

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 14 日(14.08.2014)



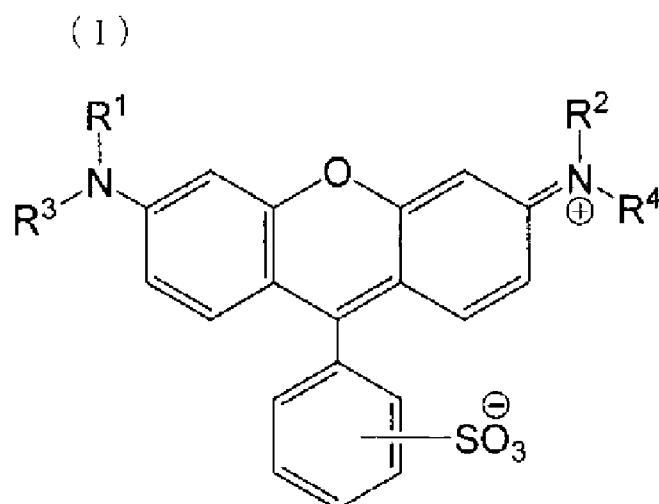
(10) 国際公開番号
WO 2014/123125 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052585
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 4 日(04.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-023810 2013 年 2 月 8 日(08.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 D N P ファインケミカル(DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 大島 裕史(OSHIMA, Hiroshi); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 前野 義人(MAENO, Yoshihito); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COLORED RESIN COMPOSITION FOR COLOR FILTERS, COLORING MATERIAL DISPERSION FLUID, COLOR FILTER, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材分散液、カラーフィルタ、液晶表示装置、及び有機発光表示装置



(57) Abstract: Provided is a colored resin composition for color filters, capable of forming a colored layer having excellent luminance and excellent light resistance. The colored resin composition for color filters contains a coloring agent, a binder component, and a solvent. The coloring agent includes a coloring material indicated by general formula (I) and a blue coloring material. (Each symbol in general formula (I) is as described in the Description.)

(57) 要約: 輝度及び耐光性に優れた着色層を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物を提供する。着色剤と、バインダー成分と、溶剤とを含有し、前記着色剤が、下記一般式 (I) で表される色材と青色色材とを含む、カラーフィルタ用着色樹脂組成物。(一般式 (I) 中の各符号は、明細書に記載の通りである。)

WO 2014/123125 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材分散液、カラーフィルタ、液晶表示装置、及び有機発光表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、カラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材分散液、カラーフィルタ、液晶表示装置、及び有機発光表示装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、ディスプレイ等に代表される薄型画像表示装置、いわゆるフラットパネルディスプレイは、その市場価格が生産技術の進化と共に年々手ごろになり、さらに需要が拡大され、生産量も増加しており、特にカラー液晶テレビは、テレビのメインストリームに到達した。また、最近においては、自発光により視認性が高い有機ＥＬディスプレイのような有機発光表示装置も、次世代画像表示装置として注目されている。これらの画像表示装置の性能においては、コントラストや色再現性の向上といったさらなる高画質化や消費電力の低減が強く望まれている。

これらの液晶表示装置や有機発光表示装置には、カラーフィルタが用いられる。例えばカラー液晶ディスプレイの場合は、バックライトを光源とし、電氣的に液晶を駆動させることで光量を制御し、その光がカラーフィルタを通過することで色表現を行っている。よって液晶テレビの色表現にはカラーフィルタは無くてもならず、またディスプレイの性能を左右する大きな役目を担っている。有機発光表示装置では、白色発光の有機発光素子にカラーフィルタを用いた場合、液晶表示装置と同様にカラー画像を形成する。

[0003] 近年の傾向として、画像表示装置の省電力化が求められており、バックライトの利用効率を向上させるためにカラーフィルタの高輝度化が求められている。特にモバイルディスプレイ（携帯電話、スマートフォン、タブレットＰＣ）では大きな課題である。また、このような画像表示装置では、コント

