

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4900346号
(P4900346)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012.1.13)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 2 B 5/22 (2006.01)

G O 2 B 5/22

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 O 5

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

C O 8 F 297/00 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

請求項の数 9 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-218552 (P2008-218552)
 (22) 出願日 平成20年8月27日 (2008.8.27)
 (65) 公開番号 特開2010-54725 (P2010-54725A)
 (43) 公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)
 審査請求日 平成23年6月6日 (2011.6.6)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (72) 発明者 小倉 敦弘
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 瀬川 裕章
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

審査官 大瀧 真理

最終頁に続く

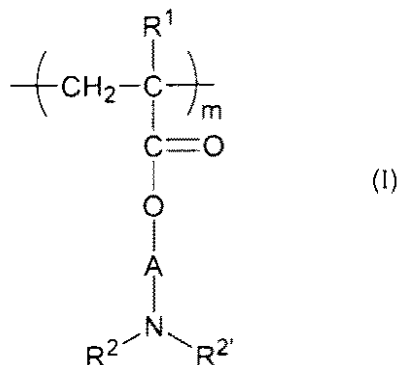
(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用顔料分散液、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、カラーフィルタ及び液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(F) 溶媒とを有するカラーフィルタ用顔料分散液であって、前記(A) 顔料分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位(1)と下記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに前記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(III)及び/又は下記一般式(IV)で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体であり、前記(B) 顔料が、下記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含むことを特徴とするカラーフィルタ用顔料分散液。

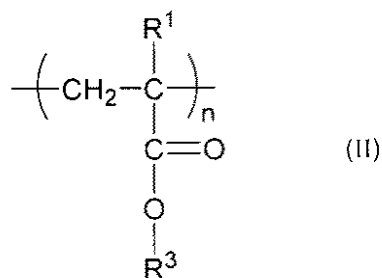
【化1】



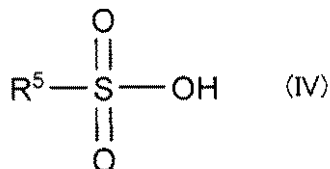
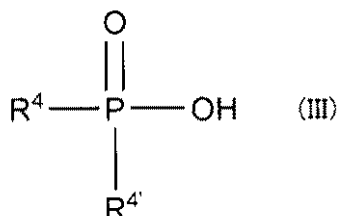
10

20

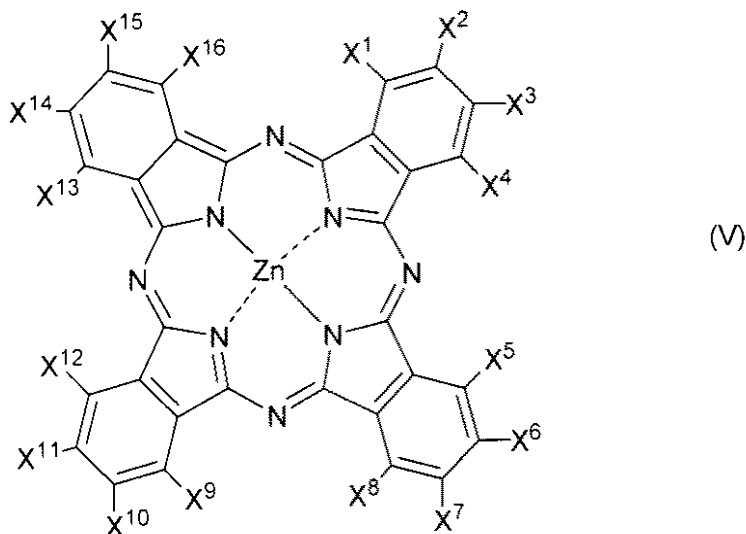
【化 2】



【化 3】



【化 4】



〔式 (I) ~ (IV) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び $\text{R}^{2'}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 A は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-\text{[CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) - O]}_x - \text{CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) -}$ 又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - (\text{CH}_2)_y -$ で示される 2 価の基、 R^3 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) - O]}_x - \text{R}^8$ 又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - \text{R}^8$ を示す。 R^8 は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^{4'}$ で示される 1 価の基であり、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のいずれかは炭素原子を含む。 $\text{R}^{4'}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。但し、 R^4 及び / 又は $\text{R}^{4'}$

10

20

30

40

50

が重合性基を有するものであるか、 R^4 及び $R^{4'}$ のうち一方がフェニル基であり且つ他方が水素原子である。

R^5 は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-[CH(R^9) - CH(R^{10}) - O]_a - R^{11}$ 、 $-[(CH_2)_b - O]_c - R^{11}$ 、又は $-O - R^{5'}$ で示される 1 価の基であって、重合性基を有するものである。 $R^{5'}$ は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-[CH(R^9) - CH(R^{10}) - O]_a - R^{11}$ 、 $-[(CH_2)_b - O]_c - R^{11}$ で示される 1 価の基である。

R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO - CH = CH_2$ 、 $-CO - C(CH_3) = CH_2$ 又は $-CH_2COOR^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

x 及び a は 1 ~ 18 の整数、 y 及び b は 1 ~ 5 の整数、 z 及び c は 1 ~ 18 の整数を示す。 m 及び n は 1 ~ 200 の整数を示す。

式 (V) 中、 $X_1 \sim X_{16}$ は、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子または水素原子である。ただし、全ての X のうち少なくとも 8 つは、臭素である。]

【請求項 2】

前記重合性基が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、又はアリル基である請求項 1 に記載のカラーフィルタ用顔料分散液。

【請求項 3】

(B) 顔料の平均粒径が、10 ~ 100 nm である請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルタ用顔料分散液。

【請求項 4】

前記 (B) 顔料が、更に黄色顔料を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のカラーフィルタ用顔料分散液。

【請求項 5】

(A) 顔料分散剤として、上記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と上記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに上記構成単位 (1) が有するアミノ基と、上記一般式 (III) 及び / 又は上記一般式 (IV) で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体を準備する工程と、

前記準備した (A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(F) 溶媒とを混合し、顔料を分散する工程とを有し、

前記 (B) 顔料が、上記一般式 (V) で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む、カラーフィルタ用顔料分散液の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のカラーフィルタ用顔料分散液と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤とを有する、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 7】

上記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と上記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに上記構成単位 (1) が有するアミノ基と、上記一般式 (III) 及び / 又は上記一般式 (IV) で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体を、(A) 顔料分散剤として準備する工程と、

前記準備した (A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(F) 溶媒とを混合し、顔料を分散し、顔料分散液を調製する工程と、

前記調製した顔料分散液と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤とを混合する工程とを有し、

前記 (B) 顔料が、上記一般式 (V) で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の製造方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

請求項 6 に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成されてなる着色層を有することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルタ用顔料分散液、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、カラーフィルタ及び液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、顔料分散性に優れたカラーフィルタ用顔料分散液、顔料分散性に優れると共に、アルカリ現像性に優れたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、該レジスト組成物を用いて形成されたカラーフィルタ及びこのカラーフィルタを有する液晶表示装置に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータの発達、特に携帯用パーソナルコンピュータの発達に伴って、液晶ディスプレイの需要が増加している。また、最近においては家庭用の液晶テレビの普及率も高まっており、益々液晶ディスプレイの市場は拡大する状況にある。さらに近年普及している液晶ディスプレイは大画面化の傾向があり、特に家庭用の液晶テレビに関してはその傾向が強くなってきている。このような状況において、液晶ディスプレイを構成する部材についてはより低コストで高品質なものを高生産性で製造することが望まれており、特に液晶ディスプレイをカラー表示化させる機能を有するカラーフィルタにおいては、従来高コストであったことからこのような要望が高まっている。

20

【0003】

ここで、一般的なカラーフィルタの製造方法としては、遮光部がパターン状に形成された基板上に、各色の顔料を分散させた光硬化性レジスト組成物からなる塗膜を形成し、所望のパターン形状のフォトマスクを介して露光・アルカリ現像することにより、各色の着色層をパターン状に形成する方法が用いられる。

【0004】

カラーフィルタは、ガラス等の透明基板上に赤色、緑色、青色の3色のパターンが形成されたものであるが、緑色の着色パターンを形成するためには、一般に塩素化銅フタロシアニン顔料(C. I. PIGMENT Green 7)や塩素化臭素化銅フタロシアニン顔料(C. I. PIGMENT Green 36)等の緑色顔料からなる着色剤が使用されている。これとは別に、最近では、上記のようなポリハロゲン化銅フタロシアニン顔料よりも、色再現域が広く、着色力が高い、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンの緑色顔料も知られている(特許文献1~3)。

30

【0005】

【特許文献1】特開2004-70342号公報

【特許文献2】特開2004-70343号公報

【特許文献3】特開2008-19383号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1~3に記載されたような、色再現域が広く、着色力が高いポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンは、高輝度、高コントラストかつ高明度のカラーフィルタの緑色画素部を形成することが期待される。しかしながら、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンは、顔料分散性や顔料分散安定性が悪いという問題があった。後述する比較例においても示したように、従来型の顔料分散剤によれば顔料分散性や顔料分散安定性が不十分であった。そのため従来、実際には、高輝度、高コントラストかつ高明度のカラーフィルタの緑色画素部を達成することは困難であった。

【0007】

50

また、近年液晶表示装置の高コントラスト化の要求が高まっており、このような要求を達成するため、顔料の微細化が求められている。そのため上記光硬化性レジスト組成物における顔料の表面積が増大することになり、顔料を均一に分散させるために必要となる顔料分散剤の添加量を増加させる必要が生じている。

しかしながら、従来型の顔料分散剤では、その添加量を増加することにより、アルカリ現像性が低下し、アルカリ現像に要する時間の長時間化や、基板上に未露光の光硬化性レジスト組成物が残存するといった問題が生じ、生産性及び品質の低下が生じるといった問題があった。更に、顔料分散剤の添加量を増加することにより顔料分散性のある程度良好にしようとする、塗膜にした時の耐熱性や耐溶剤性が問題となる場合もあった。

【 0 0 0 8 】

10

本発明は、このような状況下になされたものであり、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含みながら、顔料分散性及び分散安定性に優れるカラーフィルタ用顔料分散液、顔料分散性に優れると共に、アルカリ現像性に優れるカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、該レジスト組成物を用いて形成されたカラーフィルタ及びこのカラーフィルタを有する液晶表示装置を提供することを主目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリ臭素化亜鉛フタロシアニン顔料に、顔料分散剤として、特定の構造を有するブロック共重合体の有機リン酸塩及び／又は有機スルホン酸塩を組み合わせることにより、顔料分散液が顔料分散性に優れ、レジスト組成物が顔料分散性に優れると共にアルカリ現像性に優れ、その目的に適合し得ることを見出した。

