましくは 1.0 ～ 3.0 である。なお、 M_n' は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (溶出溶媒: テトラヒドロフラン) で測定したポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

【0098】

本発明におけるバインダー樹脂は、公知の方法により製造することができるが、例えば、特開 2003-222717 号公報、特開 2006-259680 号公報、国際公開第 07/029871 号パンフレット等に開示されている方法により、その構造や M_w' 、 M_w'/M_n' を制御することもできる。

30

【0099】

本発明において、バインダー樹脂は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0100】

本発明において、バインダー樹脂の含有量は、(A) 着色剤 100 質量部に対して、通常、10 ～ 1,000 質量部、好ましくは 20 ～ 500 質量部である。バインダー樹脂の含有量が少なすぎると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、得られる着色組成物の保存安定性が低下したりするおそれがあり、一方多すぎると、相対的に着色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となるおそれがある。

40

【0101】

— 光重合開始剤 —

本発明の着色組成物には、光重合開始剤を含有せしめることができる。これにより、着色組成物に感放射線性を付与することができる。本発明に用いる光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線等の放射線の露光により、(C) 架橋剤の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。

【0102】

50

このような光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、Ｏ－アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α －ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物等を挙げることができる。

【0103】

本発明において、光重合開始剤は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。光重合開始剤としては、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、Ｏ－アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

10

【0104】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、チオキサントン系化合物の具体例としては、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、４－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン等を挙げることができる。

【0105】

また、上記アセトフェノン系化合物の具体例としては、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、２－（４－メチルベン

20

【0106】

また、上記ビイミダゾール系化合物の具体例としては、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール等を挙げることができる。

【0107】

なお、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物を用いる場合、水素供与体を併用することが、感度を改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビイミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。水素供与体としては、例えば、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール等のメルカプタン系水素供与体、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のアミン系水素供与体を挙げることができる。本発明において、水素供与体は、単独で又は２種以上を混合して使用することができるが、１種以上のメルカプタン系水素供与体と１種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、さらに感度を改良することができる点で好ましい。

30

【0108】

また、上記トリアジン系化合物の具体例としては、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔２－（５－メチルフラン－２－イル）エテニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔２－（フラン－２－イル）エテニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔２－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）エテニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－〔２－（３，４－ジメトキシフェニル）エテニル〕－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－エトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－ｎ－ブトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）

40

50

）－s－トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン系化合物を挙げることができる。

【0109】

また、O－アシルオキシム系化合物の具体例としては、1，2－オクタンジオン，1－〔4－（フェニルチオ）フェニル〕－，2－（O－ベンゾイルオキシム）、エタノン，1－〔9－エチル－6－（2－メチルベンゾイル）－9H－カルバゾール－3－イル〕－，1－（O－アセチルオキシム）、エタノン，1－〔9－エチル－6－（2－メチル－4－テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル）－9H－カルバゾール－3－イル〕－，1－（O－アセチルオキシム）、エタノン，1－〔9－エチル－6－{2－メチル－4－（2，2－ジメチル－1，3－ジオキサニル）メトキシベンゾイル}－9H－カルバゾール－3－イル〕－，1－（O－アセチルオキシム）等を挙げることができる。

10

【0110】

本発明において、アセトフェノン系化合物等のビイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤を用いる場合には、増感剤を併用することもできる。このような増感剤としては、例えば、4，4'－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4－ジエチルアミノアセトフェノン、4－ジメチルアミノプロピオフェノン、4－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸2－エチルヘキシル、2，5－ビス（4－ジエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、7－ジエチルアミノ－3－（4－ジエチルアミノベンゾイル）クマリン、4－（ジエチルアミノ）カルコン等を挙げることができる。

20

【0111】

本発明において、光重合開始剤の含有量は、（C）架橋剤100質量部に対して、0.01～120質量部が好ましく、特に1～100質量部が好ましい。この場合、光重合開始剤の含有量が少なすぎると、露光による硬化が不十分となるおそれがあり、一方多すぎると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0112】