ラストや色再現性の向上といったさらなる高画質化も求められている。

技術進化により電池容量が大きくなったとは言え、モバイルの蓄電量は有限であることに変わりはなく、その一方で画面サイズの拡大に伴い消費電力は増加する傾向にある。モバイル端末の使用可能時間や充電頻度に直結するために、カラーフィルタを含む画像表示装置は、モバイル端末の設計や性能を左右する。

[0004] ここで、カラーフィルタは、一般的に、透明基板と、透明基板上に形成され、赤、緑、青の三原色の着色パターンからなる着色層と、各着色パターンを区画するように透明基板上に形成された遮光部とを有している。

カラーフィルタの着色層には、着色剤として顔料や染料を有する着色層形成用樹脂組成物が用いられる。顔料は染料と比較して、一般に、耐熱性等、諸耐性に優れているが、製造されたカラーフィルタの輝度が不十分となる場合があった。

一方、色材として染料を用いる場合には、輝度の高いカラーフィルタを製造し得るが、各種耐性やコントラストが不十分となる問題があった。

[0005] そこで、近年では、着色層形成用樹脂組成物において、異なる種類の色材を組み合わせ用いることが行われている。例えば特許文献1には、カラーフィルタの高明度化を目的として、青色有機顔料と、キサントンを基本骨格として有する特定構造の有機溶剤可溶性染料とを含んだ着色感光性樹脂組成物を用いる旨が記載されている。

しかしながら、特許文献1に記載の着色感光性樹脂組成物では、十分な耐光性を有するカラーフィルタを得ることが困難であり、また、染料を溶解させるために極性溶剤を用いるため、安定性が悪かった。さらに、カラーフィルタの輝度の更なる向上も求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-32999号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

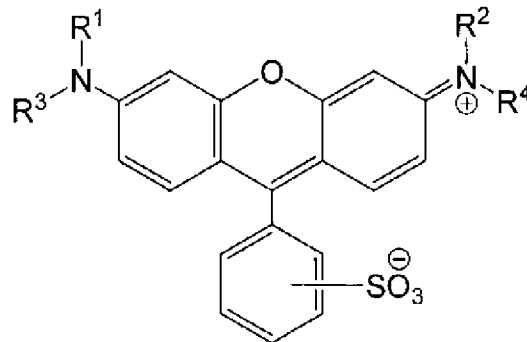
[0007] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、輝度及び耐光性に優れた着色層を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物、輝度及び耐光性に優れた塗膜を形成可能な色材分散液、前記カラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて形成された高輝度なカラーフィルタ、当該カラーフィルタを有する液晶表示装置及び有機発光表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、着色剤と、バインダー成分と、溶剤とを含有し、前記着色剤が、下記一般式（１）で表される色材と青色色材とを含むことを特徴とする。

[0009] [化1]

一般式（１）



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。）

[0010] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記一般式（１）で表される色材が、アミン価を有する分散剤により、溶剤に分散されてなるものとすることができる。この場合には、前記色材を溶解させるための極性溶剤を用いなくても良いので、優れた安定性を有するようになる。また、形成された塗膜が溶剤再溶解性を有する点から好ましい。

[0011] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記一般式（１）で表される色材において、 R^3 及び R^4 が互いに異なるものとする場合には、前記

一般式（１）で表される色材の分子設計の幅が広がり、分光特性の調整幅も広がるため、当該色材を目標色度に近づけ、さらに輝度を向上することが容易になる点から好ましい。

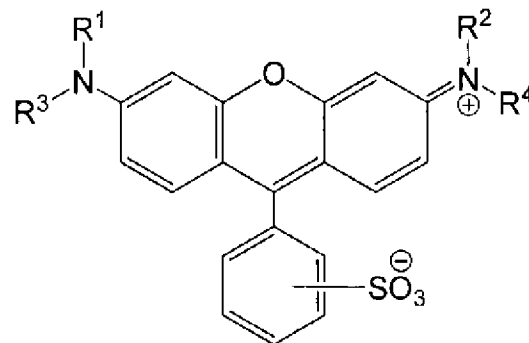
[0012] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記青色色材がトリアリールメタン系色材を含むことが、輝度及びコントラストに優れる点から好ましい。