20

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【 0 0 1 0 】

本発明は、(A)顔料分散剤と、(B)顔料と、(F)溶媒とを有するカラーフィルタ用顔料分散液であって、前記(A)顔料分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位(1)と下記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに前記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(III)及び／又は下記一般式(IV)で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体であり、前記(B)顔料が、下記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含むことを特徴とするカラーフィルタ用顔料分散液を提供する。

30

また、本発明は、(A)顔料分散剤として、下記一般式(I)で表される構成単位(1)と下記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに上記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(III)及び／又は下記一般式(IV)で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体を準備する工程と、

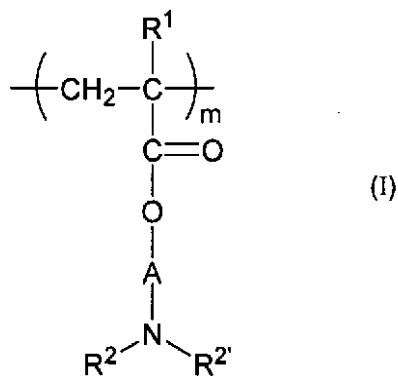
前記準備した(A)顔料分散剤と、(B)顔料と、(F)溶媒とを混合し、顔料を分散する工程とを有し、

前記(B)顔料が、下記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む、カラーフィルタ用顔料分散液の製造方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

40

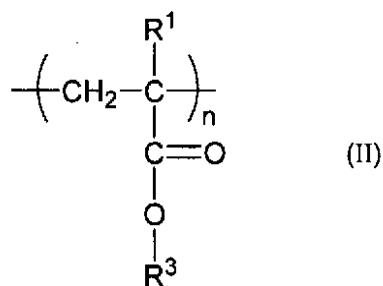
【化 1】



10

【 0 0 1 2 】

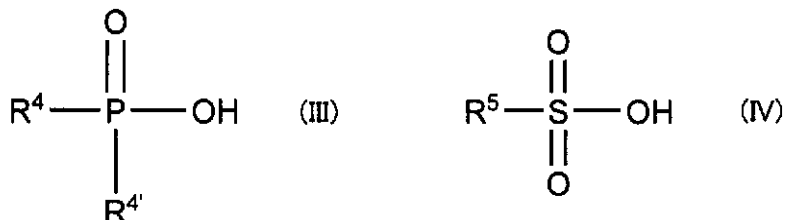
【化 2】



20

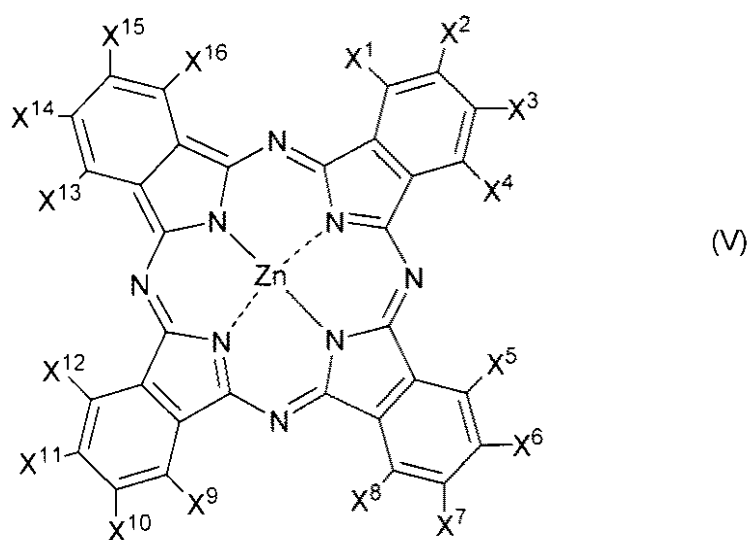
【 0 0 1 3 】

【化 3】



【 0 0 1 4 】

【化 4】



(V)

40

【式 (I) ~ (IV) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び $\text{R}^{2'}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 A は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x\text{-CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-}$ 又は $[(\text{CH}_2)_y\text{-O}]_z\text{-(CH}_2)_y\text{-}$ で示される 2 価の基、 R^3 は、炭素数 1 ~ 1

50

8 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^6) - \text{CH}(\text{R}^7) - \text{O}]_x - \text{R}^8$ 又は $-[(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - \text{R}^8$ を示す。 R^8 は、水素原子、あるいは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。

R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-[(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^{4'}$ で示される 1 価の基であり、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のいずれかは炭素原子を含む。 $\text{R}^{4'}$ は、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-[(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。但し、 R^4 及び / 又は $\text{R}^{4'}$ が重合性基を有するものであるか、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のうち一方がフェニル基であり且つ他方が水素原子である。

R^5 は、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-[(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^5$ で示される 1 価の基であって、重合性基を有するものである。 R^5 は、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-[(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。

R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子、あるいは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。

x 及び a は 1 ～ 18 の整数、 y 及び b は 1 ～ 5 の整数、 z 及び c は 1 ～ 18 の整数を示す。 m 及び n は 1 ～ 200 の整数を示す。

式 (V) 中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ は、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子または水素原子である。ただし、全ての X のうち少なくとも 8 つは、臭素である。]

【0015】

また、本発明は、(A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤と、(F) 溶媒とを有するカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物であって、前記 (A) 顔料分散剤が、下記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と下記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに前記構成単位 (1) が有するアミノ基と、下記一般式 (III) 及び / 又は下記一般式 (IV) で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体であり、前記 (B) 顔料が、下記一般式 (V) で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含むことを特徴とするカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を提供する。

また、本発明は、下記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と下記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに上記構成単位 (1) が有するアミノ基と、下記一般式 (III) 及び / 又は下記一般式 (IV) で表される有機酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体を、(A) 顔料分散剤として準備する工程と、

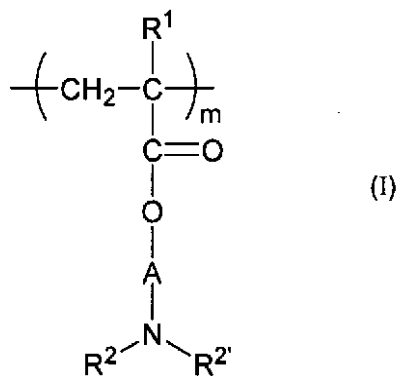
前記準備した (A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(F) 溶媒とを混合し、顔料を分散し、顔料分散液を調製する工程と、

前記調製した顔料分散液と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤とを混合する工程とを有し、

前記 (B) 顔料が、上記一般式 (V) で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の製造方法を提供する。

【0016】

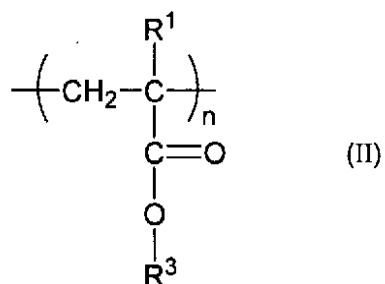
【化 5】



10

【 0 0 1 7 】

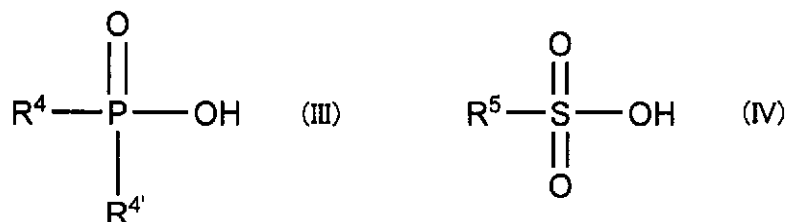
【化 6】



20

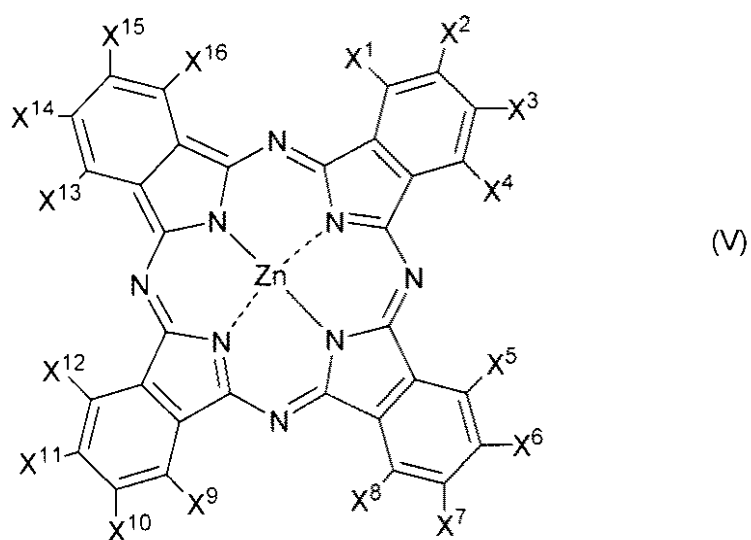
【 0 0 1 8 】

【化 7】



【 0 0 1 9 】

【化 8】



(V)

40

【式 (I) ~ (IV) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び $\text{R}^{2'}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 A は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-\text{[CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-O]}_x\text{-CH(R}^6\text{)-CH(R}^7\text{)-}$ 又は $[(\text{CH}_2)_y\text{-O}]_z\text{-(CH}_2)_y\text{-}$ で示される 2 価の基、 R^3 は、炭素数 1 ~ 1

50

8 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^6) - \text{CH}(\text{R}^7) - \text{O}]_x - \text{R}^8$ 又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - \text{R}^8$ を示す。 R^8 は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^{4'}$ で示される 1 価の基であり、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のいずれかは炭素原子を含む。 $\text{R}^{4'}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。但し、 R^4 及び / 又は $\text{R}^{4'}$ が重合性基を有するものであるか、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のうち一方がフェニル基であり且つ他方が水素原子である。

R^5 は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^5$ で示される 1 価の基であって、重合性基を有するものである。 R^5 は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-[\text{CH}(\text{R}^9) - \text{CH}(\text{R}^{10}) - \text{O}]_a - \text{R}^{11}$ 、 $-(\text{CH}_2)_b - \text{O}]_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。

R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

x 及び a は 1 ~ 18 の整数、 y 及び b は 1 ~ 5 の整数、 z 及び c は 1 ~ 18 の整数を示す。 m 及び n は 1 ~ 200 の整数を示す。

式 (V) 中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ は、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子または水素原子である。ただし、全ての X のうち少なくとも 8 つは、臭素である。]

【0020】

本発明に係るカラーフィルタ用顔料分散液及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、前記重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、又はアリル基が好ましい。

【0021】

本発明に係るカラーフィルタ用顔料分散液及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物においては、(B)顔料の平均粒径が、10 ~ 100 nm であることが、高輝度かつ高コントラストで高品質な液晶表示装置を生産可能な点から好ましい。