－溶媒－

本発明の着色組成物は、通常、（A）顔料を含む着色剤を、溶媒中、（B）共重合体及び必要に応じて他の分散剤やバインダー樹脂の一部と共に、例えばビーズミル、ロールミル等を用いて、粉碎しつつ混合・分散して顔料分散液とし、次いで、この顔料分散液に、（C）架橋剤と、必要に応じてバインダー樹脂、光重合開始剤、更に追加の溶媒等を添加し、混合する方法により調製される。溶媒としては、着色組成物を構成する成分（A）～（C）や他の成分を分散又は溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。但し、上記顔料分散液を調製する際には、分散性及び安定性の点から、水酸基を有する溶媒（以下、「溶媒（1）」とも称する。）と、水酸基を有しない溶媒（以下、「溶媒（2）」とも称する。）を併用することが好ましい。

30

【0113】

このような溶媒のうち、溶媒（1）としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、エチレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ－n－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ－n－ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）ア

40

50

ルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

【0114】

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール等の（シクロ）アルキルアルコール類；

ジアセトンアルコール等のケトアルコール類

等を挙げることができる。

【0115】

これらの溶媒（1）のうち、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましく、特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。溶媒（1）は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

【0116】

また、溶媒（2）としては、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

20

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；

【0117】

プロピレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート等のアルコキシカルボン酸エステル類；

30

酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、ギ酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸*n*-ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド又はラクタム類

40

等を挙げることができる。

【0118】

これらの溶媒（2）のうち、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エーテル類、ケトン類、ジアセテート類、アルコキシカルボン酸エステル類が好ましく、特にエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチ

50

ル、3-エトキシプロピオン酸エチルが好ましい。溶媒(2)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0119】

本発明において、着色剤分散液における溶媒(1)と溶媒(2)の含有質量比〔溶媒(1)／溶媒(2)〕は、好ましくは0.5／99.5～40／60、より好ましくは1／99～30／70、特に好ましくは5／95～25／75である。

【0120】

溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、着色組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5～50質量%となる量が好ましく、10～40質量%となる量がより好ましい。このような態様とすることにより、分散性、安定性の良好な着色剤分散液、並びに塗布性、安定性の良好な着色組成物を得ることができる。

【0121】

—添加剤—

本発明の着色組成物は、必要に応じて、種々の添加剤を含有することもできる。

添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ(フロオロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジtert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、4-アミノ-1,2-ブタンジオール等の残渣改善剤；こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の現像性改善剤等を挙げることができる。

【0122】

本発明の着色組成物は、適宜の方法により調製することができ、その調製方法としては、例えば、特開2008-58642号公報、特開2010-132874号公報等が開示されている方法を挙げることができる。着色剤として染料と顔料の両方を使用する場合、特開2010-132874号公報が開示されているように、染料溶液を第1のフィルタに通した後、第1のフィルタを通過した染料溶液を、別途調製した顔料分散液等と混合し、得られた着色組成物を第2のフィルタに通すことにより調製する方法を採用することができる。また、染料と、上記(B)～(C)成分、並びに必要に応じて使用する他の成分を溶媒に溶解し、得られた溶液を第1のフィルタに通した後、第1のフィルタを通過した溶液を、別途調製した顔料分散液と混合し、得られた着色組成物を第2のフィルタに通すことにより調製する方法を採用してもよい。また、染料溶液を第1のフィルタに通した後、第1のフィルタを通過した染料溶液と、上記(B)～(C)成分、並びに必要に応じて使用する他の成分を混合・溶解し、得られた溶液を第2のフィルタに通し、更に第2のフィルタを通過した溶液を、別途調製した顔料分散液と混合し、得られた着色組成物を第3のフィルタに通すことにより調製する方法も採用することができる。

【0123】

カラーフィルタ及びその製造方法

本発明のカラーフィルタは、本発明の着色組成物を用いて形成された着色層を備えるものである。

【0124】

カラーフィルタを製造する方法としては、第一に次の方法が挙げられる。まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するように遮光層（ブラックマトリックス）を形成する。次いで、この基板上に、例えば、赤色の顔料が分散された本発明の感放射線性組成物の液状組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトリソマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去する。その後、ポストベークすることにより、赤色の画素パターンが所定の配列で配置された画素アレイを形成する。

10

【0125】

次いで、緑色又は青色の各着色感放射線性組成物を用い、上記と同様にして、各着色感放射線性組成物の塗布、プレベーク、露光、現像及びポストベークを行って、緑色の画素アレイ及び青色の画素アレイを同一基板上に順次形成する。これにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