[0013] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記青色色材が銅フタロシアニン顔料を含むことが、耐熱性等の諸耐性に優れる点から好ましい。

[0014] 本発明に係る色材分散液は、下記一般式（１）で表される色材が、アミン価を有する分散剤により、溶剤に分散されてなることを特徴とする。

[0015] [化2]

一般式（１）



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。）

[0016] 本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、前記着色層の少なくとも１つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層であることを特徴とする。

[0017] 本発明に係る液晶表示装置は、前記本発明に係るカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする。

[0018] 本発明に係る有機発光表示装置は、前記本発明に係るカラーフィルタと、有機発光体とを有することを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、輝度及び耐光性に優れた着色層を形成可能なカラーフィルタ用着色樹脂組成物、輝度及び耐光性に優れた塗膜を形成可能な色材分散液、前記カラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて形成された高輝度なカラーフィルタ、当該カラーフィルタを有する液晶表示装置及び有機発光表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]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2]本発明の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の有機発光表示装置の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物、色材分散液、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機発光表示装置について順に説明する。

なお、本発明において光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波、さらには放射線が含まれ、放射線には、例えばマイクロ波、電子線が含まれる。具体的には、波長 $5\mu\text{m}$ 以下の電磁波、及び電子線のことをいう。また本発明において（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

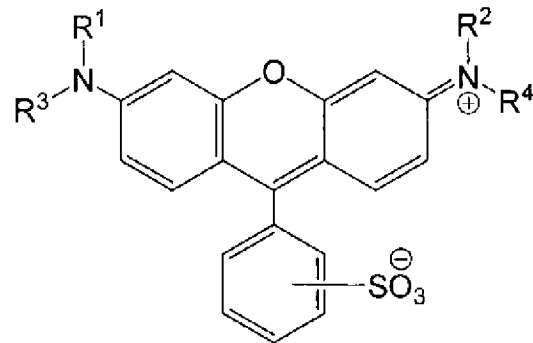
また、ピグメントブルーを「PB」と、ベーシックブルーを「BB」と、ピグメントバイオレットを「PV」と、アシッドレッドを「AR」とそれぞれ略することがある。

[0022] 1. カラーフィルタ用着色樹脂組成物

本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、着色剤と、バインダー成分と、溶剤とを含有し、前記着色剤が、下記一般式（I）で表される色材と青色色材とを含むことを特徴とする。

[0023] [化3]

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。)

[0024] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、着色剤として上記一般式 (I) で表される色材と青色色材とを組み合わせる用いることにより、輝度及び耐光性に優れる着色層を形成することができる。

従来、青色色材に組み合わせる用いる色材として、高輝度化等を目的としてキサンテンを基本骨格として有するキサンテン系染料を採用することは、特許文献 1 にも記載されるように行われていた。しかし、従来具体的に記載されていたキサンテン系染料は耐光性が劣るものであった。

一方、本発明に用いられる上記一般式 (I) で表される色材は、キサンテンを基本骨格として有することの他、 SO_2 を含む官能基を 1 つのみ有し、窒素原子と結合する $R^1 \sim R^4$ のいずれも水素原子ではなく、 R^3 及び R^4 がアリール基又はヘテロアリール基であるので、窒素原子に飽和炭化水素基のみが結合していることがなく、アルカリ金属イオンを有しないことを特徴とする。このような特徴を有する上記一般式 (I) で表される色材を用いることにより、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、従来のキサンテン系染料を用いた場合よりもさらに着色層の輝度及び耐光性を向上させることができる。