【0022】

本発明に係るカラーフィルタ用顔料分散液及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物においては、前記 (B) 顔料が、更に黄色顔料を含有する態様であっても良い。

【0023】

本発明は、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成された着色層を有することを特徴とする、カラーフィルタを提供する。

更に、本発明は、上記カラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示装置を提供する。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含みながら、顔料分散性、及び顔料分散安定性に優れるカラーフィルタ用顔料分散液を提供することができる。

本発明によれば、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含みながら、顔料分散性に優れると

10

20

30

40

50

共に、アルカリ現像性に優れるカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を提供することができる。本発明の顔料分散性に優れた顔料分散液やレジスト組成物を用いることにより、高輝度、高コントラストかつ高明度のカラーフィルタの緑色画素部を実現することが可能である。

また、本発明によれば、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて着色層を形成することにより、アルカリ現像性に優れたものとすることができるため、生産性に優れたカラーフィルタとすることができる。また、アルカリ現像性に優れることにより、未露光箇所におけるカラーフィルタ用ネガ型レジストの残渣が少ない高品質なカラーフィルタを提供することができる。

更に、本発明によれば、上記カラーフィルタを用いることで、高品質かつ優れた生産性の液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

[カラーフィルタ用顔料分散液、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物]

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液（以下、単に顔料分散液と称することがある。）は、（Ａ）顔料分散剤と、（Ｂ）上記一般式（Ⅴ）で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む顔料と、（Ｆ）溶媒とを含み、前記（Ａ）顔料分散剤が、下記の性状を有することを特徴とする。

また、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物（以下、単にレジスト組成物と称することがある。）は、（Ａ）顔料分散剤と、（Ｂ）上記一般式（Ⅴ）で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む顔料と、（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂と、（Ｄ）多官能性モノマーと、（Ｅ）光開始剤と、（Ｆ）溶媒とを含み、前記（Ａ）顔料分散剤が、下記の性状を有することを特徴とする。

以下、構成成分を順に説明する。

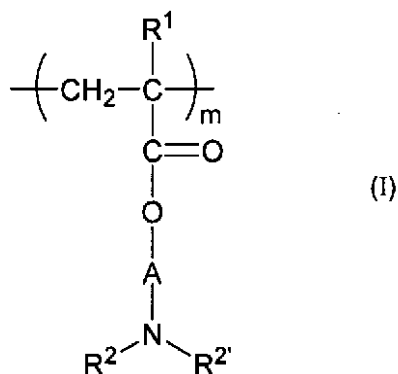
【0026】

（（Ａ）顔料分散剤）

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びネガ型レジスト組成物において、（Ａ）成分として用いられる顔料分散剤は、下記一般式（Ⅰ）で表される構成単位（１）と下記一般式（ⅠⅠ）で表される構成単位（２）とを有し、さらに前記構成単位（１）が有するアミノ基と、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される有機リン酸化合物及び／又は下記一般式（ⅠⅤ）で表される有機スルホン酸化合物とが塩を形成したブロック共重合体（以下、塩型ブロック共重合体と称することがある。）である。

【0027】

【化 9】



【0028】

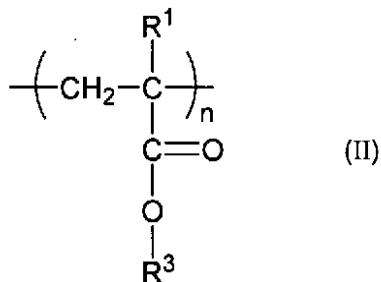
10

20

30

40

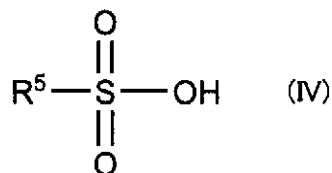
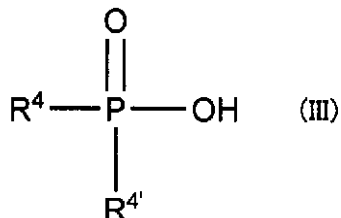
【化 10】



【0029】

10

【化 11】



【0030】

〔式 (I) ~ (IV) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び $\text{R}^{2'}$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 A は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-\text{[CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) - O]}_x - \text{CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) -}$ 又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - (\text{CH}_2)_y -$ で示される 2 価の基、 R^3 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^6\text{) - CH(R}^7\text{) - O]}_x - \text{R}^8$ 又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{O}]_z - \text{R}^8$ を示す。 R^8 は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

20

R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-\text{[(CH}_2)_b - \text{O]}_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^{4''}$ で示される 1 価の基であり、 R^4 及び $\text{R}^{4'}$ のいずれかは炭素原子を含む。 $\text{R}^{4''}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-\text{[(CH}_2)_b - \text{O]}_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。

30

R^5 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-\text{[(CH}_2)_b - \text{O]}_c - \text{R}^{11}$ 、又は $-\text{O} - \text{R}^{5'}$ で示される 1 価の基である。 $\text{R}^{5'}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{) - CH(R}^{10}\text{) - O]}_a - \text{R}^{11}$ 、 $-\text{[(CH}_2)_b - \text{O]}_c - \text{R}^{11}$ で示される 1 価の基である。

40

R^6 、 R^7 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $-\text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOR}^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

x 及び a は 1 ~ 18 の整数、 y 及び b は 1 ~ 5 の整数、 z 及び c は 1 ~ 18 の整数を示す。 m 及び n は 1 ~ 200 の整数を示す。]

【0031】

本発明によれば、用いられる顔料分散剤が、上記一般式 (I) で表される構成単位 (1

50

）と、上記一般式（ⅠⅠ）で表される構成単位（２）とを有し、かつ上記構成単位（１）が有するアミノ基と下記一般式（ⅠⅠⅠ）及び／又は下記一般式（ⅠⅤ）で表される有機酸化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体であることにより、塩形成部位を形成する上記構成単位（１）の（Ｂ）顔料に対する吸着性が強まり、一方で構成単位（２）が（Ｆ）溶媒に対して溶解性を有する。このような顔料分散剤を用いると、従来顔料分散性、及び顔料分散安定性が悪かったポリ臭素化亜鉛フタロシアニンに対しても溶媒中での顔料の安定化を図ることができ、（Ｆ）溶媒中での（Ｂ）ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む顔料の分散性及び分散安定性を優れたものとすることができる。

【００３２】

また、上記一般式（ⅠⅠⅠ）及び／又は一般式（ⅠⅤ）で表される有機酸化合物を有することにより、上記窒素含有モノマーに含まれるアミノ基と上記一般式（ⅠⅠⅠ）及び／又は一般式（ⅠⅤ）で表される有機酸化合物とが形成する塩形成部位が、アルカリ現像時のアルカリ水溶液に対して高い溶解性を有することから、アルカリ現像性に優れたものとすることができる。したがって、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて、カラーフィルタを製造した場合には、アルカリ現像時間を短縮することができ、生産性に優れたものとすることができる。また、アルカリ現像性に優れることにより、未露光箇所におけるカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の残渣が少ない高品質なカラーフィルタを得ることができる。

【００３３】

更に、本発明によれば、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニン顔料と組み合わせて用いられる顔料分散剤が、上記塩型ブロック共重合体であることにより、顔料分散剤の添加量が少量であっても良好に当該顔料を分散することができる。そのため、塗膜にした時の耐熱性や耐溶剤性に悪影響を与えないという効果も有する。例えば、耐熱性が良好だと、カラーフィルタの製造工程におけるポストバーク工程後に、着色層が変色したり、輝度やコントラストが低下することを抑制することが可能になる。

【００３４】

<ブロック共重合体>

上記塩型ブロック共重合体からなる顔料分散剤におけるブロック共重合体は、上記一般式（Ⅰ）で表される構成単位（１）と、上記一般式（ⅠⅠ）で表される構成単位（２）とを有するものである。

上記一般式（Ⅰ）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示す。ここで、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。これらの中で、メチル基及びエチル基が好ましい。

本発明においては、上記 R^2 及び $R^{2'}$ は、たがいに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

【００３５】

A は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)-O]_x-CH(R^6)-CH(R^7)-O-$ 又は $[(CH_2)_y-O]_z-(CH_2)_y-$ で示される 2 価の基である。ここで、上記炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基、各種ペンチレン基、各種ヘキシレン基、各種オクチレン基などである。

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

x は 1 ～ 18 の整数、好ましくは 1 ～ 4 の整数、より好ましくは 1 ～ 2 の整数であり、 y は 1 ～ 5 の整数、好ましくは 1 ～ 4 の整数、より好ましくは 2 又は 3 である。 z は 1 ～ 18 の整数、好ましくは 1 ～ 4 の整数、より好ましくは 1 ～ 2 の整数である。本発明にお

10

20

30

40

50

いては、 x 、 y 及び z が、上記の範囲にあれば、本発明のカラーフィルタ用顔料分散液及びネガ型レジスト組成物は、顔料の分散性に優れたものになる。

この A としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基が好ましく、メチレン基及びエチレン基がより好ましい。炭素数が 1 ~ 8 の範囲内であれば、顔料の分散性を良好に保つことができる。

【0036】

上記一般式 (I I) において、 R^3 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)-O]_x-R^8$ 又は $-[(CH_2)_y-O]_z-R^8$ を示す。尚、 R^3 が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

10

【0037】

上記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、アダマンチル基、低級アルキル基置換アダマンチル基などを挙げることができる。

【0038】

20

上記炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、各種ブテニル基、各種ヘキセニル基、各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種テトラデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種オクタデセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などを挙げることができる。

【0039】

上記 R^6 及び R^7 は、前記と同じであり、 R^8 は水素原子、あるいは置換基を有してもよい、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、又は $-CH_2COOR^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。

30

上記 R^8 で示される 1 価の基において、有してもよい置換基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、F、Cl、Br などのハロゲン原子などを挙げることができる。

上記 R^8 のうちの炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。

上記 R^3 において、 x 、 y 及び z は、前記 A で説明したとおりである。

また、上記一般式 (I I) で表される構成単位 (2) 中の R^3 は、互いに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

【0040】

40

本発明において、上記 R^3 としては、なかでも、後述する (F) 溶媒との溶解性に優れたものを用いることが好ましく、具体的には、上記ブロック共重合体を構成する構成単位等によっても異なるが、上記溶媒が、テトラヒドロフラン、トルエン等である場合には、メチル基、エチル基、ベンジル基等を用いることが好ましく、上記溶媒が、ペンタン、ヘキサン等のより極性の低いものである場合には、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等を用いることが好ましい。

ここで、上記 R^3 をこのように設定する理由は、上記 R^3 を含む構成単位 (2) が、上記溶媒に対する可溶性を有し、上記構成単位 (1) のアミノ基と、後述する有機リン酸化合物とが形成する塩形成部位が顔料に対して高い吸着性を有するものであることにより、顔料の分散性、及び安定性を特に優れたものとすることができるからである。