【0126】

また、ブラックマトリックスは、スパッタや蒸着により成膜したクロム等の金属薄膜を、フォトリソグラフィ法を利用して所望のパターンとすることにより形成することができるが、黒色の顔料が分散された着色感放射線性組成物を用いて、上記画素の形成の場合と同様にして形成することもできる。

20

【0127】

カラーフィルタを形成する際に使用される基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

【0128】

着色感放射線性組成物を基板に塗布する際には、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法等の適宜の塗布法を採用することができるが、特に、スピコート法、スリットダイ塗布法を採用することが好ましい。

30

【0129】

プレベークは、通常、減圧乾燥と加熱乾燥を組み合わせで行われる。減圧乾燥は、通常50～200 Paに到達するまで行う。また、加熱乾燥の条件は、通常70～110℃で1～10分程度である。

【0130】

塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.6～8 μm、好ましくは1.2～5 μmである。

40

【0131】

画素及び／又はブラックマトリックスを形成する際に使用される放射線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、XeClエキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等を挙げることができるが、波長が190～450 nmの範囲にある放射線が好ましい。

【0132】

放射線の露光量は、一般的には10～10,000 J/m²が好ましい。

50

また、上記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン、1, 8-ジアザビスクロー [5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビスクロー [4. 3. 0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。

【0133】

上記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

10

【0134】

ポストバークの条件は、通常180～280℃で10～60分程度である。

このようにして形成された画素の膜厚は、通常0.5～5μm、好ましくは1～3μmである。

【0135】

また、カラーフィルタを製造する第二の方法として、特開平7-318723号公報、特開2000-310706号公報等が開示されている、インクジェット方式により各色の画素を得る方法を採用することができる。この方法においては、まず、基板の表面上に、遮光機能も兼ねた隔壁を形成する。次いで、形成された隔壁内に、例えば、赤色の顔料が分散された本発明の着色組成物の液状組成物を、インクジェット装置により吐出したのち、プレバークを行って溶媒を蒸発させる。次いで、この塗膜を必要に応じて露光したのち、ポストバークすることにより硬化させ、赤色の画素パターンを形成する。

20

【0136】

次いで、緑色又は青色の各着色組成物を用い、上記と同様にして、緑色の画素パターン及び青色の画素パターンを同一基板上に順次形成する。これにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素パターンが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない

【0137】

なお、上記隔壁は、遮光機能のみならず、区画内に吐出された各色の着色組成物が混色しないための機能も果たしているため、上記した第一の方法で使用されるブラックマトリックスに比べ、膜厚が厚い。したがって、隔壁は、通常、黒色感放射線性組成物を用いて形成される。

30

カラーフィルタを形成する際に使用される基板や放射線の光源、また、プレバークやポストバークの方法や条件は、上記した第一の方法と同様である。このようにして、インクジェット方式により形成された画素の膜厚は、隔壁の高さと同程度である。

【0138】

このようにして得られた画素パターン上に、必要に応じて保護膜を形成した後、透明導電膜をスパッタリングにより形成する。透明導電膜を形成した後、更にスペーサーを形成してカラーフィルタとすることもできる。スペーサーは、通常、感放射線性組成物を用いて形成されるが、遮光性を有するスペーサー（ブラックスペーサー）とすることもできる。この場合、黒色の着色剤が分散された着色感放射線性組成物が用いられるが、本発明の着色組成物は、かかるブラックスペーサーの形成にも好適に使用することができる。

40

このようにして得られる本発明のカラーフィルタは、輝度及び色純度が極めて高いため、カラー液晶表示素子、カラー撮像管素子、カラーセンサー、有機EL表示素子、電子ペーパー等に極めて有用である。

【0139】

表示素子

本発明の表示素子は、本発明のカラーフィルタを具備するものである。表示素子としては、カラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等を挙げることができる。

本発明のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子は、透過型でも反射型でもよく

50

、適宜の構造をとることができる。例えば、カラーフィルタを、薄膜トランジスタ（TFT）が配置された駆動用基板とは別の基板上に形成して、駆動用基板とカラーフィルタを形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造をとることができ、さらに薄膜トランジスタ（TFT）が配置された駆動用基板の表面上にカラーフィルタを形成した基板と、ITO（錫をドーブした酸化インジウム）電極を形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造をとることもできる。後者の構造は、開口率を格段に向上させることができ、明るく高精細な液晶表示素子が得られるという利点を有する。