上記効果が得られる作用は、未解明の部分はあるが、以下のように考えら

れる。上記一般式（I）で表される色材は、カチオン性のキサンテン骨格と、アニオン性の SO_3^- 基1個とを有するため、電氣的に安定化する。そのため、溶剤中に分散させても、解離することなく安定性に優れているものと推定される。また、窒素原子が、アリール基又はヘテロアリール基のような芳香族性の置換基を有するため、当該窒素原子が有する孤立電子対が、キサンテン骨格のみならず当該アリール基又はヘテロアリール基とも共鳴することにより、分子がより安定化するものと推定される。更に、窒素原子は直接水素原子と結合していないため、窒素原子から水素原子が脱離して当該色材が不安定化することはない。これらのことから、前記一般式（I）で表される色材は、光照射下でも安定で、耐光性に優れており、当該色材を用いることにより耐光性に優れた着色層が形成可能となる。また、色材の退色が抑制される結果、着色層の輝度を向上することができる。

また、上記一般式（I）で表される色材は、 R^3 及び R^4 を互いに異なるものとすることができるため、分子設計の幅が広く、これにより分光特性等の調整幅も広いため、当該色材を目標色度に近づけ、さらに輝度を向上することが容易である。

また、上記一般式（I）で表される色材は、カチオン性のキサンテン骨格と、アニオン性の SO_3^- 基を1個のみ有し、分子内塩のみを有するため、アルカリ金属イオンを含有しない。これにより、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を用いて着色層を形成する場合、液晶パネルとしたときに着色層から液晶層へのアルカリ金属イオンの溶出がなく、容易に電気信頼性に優れた着色層を得ることができる。

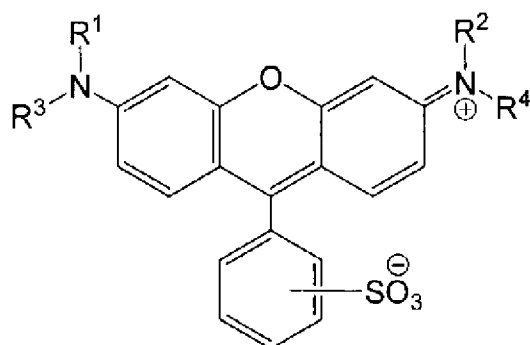
さらに、上記一般式（I）で表される色材は、 SO_2 を含む官能基が1つのみであることから、従来のキサンテン系染料に比べてPGMEA等の低極性溶媒との親和性が高くなる。また、上記一般式（I）で表される色材を溶剤に溶解させる場合にも従来用いられていた極性溶媒よりは極性の低い溶媒を用いることができるので、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は安定性に優れる。

[0025] <着色剤>

本発明に用いられる着色剤は、下記一般式（１）で表される色材と、青色色材とを含み、必要に応じて他の色材を配合してもよい。各色材について、以下に説明する。

[0026] [化4]

一般式（１）



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。）

[0027] 前記一般式（１）において、 R^1 及び R^2 におけるアルキル基とは、特に限定されないが、例えば、置換基を有していてもよい炭素数１～２０の直鎖又は分岐状アルキル基等が挙げられ、中でも、炭素数が１～８の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、炭素数が１～５の直鎖又は分岐のアルキル基であることがより好ましい。アルキル基が有してもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、アリール基、カルバモイル基、 $-CO-O-R^a$ で示される一価の基、 $-O-CO-R^{a'}$ で示される一価の基、 $-SO_2-R^{a''}$ で示される一価の基、 $-R^b-CO-O-R^c$ で示される一価の基、 $-R^{b'}-O-CO-R^{c'}$ で示される一価の基、及び $-R^{b''}-SO_2-R^{c''}$ で示される一価の基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ におけるアリール基とは、特に限定されないが、例えば、置換基を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基が挙げられ、中でも、フェニル基、ナフチル基等を有する基が好ましい。