50

【0041】

さらに、上記 R^3 は、上記ブロック共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、水素結合形成基等の置換基によって置換されたものとしてもよい。また、これらの置換基を有するブロック共重合体を合成した後に、当該置換基と反応する官能基と重合性基とを有する化合物を反応させて、重合性基を付加したものとしてもよい。例えば、カルボキシル基を有するブロック共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートと反応させたり、イソシアネート基を有するブロック共重合体にヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと反応させたりして、重合性基を付加することができる。

【0042】

本発明に用いられる構成単位(1)のユニット数 m 及び構成単位(2)のユニット数 n の比率 m/n としては、0.01~1の範囲内であることが好ましく、0.05~0.5の範囲内であることがより好ましい。比率 m/n が上記範囲内にあれば、上記構成単位(1)が有するアミノ基が形成する塩形成部位の割合が適切となるので、後述する顔料に対する吸着性が良好となり、上記構成単位(2)による上記溶媒との溶解性が低くなることなく、顔料の分散性、及び安定性が低下することがない。

【0043】

本発明に用いられるブロック共重合体における、上記構成単位(1)のユニット数 m 及び構成単位(2)のユニット数 n は、それぞれ1~200の整数であればよく、特に限定されないが、上記 m としては、1~20の範囲内であることが好ましく、1~10の範囲内であることがより好ましい。また、上記 n としては、20~100の範囲内であることが好ましい。

さらに、上記ブロック共重合体の重量平均分子量 M_w は、500~20000の範囲内であることが好ましく、1000~15000の範囲内であることがより好ましく、3000~12000の範囲内であることがさらに好ましい。上記範囲内であることにより、顔料を均一に分散させることが可能となる。

【0044】

なお、上記重量平均分子量 M_w は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定された値である。測定は、東ソー(株)製のHLC-8120GPCを用い、溶出溶媒を0.01モル/リットルの臭化リチウムを添加したN-メチルピロリドンとし、校正曲線用ポリスチレンスタンダードを M_w 377400、210500、96000、50400、206500、10850、5460、2930、1300、580(以上、Polymer Laboratories社製Easi PS-2シリーズ)及び M_w 1090000(東ソー(株)製)とし、測定カラムをTSK-GEL ALPHA-M \times 2本(東ソー(株)製)として行われたものである。

【0045】

本発明に用いられるブロック共重合体の結合順としては、上記構成単位(1)及び上記構成単位(2)を有し、後述する顔料を安定に分散することができるものであればよく、特に限定されないが、上記構成単位(1)が上記ブロック共重合体の一端のみに結合したものであることが好ましい。すなわち、上記構成単位(1)と、上記構成単位(2)とが、構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものであってもよく、構成単位(1)-構成単位(2)-構成単位(1)の順で結合したものであってもよく、構成単位(2)-構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものであってもよく、構成単位(1)-構成単位(2)が繰り返し結合したものであってもよいが、本発明においては、なかでも構成単位(1)-構成単位(2)の順で結合したものが好ましい。その理由は、後述する顔料に対する吸着性に優れ、さらにこのようなブロック共重合体を用いた顔料分散剤同士の凝集を効果的に抑えることができるからである。

【0046】

構成単位(1)や構成単位(2)が2種以上含まれる場合において、構成単位(1)-構成単位(2')-構成単位(2'')の順で結合したブロック共重合体や、構成単位(1)

10

20

30

40

50

') - 構成単位 (1 ") - 構成単位 (2) の順で結合したブロック共重合体や、構成単位 (1 ') - 構成単位 (1 ") - 構成単位 (2 ') - 構成単位 (2 ") の順で結合したブロック共重合体などであっても良い。

【 0 0 4 7 】

< 有機酸化合物 >

前述した一般式 (I) で表される構成単位 (1) と、一般式 (I I) で表される構成単位 (2) とを有するブロック共重合体の構成単位 (1) が有するアミノ基と、塩を形成する有機酸化合物は、上記一般式 (I I I) で表される構造を有する有機リン酸化合物及び / 又は上記一般式 (I V) で表される構造を有する有機スルホン酸化合物である。

【 0 0 4 8 】

本発明においては、上記有機酸化合物を用いることにより、当該顔料分散剤を、後述する顔料の分散性及び安定性に優れたものとすることができ、さらに塩形成部位が、アルカリ現像時のアルカリ水溶液に対して高い溶解性を有することから、アルカリ現像性に優れたものとすることができる。

上記一般式 (I I I) において、 R^4 及び $R^{4'}$ は、それぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 、 $-[(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ 又は $-O-R^{4''}$ を示し、 R^4 及び $R^{4'}$ のうちいずれかは炭素原子を含む。尚、 R^4 及び $R^{4'}$ が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

【 0 0 4 9 】

上記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。

R^4 及び / 又は $R^{4'}$ が、 $-O-R^{4''}$ の場合、酸性リン酸エステルとなる。上記 $R^{4''}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 、又は $-[(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ で示される 1 価の基である。

上記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。尚、 $R^{4''}$ が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

【 0 0 5 0 】

上記 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 R^{11} は水素原子、あるいは置換基を有してもよい、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、又は $-CH_2COOR^{12}$ で示される 1 価の基であり、 R^{12} は水素原子又は炭素数が 1 ~ 5 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。

上記 R^{11} で示される 1 価の基において、有してもよい置換基としては、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、F、Cl、Br などのハロゲン原子などを挙げることができる。

上記 R^{11} のうちの炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。

R^4 、 $R^{4'}$ 及び $R^{4''}$ において、a は 1 ~ 18 の整数、b は 1 ~ 5 の整数、c は 1 ~ 18 の整数である。a は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、b は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 2 又は 3 である。c は、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 ~ 2 の整数である。

【 0 0 5 1 】

上記一般式 (I V) において、 R^5 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 、 $-[(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ 又は $-O-R^{5'}$ を示す。

尚、 R^5 が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

上記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。

R^5 が、 $-O-R^{5'}$ の場合、酸性硫酸エステルとなる。上記 $R^{5'}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 、又は $-(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ で示される 1 価の基である。

上記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記 R^3 で示したとおりである。尚、 $R^{5'}$ が芳香環を有する場合、該芳香環上に適当な置換基、例えば炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状のアルキル基などを有していてもよい。

上記 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、前記と同じである。

上記 R^5 及び $R^{5'}$ において、 a は 1 ~ 18 の整数、 b は 1 ~ 5 の整数、 c は 1 ~ 18 の整数である。好ましい a 、 b 、 c は、上記 R^4 、 $R^{4'}$ 及び $R^{4''}$ と同様である。

【0052】

上記一般式 (I I) 及び一般式 (I I I) で表される有機酸化合物としては、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ 、 R^5 及び $R^{5'}$ が、それぞれ独立にメチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、あるいは、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 又は $-(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ であり、且つ、 R^{11} が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であるものが好ましく、なかでも重合性基を有するもの、すなわち、ビニル基、アリル基あるいは $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 又は $-(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ であり、且つ、 R^{11} が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であるものが好ましく、特に、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ 、 R^5 及び $R^{5'}$ が、それぞれ独立にビニル基、アリル基、2-メタクリロイルオキシエチル基、2-アクリロイルオキシエチル基であるものが好ましい。

【0053】

上記有機酸化合物における R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ 、 R^5 及び $R^{5'}$ が、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、あるいは、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 又は $-(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ であり、且つ、 R^{11} が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることにより、顔料分散性に優れたものとすることができる。 R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ 、 R^5 及び $R^{5'}$ が、ビニル基、アリル基、あるいは、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^{11}$ 又は $-(CH_2)_b-O]_c-R^{11}$ であり、且つ、 R^{11} が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることにより、該有機酸化合物は、重合性基を含むことになる。このような場合には、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて着色層を形成する際の露光時に、上記重合性基同士及び/又は上記重合性基と、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂及び多官能性モノマー等とを容易に重合することができ、カラーフィルタの着色層中において、上記顔料分散剤が、安定に存在することを可能とする。このようなカラーフィルタを用いて液晶表示装置を製造した際には、液晶層等へ上記顔料分散剤がブリードアウトすることを防止することができる。

【0054】

また、当該有機酸化合物が、重合性基を含むことにより、着色層形成に用いる前に、当該有機酸化合物が有する、重合性基同士を、重合させることができ、その結果顔料分散剤が高分子量化されるため、着色層形成の現像時において、未露光箇所のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、アルカリ現像性に特に優れるものとすることができる。

【0055】

ここで、上記重合性基同士が、重合していることにより、アルカリ現像性に特に優れるものとする理由については、以下のように推察される。

すなわち、添加された顔料分散剤は、その全てが、後述する顔料の分散性向上に寄与す

10

20

30

40

50

るのではなく、当該顔料分散剤の一部は、上記顔料から、遊離した状態で存在している。また、当該顔料分散剤は、一般的に、アルカリ現像性を低下させる場合があるため、遊離した状態の顔料分散剤が多い場合には、着色層形成の現像時において、アルカリ現像を阻害することになる。

一方、上記重合性基同士が、着色層形成に用いる前に重合し、高分子量化していることにより、着色層形成の現像時において、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中に、遊離の顔料分散剤を少ないものとすることができる。このため、遊離の顔料分散剤による、アルカリ現像の阻害を少ないものとすることができ、未露光箇所のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、アルカリ現像性に特に優れるものとすることができる。

【0056】

10

更に、当該有機酸化合物が、重合性基を含むことにより、顔料を分散後に、当該有機酸化合物が有する重合性基同士を顔料の近傍で重合させることができる。その結果、顔料の周囲に顔料分散剤が固定化され、顔料の分散性及び分散安定性を向上することができる。

【0057】

本発明で用いられる(A)顔料分散剤における該有機酸化合物の含有量は、良好な分散安定性が発揮されるのであればよく、特に制限はないが、一般に前記構成単位(1)に含まれるアミノ基に対して、0.05~4.0モル当量程度であり、好ましくは0.1~2.0モル当量、より好ましくは0.2~1.0モル当量である。このような場合、顔料分散性及び顔料分散安定性が優れたものになる。尚、上記有機酸化合物を2種以上併用する場合、これらを合計した含有量が上記範囲内にあればよい。

20

【0058】

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物においては、(A)成分の顔料分散剤として、前述したように、一般式(I)で表される構成単位(1)と、一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、さらに前記構成単位(1)が有するアミノ基と、一般式(III)及び/又は一般式(IV)で表される有機酸化合物とが塩を形成してなる塩型ブロック共重合体が用いられる。

このような塩型ブロック共重合体を顔料分散剤として用いることにより、本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、顔料の分散安定性に優れたものとすることができる。