【0140】

本発明のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子は、冷陰極蛍光管（CCFL：Cold Cathode Fluorescent Lamp）の他、白色LEDを光源とするバックライトユニットを具備することができる。白色LEDとしては、例えば、赤色LEDと緑色LEDと青色LEDを組み合わせる混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色LEDと緑色蛍光体を組み合わせる混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色蛍光体と緑色蛍光体を組み合わせる混色により白色光を得る白色LED、青色LEDとYAG系蛍光体の混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと橙色蛍光体と緑色蛍光体を組み合わせる混色により白色光を得る白色LED、紫外線LEDと赤色蛍光体と緑色蛍光体と青色蛍光体を組み合わせる混色により白色光を得る白色LED等を挙げることができる。

【0141】

本発明のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子には、TN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型、IPS（In-Plane Switching）型、VA（Vertical Alignment）型、OCB（Optically Compensated Birefringence）型等の適宜の液晶モードが適用できる。

【0142】

また、本発明のカラーフィルタを具備する有機EL表示素子は、適宜の構造をとることができ、例えば、特開平11-307242号公報に開示されている構造をとることができる。

また、本発明のカラーフィルタを具備する電子ペーパーは、適宜の構造をとることができ、例えば、特開2007-41169号公報に開示されている構造をとることができる。

【実施例】

【0143】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0144】

以下の「（B）共重合体の合成」及び「バインダー樹脂の合成」に使用する原料の略称は、次のとおりである。

THF : テトラヒドロフラン

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

AIBN : 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

EMA : メタクリル酸1-エトキシエチル

MA : メタクリル酸

MMA : メチルメタクリレート

nBMA : ノルマルブチルメタクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

OXMA : 3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチルオキシタン

THFMA : テトラヒドロフルフリルメタクリレート

PME-200 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、商品名PME-200、n 4）

D A M A : ジメチルアミノエチルメタクリレート

B z M A : ベンジルメタクリレート

【0145】

<Mw及びMw/Mnの測定>

以下の各合成例で得た(B)共重合体のMw及びMnは、下記仕様のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により測定した。表1に、測定結果を、(B)共重合体における各単量体の共重合割合(質量%)と共に示す。

装置 : GPC-104(昭和電工株式会社製)。

カラム : KD-G、KF-603、KF-602、KF-601を結合して用いた。

移動相 : DMF。

10

【0146】

<(B)共重合体の合成>

合成例1

1000mLフラスコにTHF470.2g、塩化リチウム(2.6質量%濃度THF溶液)91.5gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム12.2g(15.4質量%濃度ヘキサン溶液)を加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン(4.9g)を加えて15分間攪拌した。MMA67.3g、THFMA28.3gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。そしてガスクロマトグラフィー(以下、GCと略す)を測定し、モノマーの消失を確認した。次にDAMA47.3gを滴下し、滴下後30分反応継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した後、メタノール4.8gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA及びTHFMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-1)」とする。

20

【0147】

合成例2

2000mLフラスコにTHF935.7g、塩化リチウム(3.9質量%濃度THF溶液)23.8gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム19.2g(15.4質量%濃度ヘキサン溶液)を加え、10分間攪拌後、ジイソプロピルアミン(4.5g)を加えて15分間攪拌し、次いでイソ酪酸メチル(4.5g)を加えさらに15分間攪拌した。MMA57.3g、PME-200(日油株式会社製)42.8g、THFMA37.7gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、DAMA112.3gを滴下し、滴下後30分反応継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、メタノール6.9gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA、PME-200及びTHFMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-2)」とする。

30

【0148】

合成例3

2000mLフラスコにTHF991.1g、塩化リチウム1.7gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム19.0g(15.4質量%濃度ヘキサン溶液)を加え、10分間攪拌後、ジイソプロピルアミン4.2gを加えて15分間攪拌し、次いでイソ酪酸メチル4.1gを加えさらに15分間攪拌した。nBMA71.1g、PME-200(日油株式会社製)48.3g、THFMA22.8g、EEMA31.4gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、DAMA126.5gを滴下し、滴下後30分反応継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、メタノール6.1gを加えて反応を停止した。得られた前駆体ポリマーを30質量%濃度のPGMEA溶液に調整後、水130gを加え、100℃に加温し7時間反応させた。水分を留去し、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして

40

50

、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、nBMA、PME-200、THFMA及びMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-3)」とする。