R^3 及び R^4 におけるヘテロアリール基とは、特に限定されないが、置換基を有していてもよい炭素数5～20のヘテロアリール基が挙げられ、ヘテロ原子として、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものが好ましい。また、ヘテロアリール基として具体的には例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン等が挙げられる。

アリール基又はヘテロアリール基が有してもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、カルバモイル基、 $-CO-O-R^a$ で示される一価の基、 $-O-CO-R^{a'}$ で示される一価の基、 $-SO_2-R^{a''}$ で示される一価の基、 $-R^b-CO-O-R^c$ で示される一価の基、 $-R^{b'}-O-CO-R^{c'}$ で示される一価の基、 $-R^{b''}-SO_2-R^{c''}$ で示される一価の基等が挙げられる。前記 R^a 、 $R^{a'}$ 、 $R^{a''}$ 、 R^b 、 $R^{b'}$ 、 $R^{b''}$ 、 R^c 、 $R^{c'}$ 及び $R^{c''}$ は、アルキル基を示す。これらの置換基は、耐熱性等に悪影響を及ぼさない点から好適に用いられる。これらの置換基による電子吸引性及び電子供与性を調整することにより、分光特性の調整をすることが可能である。

なお、 $R^1\sim R^4$ におけるアルキル基は、無置換であるか、置換基がアリール基であることが好ましく、アリール基又はヘテロアリール基の置換基は、アルキル基であることが好ましい。このような場合、前記一般式(1)で表される色材は極性が低下するため、PGMEA等の低極性溶媒に対する親和性が向上するからである。また、前記色材を溶剤に溶解させる場合においてもより低極性溶媒を用いることができ、低極性溶媒を用いることで本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物の安定性が向上する。

また、 $R^1\sim R^4$ は、それぞれ同一であっても異なっても良く、前記一般式(1)で表される色材の $R^1\sim R^4$ は、キサンテン環に対して対称であっても非対称であっても良い。中でも、 R^3 及び R^4 が互いに異なるものとする場合には、前記一般式(1)で表される色材の分子設計の幅が広がり、分光特性の調整幅も広くなるため、当該色材を目標色度に近づけ、さらに輝度を向上することが容易になる点から好ましい。

また、前記一般式（１）において、キサンテン骨格に結合したベンゼン環が有する $-\text{SO}_3^-$ 基の置換位置は、特に限定されないが、キサンテン骨格に対して、オルト位又はパラ位であることが好ましく、 $-\text{SO}_3^-$ 基がキサンテン骨格に対してオルト位に置換されていることが、耐熱性と耐光性の点から好ましい。その作用機構は明らかではないが、 $-\text{SO}_3^-$ 基がオルト位にあると、ベンゼン環が結合しているキサンテン骨格の炭素原子と共鳴して環構造を形成でき、そのために耐熱性と耐光性が向上すると推定される。

[0028] また、前記一般式（１）で表される色材は、 $-\text{SO}_3^-$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に変換して用いることができる。 $-\text{SO}_3^-$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に変換する方法は特に限定されない。例えば、弱酸遊離反応を利用する酸処理法、陽イオン交換樹脂を利用する方法等が挙げられる。

酸処理法としては、例えば、前記色材をメタノール等の良溶媒で且つ酸が溶解する溶媒に溶解し、酸を加えることにより、 $-\text{SO}_3^-$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に変換する方法が挙げられる。当該酸処理法に用いる酸は、 $-\text{SO}_3^-$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に変換した酸よりも酸性度の高い酸であれば特に限定されない。汎用性の高い酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸（PTS）、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

一方、陽イオン交換樹脂を利用する方法に用いられるイオン交換樹脂としては、ダイヤイオンPK-216H（三菱化学社製 商品名）等のスルホン酸末端の陽イオン交換樹脂等が挙げられる。