【0059】

30

<塩型ブロック共重合体の製造>

本発明において、(A)成分の顔料分散剤として用いる塩型ブロック共重合体の製造方法としては、前記の構成単位(1)と、構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、前記の一般式(III)及び/又は一般式(IV)で表される有機酸化合物とが塩を形成したものを製造することができる方法であればよく特に限定されない。本発明においては、例えば、前記の構成単位(1)及び構成単位(2)を公知の重合手段を用いて重合した後、後述する溶媒中に溶解又は分散し、次いで該溶媒中に上記有機酸化合物を添加し、攪拌することにより製造することができる。上記重合手段としては、前記の構成単位(1)及び構成単位(2)を所望のユニット比で重合し、所望の分子量とすることができる手段であればよく、特に限定されず、ビニル基を有する化合物の重合に一般的に用いられる方法を採用することができ、例えばアニオン重合やリビングラジカル重合等を用いることができる。本発明においては、なかでも、「J. Am. Chem. Soc.」105、5706(1983)に開示されているグループトランスファー重合(GTP)のようにリビング的に重合が進行する方法を用いることが好ましい。この方法によると、分子量、分子量分布等を所望の範囲とすることが容易であるので、該顔料分散剤の分散性、アルカリ現像性等の特性を均一にすることができる。

40

【0060】

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(A)成分である顔料分散剤としては、上記塩型ブロック共重合体を1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよく、その含有量は、用いる顔料の種類、更に

50

ネガ型レジスト組成物中の固形分濃度等に応じて適宜選定される。本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(A)成分である顔料分散剤としては、後述する顔料100質量部に対して、通常、5～200質量部の範囲であり、10～100質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。塩型ブロック共重合体の含有量が上記範囲内にあれば、顔料を均一に分散させることができる。また、レジスト組成物において、相対的にアルカリ可溶性樹脂、多官能性モノマーの配合比率が低下することがなく、十分な硬度を持った着色層が形成できる。

【0061】

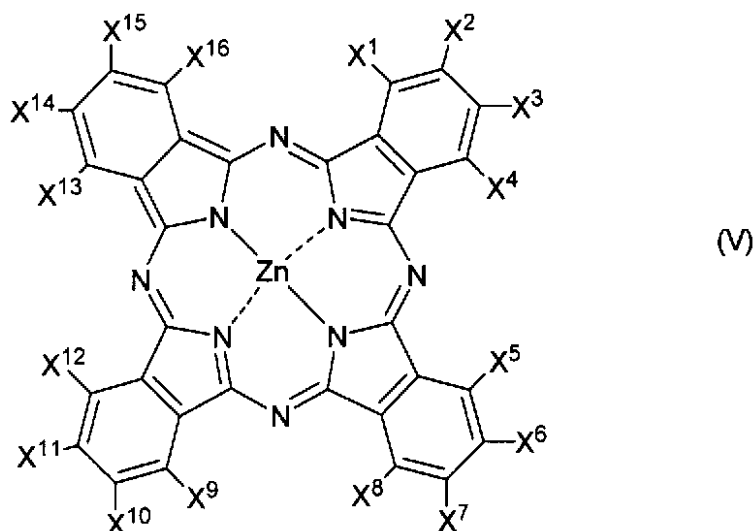
((B) 顔料)

10

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(B)成分として用いられる顔料は、少なくとも下記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含むものである。

【0062】

【化12】



20

[式(V)中、 $X_1 \sim X_{16}$ は、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子または水素原子である。ただし、全てのXのうち少なくとも8つは、臭素である。]

30

【0063】

上記のようなポリ臭素化亜鉛フタロシアニンの平均組成は、マスマススペクトロスコピーに基づく質量分析と、フラスコ燃焼イオンクロマトグラフによるハロゲン含有量分析から求めることができる。Xのうち、臭素原子と塩素原子の合計が8～16であることが好ましい。

【0064】

また、本発明に用いられるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、Cu-K線に対するブラッグ角($2 \pm 0.2^\circ$) = 26.4° に最大回折ピークを有し、 22.6° 、 24.8° 、 25.7° 、 27.8° にピークを有するものが好ましい。

40

【0065】

このようなポリ臭素化亜鉛フタロシアニンは、上記特許文献3に記載されているような製造方法により製造することが可能である。平均粒径の点から、本発明で用いられるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンは、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンと、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕するソルベントソルトミリング処理がされたものであることが好ましい。

【0066】

また、本発明において、上記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンとして、C.I.ピグメントグリーン58を用いることができる。

【0067】

50

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液においては、(B)顔料として、ポリ臭素化フタロシアニンのみからなるものであっても良いし、後述するような他の顔料を更に含むものであっても良い。

【0068】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物においては、着色層の色度調整の点から、(B)顔料として、上記ポリ臭素化フタロシアニンと他の顔料を更に含むものが好適に用いられる。他の顔料としては、カラーフィルタの着色層を形成した際に所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されず、種々の顔料を、単独で又は2種以上混合して使用することができる。

【0069】

本発明においては、中でも、黄色顔料を含有することが色度調整の点から好ましい。黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185等が挙げられる。黄色顔料としては、中でも、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー150を含むことが好ましい。

【0070】

また、(B)顔料として、ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントグリーン7等の緑色顔料を更に含んでも良い。

【0071】

他の顔料としては、有機着色剤及び無機着色剤の中から任意のものを選んで使用することができる。上記有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。有機顔料の具体例としては、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(Pigment)に分類されている化合物を挙げるすることができる。

このような化合物としては、例えば、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等の青色顔料；C.I.ピグメントバイオレット23等の紫色顔料；C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド177等の赤色顔料等の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することができる。

【0072】

また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体質顔料等を用いることができ、具体例としては、酸化チタン、シリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ(赤色酸化鉄(III))、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げるすることができる。

【0073】

<顔料の粒径>

本発明に用いられる顔料の平均粒径としては、カラーフィルタの着色層とした場合に、所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されず、用いる顔料の種類によっても異なるが、10~100nmの範囲内であることが好ましく、10~50nmの範囲内であることがより好ましい。当該顔料の平均粒径が上記範囲であることにより、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて製造された液晶表示装置を高コントラストで、かつ高品質なものを作ることができる。また従来の顔料分散剤であれば、顔料の粒径の微小化に伴い、顔料分散剤が多量に必要になり、アルカリ現像性の低下や残渣の増加といった問題が生じるおそれがあるが、本発明のカラーフィルタ用顔料分散液及びネガ型レジスト組成物に用いられる顔料分散剤は、アルカリ現像性に優れるため、そのような問題を生

10

20

30

40

50

じるおそれが少ない。したがって、当該顔料の平均粒径が上記範囲に示すように、従来に比べ微小であるほど、本発明のカラーフィルタ用顔料分散液及びネガ型レジスト組成物が有する特徴を発揮することができる。

なお、上記顔料の平均粒径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、個々の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、その平均をその粒子の粒径とした。次に、100個以上の粒子について、それぞれの粒子の体積(重量)を、求めた粒径の直方体と近似して求め、体積平均粒径を求めそれを平均粒径とした。なお、電子顕微鏡は透過型(TEM)または走査型(SEM)のいずれを用いても同じ結果を得ることができる。

【0074】

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液において、(B)成分として用いる顔料の含有量は、特に限定されない。通常、顔料の含有量は、カラーフィルタ用顔料分散液の全量に対して5~40質量%、更に10~20質量%の範囲内であることが好ましい。

【0075】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(B)成分として用いる顔料の含有量は、カラーフィルタの着色層とした場合に、所望の発色が可能であればよく、特に限定されず、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンと組み合わせて用いる顔料の種類によっても異なるが、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中の当該顔料以外の固形分に対して、20~100質量%の範囲内であることが好ましく、30~80質量%の範囲内であることがより好ましい。当該顔料の含有量が上記範囲であることにより、所望の発色が可能な着色層が形成可能なカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物とすることができ、さらに上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中において、均一に分散することができる。

なお、上記固形分は、上述した溶媒以外のもの全てであり、溶媒中に溶解している多官能性モノマー等も含む。

【0076】

ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンと他の顔料を組み合わせて用いる場合において、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンの顔料中の含有量はカラーフィルタの着色層とした場合に、所望の発色が可能であればよく、特に限定されないが、顔料全体に対して、20~99質量%含まれることが好ましく、更に50~80質量%含まれることが好ましい。このような範囲で用いられると、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンの高輝度、高明度効果を発揮しながら、所望の発色が可能になる。

【0077】

また、特に黄色顔料と組み合わせて用いる場合、黄色顔料は、(B)顔料全量中に、3~45質量%であることが、カラーフィルタの仕様に必要とされる緑色の色度を達成しながら、コントラストを向上する点から好ましく、更に、全顔料中に3~40質量%であることが好ましい。この場合、上記一般式(V)で表されるポリ臭素化亜鉛フタロシアニンを含む緑色顔料は、(B)顔料全量中に、55~97質量%であることが、カラーフィルタの仕様に必要とされる緑色の色度を達成しながら、コントラストを向上する点から好ましく、更に、全顔料中に60~97質量%であることが好ましい。

【0078】

((C)アルカリ可溶性樹脂)

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(C)成分として用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、ネガ型レジストに一般的に用いられるものを用いることができ、アルカリ水溶液に可溶性を有するものであればよく、特に限定されず、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、n-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、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、n-デシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、
-メチルスチレン、N-ビニル-2-ピロリドン、グリシジル(メタ)アクリレートなどの
中から選ばれる1種以上と、(メタ)アクリル酸、アクリル酸の二量体(例えば、東亞合
成化学(株)製M-5600)、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニ
ル酢酸、これらの無水物の中から選ばれる1種以上とからなるコポリマーも例示できる。
また、上記のコポリマーに、例えばグリシジル基、水酸基等の反応性官能基を有するエチ
レン性不飽和化合物を付加させるなどして、エチレン性不飽和結合を導入したポリマー等
も例示できるが、これらに限定されるものではない。

これらの中で、コポリマーにグリシジル基又は水酸基を有するエチレン性不飽和化合物
を付加等することにより、エチレン性不飽和結合を導入したポリマー等は、露光時に、後
述する多官能性モノマーと重合することが可能となり、着色層がより安定なものとなる点
で、特に好適である。

【0079】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(C)成分として用いられ
るアルカリ可溶性樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、そ
の含有量としては、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物に含まれる顔料100質量部
に対して、通常、10~1000質量部の範囲内、好ましくは20~500質量部の範囲
内である。アルカリ可溶性樹脂の含有量が少な過ぎると、十分なアルカリ現像性が得られ
ない場合があり、また、アルカリ可溶性樹脂の含有量が多すぎると顔料の割合が相対的に
低くなって、十分な着色濃度が得られない場合がある。

【0080】

((D)多官能性モノマー)