【0149】

合成例4

攪拌子を備えたフラスコ内で、MMA 2.8 g、PME-200 (日油株式会社製) 2.8 g、OXMA 2.8 g、CHMA 5.6 g、AIBN 151 mg 及びピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ (ジメチル) メチルエステル 371 mg を、トルエン 30 mL に溶解し、30 分間窒素バブリングを行った。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を 60℃ に上昇させ、この温度を 24 時間保持してリビングラジカル重合を行った。

次いで、AIBN 801 mg と DAMA 14.0 g をトルエン 20 mL に溶解し 30 分間窒素置換を行った溶液を上記反応溶液に添加し、60℃ で 24 時間リビングラジカル重合を行った。その後、減圧濃縮により、PGMEA の 40 質量% 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA、PME-200、OXMA 及び CHMA 由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-4)」とする。

【0150】

合成例5

攪拌子を備えたフラスコ内で、DAMA 18.7 g、AIBN 215 mg 及びピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ (ジメチル) メチルエステル 528 mg を、トルエン 30 mL に溶解し、30 分間窒素バブリングを行った。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を 60℃ に上昇させ、この温度を 24 時間保持してリビングラジカル重合を行った。

次いで、AIBN 474 mg と nBMA 4.2 g、PME-200 (日油株式会社製) 2.8 g、THFMA 2.2 g をトルエン 20 mL に溶解し 30 分間窒素置換を行った溶液を上記反応溶液に添加し、60℃ で 24 時間リビングラジカル重合を行った。その後、減圧濃縮により、PGMEA の 40 質量% 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有するAブロックと、nBMA、PME-200 及び THFMA 由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-5)」とする。

【0151】

合成例6

攪拌子を備えたフラスコ内で、DAMA 14.0 g、AIBN 153 mg 及びピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ (ジメチル) メチルエステル 376 mg を、トルエン 30 mL に溶解し、30 分間窒素バブリングを行った。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を 60℃ に上昇させ、この温度を 24 時間保持してリビングラジカル重合を行った。

次いで、AIBN 801 mg と nBMA 5.6 g、OXMA 5.6 g、CHMA 2.8 g をトルエン 20 mL に溶解し 30 分間窒素置換を行った溶液を上記反応溶液に添加し、60℃ で 24 時間リビングラジカル重合を行った。その後、減圧濃縮により、PGMEA の 50 質量% 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有するAブロックと、nBMA、OXMA 及び CHMA 由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド 4.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 20.8 g 添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ポリマー溶液の温度を 90℃ に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA 由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。その後、減圧濃縮により、PGMEA の 30 質量% 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有し、その一部が 4 級アンモニウム化されたAブロックと、nBMA、OXMA 及び CHMA

由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体溶液を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(B-6)」とする。

【0152】

比較合成例1

1000mLフラスコにTHF524.3g、塩化リチウム(4.1質量%濃度THF溶液)49.6gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム10.8g(15.4質量%濃度ヘキサン溶液)を加え、10分間攪拌後、ジイソプロピルアミン(2.3g)を加えて15分間攪拌し、次いでイソ酪酸メチル(2.4g)を加えさらに15分間攪拌した。MMA52.8g、PME-200(日油株式会社製)22.4gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、DAMA36.9gを滴下し、滴下後30分反応継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、メタノール3.8gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA及びPME-200由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(b-1)」とする。

10

【0153】

比較合成例2

1000mLフラスコにTHF472.2g、塩化リチウム(2.6質量%濃度THF溶液)90.2gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウム12.2g(15.4質量%濃度ヘキサン溶液)を加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン(4.8g)を加えて15分間攪拌した。MMA47.8g、PME-200(日油株式会社製)24.7g、THFMA25.0gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、DAMA27.3gを滴下し、滴下後30分反応継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、メタノール4.6gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA、PME-200及びTHFMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(b-2)」とする。

20

【0154】

比較合成例3

攪拌子を備えたフラスコ内で、DAMA21.5g、AIBN224mg及びピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ(ジメチル)メチルエステル578mgを、トルエン30mLに溶解し、30分間窒素バブリングを行った。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持してリビングラジカル重合を行った。

30

次いで、AIBN336mgとMMA2.8g、PME-200(日油株式会社製)3.6gをトルエン20mLに溶解し30分間窒素置換を行った溶液を上記反応溶液に添加し、60℃で24時間リビングラジカル重合を行った。その後、減圧濃縮により、PGMEAの40質量%溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA及びPME-200由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体を「共重合体(b-3)」とする。