なお、色材の $-\text{SO}_3^-$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ 基に変換するスルホン酸化処理は、色材を良溶媒に溶かした後に行い、固体としてスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）を有する色材を取り出すことなく、続いてPGMEAや分散剤を加える等、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の調製をする際に行ってもよい。あるいは、色材のスルホン酸化を行った後、再沈殿法や再結晶法により固体としてスルホン酸基を有する色材を取り出してから、カラーフィルタ用着色樹脂組成物を調製してもよい。中でも、色材の回収率の観点から、前者の方法が好ましい。

また、前記一般式（Ⅰ）で表される色材は、一種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0029] 前記一般式（Ⅰ）で表される色材の製造方法は、特に限定されないが、具体的には例えば下記の方法が挙げられる。

スルホフルオラン化合物と対応するアミン化合物を溶媒中で還流させ、この反応液を60℃でろ過して不溶解分を除いた後、溶媒の一部を除き、6%塩酸に注ぐ。次いで、大量の水を加えて室温で30分間攪拌した後、ウェットケーキをろ取する。このウェットケーキを水やお湯で洗浄後、乾燥させることにより上記一般式（Ⅰ）の色材が得られる。また、 R^1 及び R^3 と R^2 及び R^4 の一部の構造が異なり、キサンテン環に対して非対称である一般式（Ⅰ）の色材を製造する場合は、対応する半分のアミン化合物を、大希釈のスルホフルオラン化合物メタノール溶液に、少量ずつ滴下し、反応後、残る一方のアミン化合物を滴下したり、各アミン化合物の1:1溶液をスルホフルオラン化合物メタノール溶液にゆっくり滴下したりすることにより、高収率で非対称の一般式（Ⅰ）の色材を得ることができる。

[0030] （青色色材）

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に用いられる青色色材としては、特に限定されず、公知の青色有機顔料、青色染料及び青色レーキ顔料等を用いることができる。ここで、青色有機顔料は、染料やレーキ顔料に比べ、耐熱性や耐光性等の諸耐性に優れ、青色染料は、可溶性のため有機顔料に比べて透過性が高い。また、レーキ顔料とは、水に可溶性の染料をレーキ化剤（沈殿剤）で沈殿して不溶性にした有機顔料をいう。レーキ顔料は、染料由来のため、通常の顔料に比べて透過率が高く、高輝度化の要求を達成することが可能である。

[0031] 前記青色有機顔料としては、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、C. I. ピグメントブルー60等が挙げられる。中でも、比較的輝度に優れる点から、銅フタロシアニン系の青色顔

料が好ましい。

[0032] 前記青色染料としては、例えば、メチン系染料、アントラキノ系染料、アゾ系染料、トリアリールメタン系染料、フタロシアニン系染料、アントラキノ系染料等が挙げられる。

[0033] 前記青色レーキ顔料としては、例えば、上記のような青色染料をレーキ化剤によりレーキ化したもの等が挙げられる。

レーキ化剤としては、特に限定されないが、例えば、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等を用いることができる。

[0034] 青色レーキ顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー1、C. I. ピグメントブルー1: 2、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8、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12、C. I. ピグメントブルー14、C. I. ピグメントブルー17: 1、C. I. ピグメントブルー18、C. I. ピグメントブルー19、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53、C. I. ピグメントブルー56、C. I. ピグメントブルー56: 1、C. I. ピグメントブルー61、C. I. ピグメントブルー61: 1、C. I. ピグメントブルー62、C. I. ピグメントブルー63、C. I. ピグメントブルー78等が挙げられる。