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(D)成分として用いられ
る多官能性モノマーは、後述する光開始剤によって重合可能なものであればよく、特に限
定されず、通常、エチレン性不飽和二重結合を2つ以上有する化合物が用いられ、特にア
クリロイル基又はメタクリロイル基を2つ以上有する、多官能(メタ)アクリレートであ
ることが好ましい。

【0081】

このような多官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)
アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)
アクリレート、長鎖脂肪族ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)
アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレ
ート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリ
コールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリエチレング
リコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、
テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アク
リレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メ
タ)アクリレート、ポリプロピレンジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)
アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリ
レート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ
(メタ)アクリレート、アクリル化イソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチル
グリコール)アジペート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、テトラプロモビス
フェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート、ブタ
ンジオールジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジ(メタ)アクリレート、リン酸ジ(メタ)
アクリレート、亜鉛ジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレートが挙げら
れる。

【0082】

また、三官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロ
パントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、グリ
セロールトリ(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、

10

20

30

40

50

ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、無水コハク酸変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、リン酸トリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(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、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、無水コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ウレタントリ(メタ)アクリレート、エステルトリ(メタ)アクリレート、ウレタンヘキサ(メタ)アクリレート、エステルヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0083】

これらの多官能(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物に優れた光硬化性(高感度)が要求される場合には、多官能性モノマーが、重合可能な二重結合を3つ(三官能)以上有するものであるものが好ましく、例えばジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが好適に用いられる。

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(D)成分として用いられる上記多官能性モノマーの含有量は、特に制限はないが、(C)成分のアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、通常5～500質量部程度、好ましくは20～300質量部の範囲である。多官能性モノマーの含有量が上記範囲より少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が溶出する場合があります。また、多官能性モノマーの含有量が上記範囲より多いとアルカリ現像性が低下するおそれがある。

20

【0084】

((E)光開始剤)

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、(E)成分として用いられる光開始剤としては特に制限はなく、従来知られている各種光開始剤の中から、適宜選択して用いることができる。例えばベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メチルフェニル)イミダゾール2量体、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)-ブタノン、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチルオキサジアゾール化合物、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-S-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1,3-ブタジエニル)-S-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-S-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン等のハロメチル-S-トリアジン系化合物、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)]

30

40

50

フェニル〕 - 2 - モルフォリノプロパノン、 1 , 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) - ブタノン - 1 , 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、ベンジル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、 4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルサルファイド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノベンゾエート、 p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、 2 - n - ブトキシエチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、 2 - クロロチオキサントン、 2 , 4 - ジエチルチオキサントン、 2 , 4 - ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、エタノン、 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (o - アセチルオキシム)、 4 - ベンゾイル - メチルジフェニルサルファイド、 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン、 2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルフォリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、 - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン、フェニルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキサイド、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - (4 - モルフォリニル) - 1 - プロパノンなどが挙げられる。これらの光開始剤は 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 8 5 】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、 (E) 成分として用いられる光開始剤の含有量は、 (D) 成分の多官能性モノマー 1 0 0 質量部に対して、通常 0 . 0 1 ~ 1 0 0 質量部程度、好ましくは 5 ~ 6 0 質量部である。この含有量が上記範囲より少ないと十分に重合反応を生じさせることができないため、着色層の硬度を十分なものとすることができない場合があり、一方上記範囲より多いと、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の固形分中の顔料等の含有量が相対的に少なくなり、十分な着色濃度が得られない場合がある。

【 0 0 8 6 】

((F) 溶媒)

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物において、 (F) 成分として用いられる溶媒としては、該顔料分散液中、または該レジスト組成物中の各成分とは反応せず、これらを溶解もしくは分散可能な有機溶媒であればよく、特に限定されない。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、 N - プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系；メトキシアルコール、エトキシアルコール、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール系；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸 3 - メトキシブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系；メトキシエチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メトキシブチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテルアルコールアセテート系；ジエチルエーテル、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ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系； 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 - メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド系； - ブチロラクトンなどのラクトン系；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系； n - ヘプタン、 n - ヘキサン、 n - オクタンなどの飽和炭化水素系などの有機溶媒が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

これらの中では、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール系；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのエー

テルアルコールアセテート系；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ジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系；酢酸 3 - メトキシブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系等を好適に用いることができる。

中でも、本発明に用いられる溶媒としては、MBA（酢酸 3 - メトキシブチル）、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）、DMDG（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、PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）又はこれらを混合したものが、顔料分散剤の溶解性や塗布適性の点から好ましい。

【0088】

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液における（F）成分である溶媒の含有量は、（B）顔料を均一に溶解又は分散することができればよく、特に限定されない。レジスト組成物を調製する際に使用する顔料分散液中の（F）溶媒の含有量としては、該顔料の分散性や顔料分散経時安定性、得られるカラーフィルタの色度などの観点から、60～90質量%の範囲が好ましい。

【0089】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物における（F）成分である溶媒の含有量は、該ネガ型レジスト組成物の各構成を均一に溶解又は分散することができるのであればよく、特に限定されない。本発明においては、該ネガ型レジスト組成物中の溶媒を除いた成分が、5～40質量%の範囲が好ましく、10～30質量%の範囲がより好ましい。上記範囲であることにより、塗布に適した粘度とすることができる。

【0090】

（任意添加成分）

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液、及びカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じ各種添加剤を含むものであってもよい。該添加剤としては、例えば重合停止剤、連鎖移動剤、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、密着促進剤等などが挙げられる。

これらの中で、用いることができる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル類、脂肪酸変性ポリエステル類、3級アミン変性ポリウレタン類等を挙げることができる。また、その他にもフッ素系界面活性剤も用いることができる。

さらに、可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等が挙げられる。消泡剤、レベリング剤としては、例えばシリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が挙げられる。

【0091】

（カラーフィルタ用顔料分散液の調製）

本発明の顔料分散液は、上記の（A）顔料分散剤、（B）顔料、及び必要に応じてその他の成分を、任意の順序で上記（F）溶媒に混合し、公知の分散機を用いて分散させることによって調製することができる。

本発明の顔料分散液は、（B）顔料として、ポリ臭素化亜鉛フタロシアニンの他に、他の顔料を含む場合、顔料 1 種類につき、1 つずつ顔料分散液を調製して、その後それらを混合して本発明の顔料分散液としても良いし、2 種類以上の顔料を一度に分散させることにより本発明の顔料分散液を得ても良い。

【0092】

また、後にレジスト組成物を作製する場合は分散剤による分散性を阻害しないことを確認した上であらかじめ分散液に（C）アルカリ可溶性樹脂を添加しても良い。この場合、アルカリ可溶性樹脂の立体障害によって顔料粒子同士が接触しにくくなり、分散安定化す

10

20

30

40

50

ることやその分散安定化効果によって分散剤を減らす効果がある場合がある。

分散処理を行うための分散機としては、2本ロール、3本ロール等のロールミル、ボールミル、振動ボールミル等のボールミル、ペイントコンディショナー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミル等のビーズミルが挙げられる。ビーズミルの好ましい分散条件として、使用するビーズ径は0.03～2.00mmが好ましく、より好ましくは0.10～1.0mmである。

【0093】

具体的には、ビーズ径が比較的大きめな2mmジルコニアビーズで予備分散を行い、更にビーズ径が比較的小さめな0.1mmジルコニアビーズで本分散することが挙げられる。また、分散後、0.5～0.1μmのメンブランフィルターで濾過することが好ましい。

10

これにより、顔料の分散性に優れた顔料分散液が得られる。

【0094】

(カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の調製)

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の調製方法としては、前述した(A)顔料分散剤と、(B)顔料と、(C)アルカリ可溶性樹脂と、(D)多官能性モノマーと、(E)光開始剤と、所望により用いられる各種添加成分とを、(F)溶媒中に均一に溶解又は分散させ得る方法であればよく、特に制限はされず、公知の混合手段を用いて混合することにより、調製することができる。

当該ネガ型レジスト組成物の調製方法としては、例えば(1)上述のように顔料分散液を作製した後、これにアルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤と、所望により用いられる各種添加成分とを添加し混合する方法、(2)溶媒中に、上記の顔料分散剤と、顔料と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤と、所望により用いられる各種添加成分とを同時に投入し、混合する方法、及び(3)溶媒中に、上記の顔料分散剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤と、所望により用いられる各種添加成分とを添加し、混合したのち、これに顔料を加えて混合する方法などを挙げることができる。

20

これらの方法の中で、上記(1)の方法が、顔料の凝集を効果的に防ぎ、均一に分散させ得る点から好ましい。

【0095】

また、本発明に用いられる顔料分散剤に含まれる有機酸化合物が、重合性基を有する場合には、例えば、溶媒中に上記顔料分散剤と開始剤を添加した後、あるいは、溶媒中に上記顔料分散剤と顔料と開始剤とを分散又は溶解させた後に上記顔料分散剤同士を重合してもよい。中でも溶媒中に上記顔料分散剤と顔料と開始剤とを分散又は溶解させた後に上記顔料分散剤同士を重合することが好ましい。このように顔料分散剤同士を重合させることにより、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物における顔料の分散安定性を高めることができる。重合は、適宜光開始剤及び/又は熱開始剤を用いて、光照射及び/又は加熱により行うことができる。

30

【0096】

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

40

[カラーフィルタ]

本発明のカラーフィルタは、前述した本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成されてなる着色層を有することを特徴とする。

このような本発明のカラーフィルタについて、図を参照しながら説明する。図1は、本発明のカラーフィルタの一例を示す概略断面図である。図1によれば、本発明のカラーフィルタ10は、透明基板1と、遮光部2と、着色層3とを有している。

本発明のカラーフィルタは、前述した本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて着色層を形成することにより、アルカリ現像性に優れることから、高い生産性を有している。また、アルカリ現像性に優れることにより、未露光箇所におけるカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の残渣が少ない高品質なものである。

50

【 0 0 9 7 】

(着色層)

本発明のカラーフィルタに用いられる着色層は、前述した本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成されたものであればよく、特に限定されないが、通常、後述する透明基板上の遮光部の開口部に形成され、該カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物に含まれる顔料の種類によって、3色以上の着色パターンから構成される。

また、当該着色層の配列としては、特に限定されず、例えば、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等の一般的な配列とすることができる。また、着色層の幅、面積等は任意に設定することができる。

当該着色層の厚みは、塗布方法、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の固形分濃度や粘度等を調整することにより、適宜制御されるが、通常、1 ~ 5 μm の範囲であることが好ましい。

10

【 0 0 9 8 】

当該着色層は、例えば下記の方法により形成することができる。

まず、前述した本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、スプレーコート法、ディップコート法、バーコート法、コーンコート法、スピンコート法などの塗布手段を用いて後述する透明基板の上に塗布して、ウェット塗膜を形成させる。