40

【0155】

上記合成例において得られた各共重合体のMw及び各単量体の共重合割合(質量%)を表1に示す。なお、合成例6の共重合体については4級アンモニウム化前の共重合体のMw及び各単量体の共重合割合(質量%)を示す。

【0156】

<酸価の測定>

上記各合成例で得た(B)共重合体の酸価を下記の要領で測定した。表1に測定結果を

50

示す。

共重合体溶液 0.5 g を 1 mg の単位まで精密に秤量し、硝子容器に取り分けた。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにより 50 mL に希釈した後、フェノールフタレインを添加し、0.1 N エタノール性水酸化カリウム水溶液で滴定を行い、ピンク色に着色した点を終点とした。同様に空試験を行なった。(B) 共重合体と空試験の 0.1 N エタノール性水酸化カリウム水溶液滴下量から酸価 (単位: mg KOH/g) を算出した。

【0157】

＜アミン価の測定＞

上記各合成例で得た (B) 共重合体のアミン価を下記の要領で測定した。表 1 に測定結果を示す。

共重合体溶液 0.5 g を 1 mg の単位まで精密に秤量し、硝子容器に取り分けた。無水酢酸／酢酸 = 9／1 (体積比) 20 mL を添加し溶解し、室温で 3 時間放置した。その後、さらに酢酸 30 mL を加えた後、電位差測定装置 AT-510 (京都電子工業株式会社製) を用いて、0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液で滴定を行った。同様に空試験を行なった。(B) 共重合体と空試験の 0.1 mol/L 過塩素酸・酢酸溶液滴下量からアミン価 (単位: mg KOH/g) を算出した。

【0158】

【表 1】

	合成例						比較合成例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
共重合体名	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	b-1	b-2	b-3
MA			6						
MMA	47	23		10			47	38	10
nBMA			25		15	25			
CHMA				20		10			
OXMA				10		20			
THFMA	20	15	8		8			20	
PME-200		17	17	10	10		20	20	13
DAMA	33	45	44	50	67	45	33	22	77
Mw	9,400	10,100	10,640	8,300	8,100	7,800	9,300	11,280	7,600
酸価	0	0	39	0	0	0	0	0	0
アミン価	119	160	157	179	239	96	119	79	275

【0159】

＜顔料分散液の調製＞

調製例 1

着色剤として C. I. ピグメントグリーン 58 を 12 質量部と C. I. ピグメントイエロー 150 を 3 質量部、共重合体 (B-1) 溶液 12.5 質量部 (不揮発成分 40 質量%)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 64.5 質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル 8 質量部を用いて、ビーズミルにより処理して、顔料分散液 (A-1) を調製した。

【0160】

調製例 2 ～ 10 及び比較調製例 1 ～ 3

調製例 1 において、着色剤、(B) 共重合体及び溶媒の種類及び量を表 2 に示すように変更した以外は調製例 1 と同様にして、顔料分散液 (A-2) ～ (A-13) を調製した。

【0161】

顔料分散液の評価

得られた顔料分散液の粘度を、E 型粘度計 (東京計器製) を用いて測定した。また、得られた顔料分散液を遮光ガラス容器に充填し、密閉状態で 23℃ にて 14 日間静置した後

、E型粘度計（東京計器製）を用いて再度粘度を測定した。そして、調製直後の粘度に対する14日間保存後の粘度の増加率を算出し、増加率が5%未満の場合を「A」、5%以上10%未満の場合を「B」、10%以上の場合を「C」として評価した。評価結果を表2に示す。

【0162】

【表2】

調製例													比較調製例		
</															

10

20

30

40

50

【0163】

表2中、「G58」とはC. I. ピグメントグリーン58を、「Y150」とはC. I. ピグメントイエロー150を、「Y138」とはC. I. ピグメントイエロー138を、「R177」とはC. I. ピグメントレッド177を、「R254」とはC. I. ピグメント254を、「B15:6」とはC. I. ピグメントブルー15:6、「V23」とはC. I. ピグメントバイオレット23を、「PGMEA」とはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを、「PGME」とはプロピレングリコールモノメチルエーテルを、それぞれ意味する。