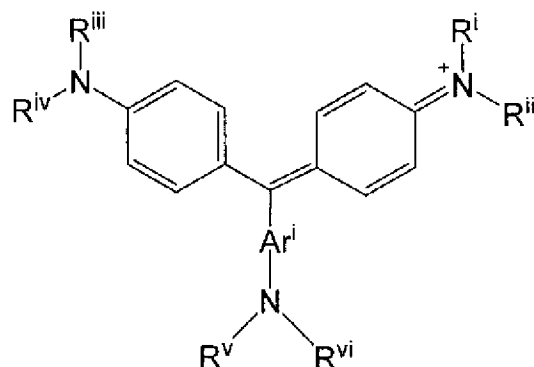
[0035] 前記青色染料及び前記青色レーキ顔料としては、特に限定されないが、中でも、着色層の輝度及びコントラストを向上する点から、トリアリールメタンを基本骨格として含むトリアリールメタン系色材が好ましい。

トリアリールメタン系の青色色材としては、例えば、下記一般式(11)で表されるトリアリールメタン骨格を有するトリアリールメタン系染料、及びトリアリールメタン系レーキ顔料等が挙げられる。

[0036]

[化5]

一般式 (I I)



(一般式 (I I) 中、 $R^i \sim R^{vi}$ は各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^i と R^{ii} 、 R^{iii} と R^{iv} 、 R^v と R^{vi} が結合して環構造を形成してもよい。 Ar^i は置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。複数ある $R^i \sim R^{vi}$ 及び Ar^i はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

[0037] 前記一般式 (I I) において、 $R^i \sim R^{vi}$ におけるアルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数 1 ～ 20 の直鎖又は分岐状アルキル基等が挙げられ、中でも、炭素数が 1 ～ 8 の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、炭素数が 1 ～ 5 の直鎖又は分岐のアルキル基であることが、製造及び原料調達の容易さの点からより好ましく、中でも特にエチル基及びメチル基が好ましい。アルキル基が有してもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、アリール基、ハロゲン原子、水酸基等が挙げられ、置換されたアルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。

$R^i \sim R^{vi}$ におけるアリール基は、特に限定されないが、例えば、炭素数 6 ～ 12 のアリール基等が挙げられ、具体的には例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アリール基が有してもよい置換基としては、例えばアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

R^i と R^{ii} 、 R^{iii} と R^{iv} 、 R^v と R^{vi} が結合して環構造を形成しているとは、 R^i と R^{ii} 、 R^{iii} と R^{iv} 、 R^v と R^{vi} が窒素原子を介して環構造を形成

していることをいう。環構造は特に限定されないが、例えばピロリジン環、ペペリジン環、モルホリン環等が挙げられる。

[0038] A r iにおける2価の芳香族基は特に限定されず、炭素環からなる芳香族炭化水素基の他、複素環基であってもよい。芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素としては、ベンゼン環の他、ナフタレン環、テトラリン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の縮合多環芳香族炭化水素；ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベン等の鎖状多環式炭化水素が挙げられる。当該鎖状多環式炭化水素においては、ジフェニルエーテル等のように鎖状骨格中にO、S、Nを有していてもよい。一方、複素環基における複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール等の5員複素環；ピラン、ピロン、ピリジン、ピロン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等の6員複素環；ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール、クマリン、ベンゾピロン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン等の縮合多環式複素環が挙げられる。これらの芳香族基は置換基を有していてもよい。

芳香族基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

A r iは炭素数が6～20の芳香族基であることが好ましく、炭素数が10～14の縮合多環式炭素環からなる芳香族基がより好ましく、中でも特にフェニレン基やナフチレン基であることが好ましい。

また、1分子内に複数あるR i～R v i及びA r iは、同一であっても異なってもよい。

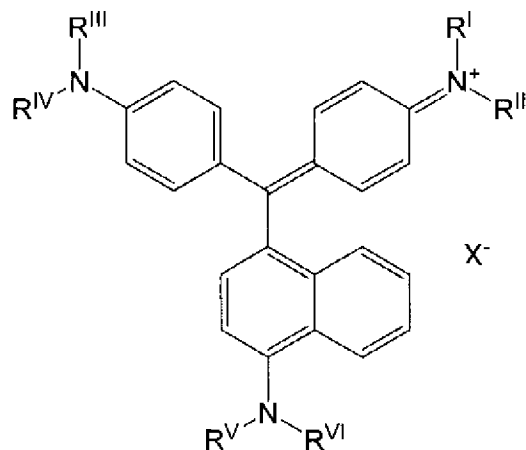
[0039] 前記一般式(11)で表されるトリアリールメタン系染料の具体例としては、例えば、ベーシック ブルー7、ベーシック ブルー26等が挙げられる。