次いで、ホットプレートやオープンなどを用いて、該ウェット塗膜を乾燥させたのち、これに、所定のパターンのマスクを介して露光し、アルカリ可溶性樹脂及び多官能性モノマー等を光重合反応させて、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の塗膜とする。露光に使用される光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線、電子線等が挙げられる。露光量は、使用する光源や塗膜の厚みなどによって適宜調整される。

20

また、露光後に重合反応を促進させるために、加熱処理を行ってもよい。加熱条件は、使用するカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中の各成分の配合割合や、塗膜の厚み等によって適宜選択される。

【 0 0 9 9 】

次に、現像液を用いて現像処理し、未露光部分を溶解、除去することにより、所望のパターンで塗膜が形成される。現像液としては、通常、水や水溶性溶媒にアルカリを溶解させた溶液が用いられる。このアルカリ溶液には、界面活性剤などを適量添加してもよい。また、現像方法は一般的な方法を採用することができる。

30

現像処理後は、通常、現像液の洗浄、ネガ型レジスト組成物の硬化塗膜の乾燥が行われ、着色層が形成される。なお、現像処理後に、塗膜を十分に硬化させるために加熱処理を行ってもよい。加熱条件としては特に限定はなく、塗膜の用途に応じて適宜選択される。

【 0 1 0 0 】

(遮光部)

本発明のカラーフィルタにおける遮光部は、後述する透明基板の上にパターン状に形成されるものであって、一般的なカラーフィルタに遮光部として用いられるものと同様とすることができる。

当該遮光部のパターン形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、マトリクス状等の形状が挙げられる。この遮光部としては、例えば、黒色顔料をバインダ樹脂中に分散又は溶解させたものや、クロム、酸化クロム等の金属薄膜等が挙げられる。この金属薄膜は、 CrO_x 膜 (x は任意の数) 及び Cr 膜が2層積層されたものであってもよく、また、より反射率を低減させた CrO_x 膜 (x は任意の数)、 CrN_y 膜 (y は任意の数) 及び Cr 膜が3層積層されたものであってもよい。

40

当該遮光部が黒色着色剤をバインダ樹脂中に分散又は溶解させたものである場合、この遮光部の形成方法としては、遮光部をパターンニングすることができる方法であればよく、特に限定されず、例えば、遮光部用感光性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法、印刷法、インクジェット法等を挙げることができる。

【 0 1 0 1 】

50

上記の場合であって、遮光部の形成方法として印刷法やインクジェット法を用いる場合、バインダ樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ヒドロキシエチルセルロース樹脂、カルボキシメチルセルロース樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

【0102】

また、上記の場合であって、遮光部の形成方法としてフォトリソグラフィ法を用いる場合、バインダ樹脂としては、例えば、アクリレート系、メタクリレート系、ポリ桂皮酸ビニル系、もしくは環化ゴム系等の反応性ビニル基を有する感光性樹脂が用いられる。この場合、黒色着色剤及び感光性樹脂を含有する遮光部用感光性樹脂組成物には、光重合開始剤を添加してもよく、さらには必要に応じて増感剤、塗布性改良剤、現像改良剤、架橋剤、重合禁止剤、可塑剤、難燃剤等を添加してもよい。本発明においては、上記遮光部用感光性樹脂組成物として、顔料としてカーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料を有した上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いてもよい。

10

【0103】

一方、遮光部が金属薄膜である場合、この遮光部の形成方法としては、遮光部をパターニングすることができる方法であればよく、特に限定されず、例えば、フォトリソグラフィ法、マスクを用いた蒸着法、印刷法等を挙げることができる。

【0104】

20

遮光部の膜厚としては、金属薄膜の場合は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度で設定され、黒色着色剤をバインダ樹脂中に分散又は溶解させたものである場合は $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度で設定される。

【0105】

(透明基板)

本発明のカラーフィルタにおける透明基板としては、可視光に対して透明な基材であればよく、特に限定されず、一般的なカラーフィルタに用いられる透明基板を使用することができる。具体的には、石英ガラス、無アルカリガラス、合成石英板等の可撓性のない透明なリジッド材、あるいは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材が挙げられる。

30

当該透明基板の厚みは、特に限定されるものではないが、本発明のカラーフィルタの用途に応じて、例えば $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度のものを使用することができる。

なお、本発明のカラーフィルタは、上記透明基板、遮光部及び着色層以外にも、例えば、オーバーコート層や透明電極層、さらには配向膜や柱状スペーサ等が形成されたものであってもよい。

【0106】

次に、本発明の液晶表示装置について説明する。

[液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、前述した本発明のカラーフィルタを有することを特徴とする。

40

このような本発明の液晶表示装置について、図を参照しながら説明する。図2は、本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。図2に例示するように本発明の液晶表示装置40は、カラーフィルタ10と、TFTアレイ基板等を有する対向基板20と、上記カラーフィルタ10と上記対向基板20との間に形成された液晶層30とを有している。

なお、本発明の液晶表示装置は、この図2に示される構成に限定されるものではなく、一般的にカラーフィルタが用いられた液晶表示装置として公知の構成とすることができる。

【0107】

本発明の液晶表示装置の駆動方式としては、特に限定はなく一般的に液晶表示装置に用いられている駆動方式を採用することができる。このような駆動方式としては、例えば、

50

TN方式、IPS方式、OCB方式、及びMVA方式等を挙げることができる。本発明においてはこれらのいずれの方式であっても好適に用いることができる。

また、対向基板としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて適宜選択して用いることができる。

さらに、液晶層を構成する液晶としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて、誘電異方性の異なる各種液晶、及びこれらの混合物を用いることができる。

【0108】

液晶層の形成方法としては、一般に液晶セルの作製方法として用いられる方法を使用することができ、例えば、真空注入方式や液晶滴下方式等が挙げられる。

真空注入方式では、例えば、あらかじめカラーフィルタ及び対向基板を用いて液晶セルを作製し、液晶を加温することにより等方性液体とし、キャピラリー効果を利用して液晶セルに液晶を等方性液体の状態で注入し、接着剤で封鎖することにより液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

また液晶滴下方式では、例えば、カラーフィルタの周縁にシール剤を塗布し、このカラーフィルタを液晶が等方相になる温度まで加熱し、ディスペンサー等を用いて液晶を等方性液体の状態で滴下し、カラーフィルタ及び対向基板を減圧下で重ね合わせ、シール剤を介して接着させることにより、液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

【実施例】

【0109】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0110】

製造例1 ブロック共重合体Aの製造

冷却管、添加用ポート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた500mL丸底4口セパラブルフラスコに、テトラヒドロフラン（THF）250質量部及び開始剤のジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール5.81質量部を添加用ポートを介して加え、十分に窒素置換を行った。触媒のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1モル/Lアセトニトリル溶液0.5質量部をシリンジを用いて注入し、第1モノマーのメタクリル酸メチル100質量部を添加用ポートを用い、60分かけて滴下した。反応フラスコを氷浴で冷却することにより、温度を40℃未満に保った。1時間後、第2モノマーであるメタクリル酸ジメチルアミノエチル33.3質量部を20分かけて滴下した。1時間反応させた後、メタノール1質量部を加えて反応を停止させた。得られたブロック共重合体THF溶液はヘキサン中で再沈殿させ、濾過、真空乾燥により精製を行い、ブロック共重合体Aを得た。このようにして得られたブロック共重合体Aを、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）にて、N-メチルピロリドン、0.01モル/L臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、メタクリル酸メチル（MMA）及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル（DMAEMA）の構成割合MMA/DMAEMA質量比が、5/3であり、重量平均分子量Mw：8120、数平均分子量Mn：6840、分子量分布Mw/Mnは1.19であった。

【0111】

製造例2 塩型ブロック共重合体溶液Aの調製

100mL丸底フラスコ中で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）22.56質量部に、ブロック共重合体A5.0質量部を溶解させ、塩形成成分であるビニルホスホン酸（東京化成（株）社製）を0.64質量部（ブロック共重合体のDMAEMAユニットに対し、0.5当量）加え、反応温度40℃で2時間攪拌することにより、固形分20質量%の塩型ブロック共重合体溶液Aを調製した。得られたブロック共重合体溶液Aの酸価は118mg KOH/gであった。

【0112】

製造例 3 塩型ブロック共重合体溶液 B の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 23.76 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分であるフェニルホスホン酸（東京化成（株）社製）を 0.94 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.5 当量）加え、反応温度 40 で 2 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 B を調製した。得られたブロック共重合体溶液 B の酸価は 113 mg KOH / g であった。

【0113】

製造例 4 塩型ブロック共重合体溶液 C の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 23.4 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分であるフェニルホスフィン酸（東京化成（株）社製）を 0.85 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.5 当量）加え、反応温度 40 で 2 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 C を調製した。得られたブロック共重合体溶液 C の酸価は 57 mg KOH / g であった。

【0114】

製造例 5 塩型ブロック共重合体溶液 D の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 26.36 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分であるジメタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート（共栄社化学（株）社製「ライトエステル P - 2 M」）を 1.59 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.5 当量）加え、反応温度 40 で 2 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 D を調製した。得られたブロック共重合体溶液 D の酸価は 80 mg KOH / g であった。

【0115】

製造例 6 塩型ブロック共重合体溶液 E の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 22.84 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分であるジメチルアシッドホスフェート（大八化学工業（株）社製「AP - 1」）を 0.71 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.5 当量）加え、反応温度 40 で 2 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 E を調製した。得られたブロック共重合体溶液 E の酸価は 85 mg KOH / g であった。

【0116】

製造例 7 塩型ブロック共重合体溶液 F の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 21.52 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分であるビニルスルホン酸（旭化成ファインケム（株）社製「VSA - H」）を 0.38 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.3 当量）加え、反応温度 40 で 2 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 F を調製した。得られたブロック共重合体溶液 F の酸価は 38 mg KOH / g であった。

【0117】

製造例 8 塩型ブロック共重合体溶液 G の調製

100 mL 丸底フラスコ中で、PGMEA 23 質量部に、ブロック共重合体 A 5.0 質量部を溶解させ、塩形成成分である塩化ベンジル（関東化学（株）社製）を 0.75 質量部（ブロック共重合体の DMAEMA ユニットに対し、0.5 当量）加え、反応温度 80 で 12 時間攪拌することにより、固形分 20 質量%の塩型ブロック共重合体溶液 G を調製した。得られたブロック共重合体溶液 G の酸価は 0 mg KOH / g であった。

【0118】

製造例 9 顔料分散液 A の調製

顔料分散剤として、製造例 2 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 A を 6 質量部（固形分量 1.2 質量部）、市販のポリ臭素化亜鉛フタロシアニン顔料（PG58：平均一次粒