【0164】

＜バインダー樹脂の合成＞

10

合成例7

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル44.0g、N-フェニルマレイミド40.0g、BzMA16.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300gに溶解し、さらにAIBN8.0g及びα-メチルスチレンダイマー8.0gを投入し、その後15分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌及び窒素バブリングしながら80℃に加熱し5時間重合した。

次いで、この反応溶液にMA17.0g、p-メトキシフェノール0.5g及びテトラブチルアンモニウムブロマイド4.4gを添加し、120℃で9時間反応させた。さらに、無水こはく酸18.5gを添加し、100℃で6時間反応させた後、液温を85℃に保持したまま2回水洗し、減圧濃縮を行うことにより、バインダー樹脂(B-1)を33質量%含む溶液を得た。このバインダー樹脂(B-1)は、GPC(溶出溶媒：テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が7,800、重量平均分子量と数平均分子量との比が2.8であった。

20

【0165】

合成例8

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、BzMA30.0g、nBMA20.0g、ヒドロキシエチルメタクリレート15.0g、スチレン20.0g及びMA15.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gに溶解し、さらにAIBN3.0g及びα-メチルスチレンダイマー5.0gを投入し、その後15分間窒素パージした。窒素パージの後、反応液を攪拌及び窒素バブリングしながら80℃に加熱し、5時間重合することにより、バインダー樹脂(B-2)を33質量%含む溶液を得た。このバインダー樹脂(B-2)は、GPC(溶出溶媒：テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が10,000、重量平均分子量と数平均分子量との比が2.5であった。

30

【0166】

合成例9

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、OXMA25.0g、MA18.0g、こはく酸モノ2-アクリロキシエチル9.0g、N-フェニルマレイミド10.0g、BzMA24.0g、ヒドロキシエチルメタクリレート14.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300gに溶解し、さらにAIBN6.0g及びα-メチルスチレンダイマー6.0gを投入し、その後15分間窒素パージした。窒素パージの後、反応液を攪拌及び窒素バブリングしながら80℃に加熱し、5時間重合することにより、前駆体共重合体溶液を得た。

40

得られた前駆体共重合体溶液200gに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート13.4g、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.2gを添加し、90℃で2時間反応させた。この反応液につき、1回当たり75gのイオン交換水で2回水洗し、減圧濃縮を行うことにより、バインダー樹脂(B-3)を33質量%含む溶液を得た。バインダー樹脂(B-3)は、GPC(溶出溶媒：テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が11,000、重量平均分子量と数平均分子量との比が1.9であった。

50

【0167】

<着色組成物の調製及び評価>

着色組成物の調製

実施例 1

顔料分散液 (A-1) 100 質量部、バインダー樹脂としてバインダー樹脂 (B-1) 溶液 30.3 質量部、架橋剤として東亜合成株式会社製 M-402 (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが主成分) 6.7 質量部、光重合開始剤として 2-(4-メチルベンジル)-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン (商品名イルガキュア 379、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 3.3 質量部、フッ素系界面活性剤としてメガファック F-554 (DIC 株式会社製) を 0.05 質量部及び溶剤として 3-エトキシプロピオン酸エチル 122 質量部を混合して、液状の着色組成物を調製した。

10

【0168】

色度特性の評価

得られた着色組成物を、ガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布した後、100℃のホットプレートで2分間プレバークを行って、膜厚の異なる3枚の塗膜を形成した。次いで、これらの基板を室温に冷却したのち、基板上の塗膜に、高圧水銀ランプを用い、各塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む放射線を、フォトマスクを介さずに、1,000J/m²の露光量で露光した。その後、220℃で20分間ポストバークを行い、基板上に硬化膜を形成した。得られた3枚の硬化膜について、カラーアナライザー (大塚電子 (株) 製 MCPD2000) を用い、C光源、2度視野にて、CIE表色系における色度座標値 (x, y) 及び刺激値 (Y) を測定した。測定結果より、色度座標値 y = 0.59 のときの色度座標値 x 及び刺激値 (Y) を求めた。評価結果を表3に示す。

20

【0169】

コントラストの評価

上記「色度特性の評価」で得られた3枚の硬化膜について、コントラスト計 (壺坂電機製コントラスト測定器 CT-1) を用い、コントラストを測定した。測定結果より、色度座標値 y = 0.590 のときのコントラストを求めた。評価結果を表3に示す。

【0170】

耐溶剤性の評価

上記「色度特性の評価」において得られた基板のうち1枚を、60℃のN-メチルピロリドンに30分間浸漬した。そして、浸漬前後の色変化 ΔE_{ab}^* を求めた。 ΔE_{ab}^* が3未満である場合を「A」、3以上5未満である場合を「B」、5以上である場合を「C」として評価した。評価結果を表3に示す。

30

【0171】

耐熱性の評価

上記「色度特性の評価」において得られた基板のうち1枚を、更に250℃で30分間追加加熱した。そして、接眼レンズ倍率が10倍、対物レンズ倍率が10倍の光学顕微鏡にて基板表面の観察を行った。1視野中に確認される異物が3個以下である場合をA、1視野中に確認される異物が4個以上9個以下である場合をB、1視野中に確認される異物が10個以上である場合をCとして評価した。評価結果を表3に示す。

40

【0172】

実施例 2～10 及び比較例 1～3

実施例 1 において、顔料分散液、バインダー樹脂、架橋剤、光重合開始剤及び溶媒の種類及び量を表3に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして、着色組成物の調製及び評価を行った。なお、緑色の着色組成物 (実施例 3、実施例 6～10、比較例 2 及び比較例 3) に関しては、色度座標値 y = 0.590 での色度座標値 x、刺激値 (Y) 及びコントラストを求め、同じく緑色の着色組成物 (実施例 2 及び比較例 1) に関しては、色度座標値 y = 0.570 での色度座標値 x、刺激値 (Y) 及びコントラストを求めた。赤色

50

の着色組成物（実施例4）に関しては、色度座標値 $x = 0.640$ の色度座標値 y 、刺激値（ Y ）及びコントラストを求めた。青色の着色組成物（実施例5）に関しては、色度座標値 $y = 0.090$ の色度座標値 x 、刺激値（ Y ）及びコントラストを求めた。評価結果を表3に示す。

【0173】

【表3】

	実施例													比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3			
A-1	100															
A-2		100														
A-3			100													
A-4				100												
A-5					100											
A-6						100										
A-7							100									
A-8								100								
A-9									100							
A-10										100						
A-11											100					
A-12												100				
A-13													100			
B-1	30.3			34.1							16.8					
B-2		16.8			100.0		24.3	24.3	24.3	24.3		24.3	30.3			
B-3			24.3			24.3										
C-1	6.7		7.0	11.3		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	11.1		6.7			
C-2		11.0			33.0							7.0				
D-1	3.3		3.0	4.2		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.3		3.3			
D-2		3.3			11.9							3.0				
EEP	122		115	162		115	115	115	115	115	131		122			
MBA		131			408							115				
溶媒																
Y値	60.6	62.5	58.7	18.4	10.5	58.8	58.8	58.7	58.8	58.5	61.9	57.8	59.8			
y値	0.59	0.59	0.57	0.313	0.09	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.59	0.57	0.59			
x値	0.30	0.30	0.27	0.64	0.152	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.30	0.27	0.30			
コントラスト	14,100	11,300	13,800	13,100	7,800	13,700	13,500	13,900	13,900	14,000	13,600	12,500	13,600			
耐溶剤性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	B			
耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	A			

【0174】

表3において各成分は以下の通りである。

C-1：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物（商品名M-402、東亜合成株式会社製）

C-2: ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート並びにジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 (商品名 TO-1382、東亜合成株式会社製)

D-1: エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム) (商品名 IRGACURE OX02、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

D-2: 2-(4-メチルベンジル)-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン (商品名 イルガキュア 379、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

E E P: 3-エトキシプロピオン酸エチル

M B A: 3-メトキシブチルアセテート

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 3 F 7/032 5 0 1
G 0 2 F 1/1335 5 0 5

(72)発明者 成瀬 秀則
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
(72)発明者 松本 翔
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
(72)発明者 高橋 裕
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 国際公開第2012/063435 (WO, A1)
特開2010-235747 (JP, A)
特開2010-083923 (JP, A)
特開2011-207963 (JP, A)
特開2013-064983 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1335
G 0 3 F 7/004
G 0 3 F 7/032
H 0 1 L 51/50
H 0 5 B 33/12
G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1335
G 0 3 F 7/004
G 0 3 F 7/032
H 0 1 L 51/50
H 0 5 B 33/12
CAplus/REGISTRY (STN)