10

20

30

40

50

径 30 nm) 2.1 質量部、市販の黄色顔料 (PY 150 : 平均一次粒径 50 nm) 0.9 質量部、アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ベンジル共重合体 (モル比 : 10 / 30 / 50 , 重量平均分子量 : 9000 , 酸価 : 70 mg KOH / g , 有効成分含量 40 質量%) 3 質量部、PGMEA 18 質量部、2.0 mm ジルコニアビーズ 60 質量部をマヨネーズビンに入れ、予備解砕としてペイントシェーカー (浅田鉄工社製) にて 1 時間振とうし、次いでその分散液 30 質量部と粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ 60 質量部とをマヨネーズビンに入れ、同様に本解砕としてペイントシェーカーにて 3 時間分散を行い、顔料分散液 A を調製した。

【0119】

製造例 10 顔料分散液 B の調製

10

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 3 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 B を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 B を調製した。

【0120】

製造例 11 顔料分散液 C の調製

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 4 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 C を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 C を調製した。

【0121】

製造例 12 顔料分散液 D の調製

20

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 5 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 D を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 D を調製した。

【0122】

製造例 13 顔料分散液 E の調製

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 6 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 E を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 E を調製した。

【0123】

製造例 14 顔料分散液 F の調製

30

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 7 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 F を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 F を調製した。

【0124】

製造例 15 顔料分散液 G の調製

製造例 9 において、顔料分散剤を製造例 8 で調製した塩型ブロック共重合体溶液 G を 6 質量部 (固形分量 1.2 質量部) とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 G を調製した。

【0125】

製造例 16 顔料分散液 H の調製

40

製造例 9 において、顔料分散剤を市販の「Disperbyk 2000」(ビックメーージャパン(株)社製, 変性アクリル系ブロック共重合体, 固形分濃度 40 質量%) 3 質量部、溶媒を PGMEA 12.36 質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 8.64 質量部とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 H を調製した。

【0126】

製造例 17 顔料分散液 I の調製

製造例 9 において、顔料分散剤を市販の「Disperbyk 161」(ビックメーージャパン(株)社製, 固形分濃度 30 質量%) 4 質量部、溶媒を PGMEA 20 質量部とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 I を調製した。

【0127】

50

製造例 18 顔料分散液 J の調製

製造例 9 において、顔料分散剤を市販の「アジスパー P B 8 2 2」（味の素ファインテクノ（株）社製、塩基性官能基含有共重合体物、固形分濃度 1 0 0 質量％）1 . 2 質量部、溶媒を P G M E A 2 5 . 8 質量部とした以外は、製造例 9 と同様にして、顔料分散液 J を調製した。

【 0 1 2 8 】

実施例 1

製造例 9 で得られた顔料分散液 A 4 0 質量部に、アルカリ可溶性樹脂として製造例 9 で使用したメタクリル酸 / メタクリル酸メチル / メタクリル酸ベンジル共重合体 4 . 8 質量部、多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）社製、「K A Y A R A D D P H A」）1 . 6 8 質量部、光開始剤として 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（チバ・スペシャリティーケミカルズ（株）社製、「I R G A C U R E 9 0 7」）1 . 2 質量部、及び溶媒として P G M E A 1 2 . 3 2 質量部を添加したのち、均一になるまで混合し、さらにメッシュサイズ 0 . 2 μ m である加圧ろ過装置によりろ過することにより、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物 A を得た。

【 0 1 2 9 】

実施例 2 ~ 6

実施例 1 において、顔料分散液 A の代わりに、顔料分散液 B ~ F をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物 B ~ F を得た。

【 0 1 3 0 】

比較例 1 ~ 4

実施例 1 において、顔料分散液 A の代わりに、顔料分散液 G ~ J をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にして、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物 G ~ J を得た。

【 0 1 3 1 】

以上、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 で得たカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物について、顔料分散安定性、アルカリ現像性（現像時間及び μ m ライン & スペース解像度）、光学性能（輝度、コントラスト）、耐溶剤性を評価した。結果を第 1 表に示す。

【 0 1 3 2 】

< 顔料分散安定性評価 >

各例で得られたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の顔料分散安定性の評価として、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の調製に用いた顔料分散液を、4 0 で 1 週間静置し、静置前後の上記顔料分散液中の顔料粒子の平均粒径及び粘度の測定を行った。平均粒径の測定には、日機装（株）製「マイクロトラック粒度分布計」を用い、粘度測定には、日本シイベルヘグナー（株）社製「M C R 3 0 1（型番）」を用いて、せん断速度が 6 0 r p m のときのせん断粘度を測定した。

【 0 1 3 3 】

< アルカリ現像性評価 >

各例で得られたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、厚み 0 . 7 mm で 1 0 mm \times 1 0 mm のガラス基板（NH テクノグラス（株）社製、「N A 3 5」）上に、スピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートを用いて 8 0 で 3 分間乾燥することにより、厚さ 3 . 0 μ m の緑色着色層を形成した。この着色層にフォトマスクを介して超高圧水銀灯を用いて 6 0 m J / c m ² の紫外線を照射した。その後、上記着色層が形成されたガラス板を、アルカリ現像液として 0 . 0 5 質量％水酸化カリウム水溶液を用いてシャワー現像し、上記着色層が完全に溶解し、上記着色層を形成した箇所のガラス面が現れるまでの時間を現像時間として測定した。

上記のアルカリ現像後、さらに 6 0 秒間超純水で洗浄し、得られた着色層の解像度（ μ m ライン & スペース解像度）を光学顕微鏡を用いて観察した。

【 0 1 3 4 】

< 光学性能評価 >

各例で得られたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、ガラス基板（NHテクノグラス（株）社製、「NA35」）上に、スピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートを用いて80℃で3分間乾燥することにより、厚さ3.0μmの緑色着色層を形成した。この着色層にフォトリソマスクを介さずに超高圧水銀灯を用いて60mJ/cm²の紫外線を全面照射した。上記の着色層が形成されたガラス板を230℃のクリーンオーブンでポストバークし、得られた緑色カラーフィルタ基板のコントラスト及び輝度（Y）を測定した。コントラストは壺坂電気（株）社製「コントラスト測定装置CT-1B」を用い、輝度（Y）はオリンパス（株）社製「顕微分光測定装置OSP-SP200」を用いて測定した。

【0135】

10

<耐溶剤性評価>

上記<光学性能評価>で作製した緑色カラーフィルタ基板をN-メチルピロリドン（NMP）に室温で30分間浸漬させ、純水で洗浄、乾燥を行った後、顕微分光装置を用いて色差Eを測定した。評価基準として、色差Eが1.0以下を○、1.0~2.0を△、2.0以上を×とした。

【0136】

【表 1】

第1表

顔料分散液		分散安定性評価				光学性能評価		アルカリ現像性評価		耐溶剤性評価
		平均粒径 (nm)		粘度 (mPa・s)		輝度 (Y)	コントラスト	現像時間 (s)	解像度 (μm)	耐 NMP 性
		分散直後	安定性試験後	分散直後	安定性試験後					
実施例1	A	39	36	3.8	3.2	57.3	7010	30	18	○
実施例2	B	42	35	3.9	3.2	57.1	6920	45	20	○
実施例3	C	38	37	3.3	3.1	57.3	6550	40	20	○
実施例4	D	42	39	3.4	3.1	57.1	6510	28	18	○
実施例5	E	46	45	3.4	3.2	57.5	6940	30	18	○
実施例6	F	39	36	3.7	3.6	57.4	6630	50	18	○
比較例1	G	120	220	13.3	38.0	57.5	6580	現像不可	現像不可	○
比較例2	H	ゲル化	—	ゲル化	—	—	—	—	—	—
比較例3	I	276	ゲル化	24.8	ゲル化	57.2	6780	22	26	○
比較例4	J	73	90	6.1	5.9	57.3	5550	8	22	×

【0137】

第1表から以下のことが分かる。

実施例のものは、顔料分散液における顔料粒子の平均粒径が35～46nmの範囲にあり、顔料分散性が良好であり、かつ顔料の分散安定性もよい。光学性能も高輝度かつコントラストが6500以上であり、アルカリ現像性は28～50秒の範囲で、解像度も18～20μmと優れている。また、耐溶剤性（耐NMP性）も良好であった。

10

20

30

40

50

これに対し、比較例 1 は、光学性能及び耐 N M P 性は実施例 1 ~ 6 と同様に良好であったが、アルカリ現像性評価において、180 秒以上現像を行っても現像することができなかった。また、顔料分散性は実施例と比較して大きく劣っていた。分散安定性も、保存安定性試験後に分散液が増粒・増粘し、劣っていた。

比較例 2 は、分散直後に分散液がゲル化してしまい、レジスト評価を行うことができなかった。

比較例 3 は、光学性能、アルカリ現像性及び耐 N M P 性は良好であったが、分散直後の粒径が大きく、保存安定性試験後に分散液がゲル化していた。

比較例 4 は、現像時間が短く、現像性は良好であるが、顔料分散性、顔料の分散安定性、光学性能、耐 N M P 性において実施例と比較して大きく劣っていた。

10

【産業上の利用可能性】

【0138】

本発明のカラーフィルタ用顔料分散液は、顔料分散性及び顔料分散安定性に優れるなどの特性を有し、当該顔料分散液を用いたレジスト組成物を用いることにより、品質の良好なカラーフィルタ及びそれを有する液晶表示装置を提供することができる。

また、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物は、顔料分散性に優れると共に、アルカリ現像性に優れるなどの特性を有し、品質の良好なカラーフィルタ及びそれを有する液晶表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0139】

20

【図 1】本発明のカラーフィルタの一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。

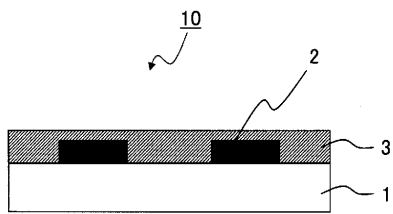
【符号の説明】

【0140】

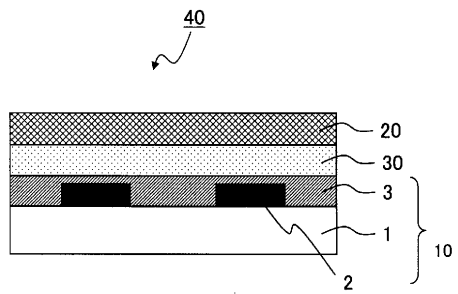
- 1 透明基板
- 2 遮光部
- 3 着色層
- 10 カラーフィルタ
- 20 対向基板
- 30 液晶層
- 40 液晶表示装置

30

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 F	8/36	(2006.01)
C 0 8 F	8/40	(2006.01)
		C 0 8 F 297/00
		C 0 8 F 8/36
		C 0 8 F 8/40

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 7 0 3 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 4 9 1 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 0 2 5 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 0 5 2 0 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B	5 / 2 0
G 0 3 F	7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
G 0 2 F	1 / 1 3 3 5