[0040] また、前記トリアリールメタン系レーキ顔料としては、下記一般式(11')

ステン、ケイ素、リンから選ばれる1つないしは複数の元素と、酸素とを必須元素として含有するアニオンからなるレーキ顔料が、着色層の高輝度化を達成する点から好適に用いられる。

[0041] [化6]

一般式 (I I')



(一般式 (I I') 中、 $R^I \sim R^{VI}$ は各々独立に、水素原子、炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 12 のアリール基、もしくは炭素原子数 7 ～ 16 のアラルキル基を表し、 X^- は、モリブデン、タングステン、ケイ素、リンから選ばれる 1 つないしは複数の元素と、酸素とを必須元素として含有するアニオンである。)

[0042] 上記アニオン X^- としては、中でも、モリブデン及びタングステンの少なくとも 1 つを必須元素として含有するヘテロポリ酸もしくはイソポリ酸のアニオンであることが好ましい。その中でも、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングストモリブデン酸、及びケイタングストモリブデン酸よりなる群から選択される 1 種以上が好適に用いられる。

上記アニオン X^- としては、その中でも特に、 $(PMo_xW_{12-x}O_{40})^{3-}/3$ (ここで、 $x = 1, 2$, 又は 3 の整数)、 $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 、 $(P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$ (ここで、 $y = 1, 2$, 又は 3 の整数) が好適に用いられる。 $(SiMoW_{11}O_{40})^{4-}/4$ 及び $(P_2Mo_yW_{18-y}O_{62})^{6-}/6$

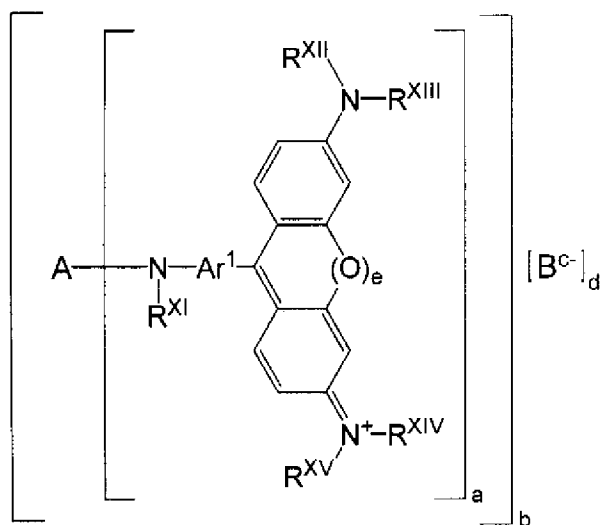
) $6-y/6$ (ここで、 $y = 1, 2$, 又は 3 の整数) の少なくとも 1 つを用いる場合には、耐熱性が向上する点から好ましい。

このようなレーキ顔料は、例えば国際公開第 $2012/039416$ 号パンフレット及び国際公開第 $2012/039417$ 号パンフレットを参考にして調製することができる。

[0043] また、トリアリールメタン系レーキ顔料としては、下記一般式 (I I'') で表されるものも、着色層の高輝度化を達成する点から好適に用いられる。

[0044] [化7]

一般式 (I I'')



(一般式 (I I'')) 中、 A は、 N と直接結合する炭素原子が π 結合を有しない a 価の有機基であって、当該有機基は、少なくとも N と直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基、又は当該脂肪族炭化水素基を有する芳香族基を表し、炭素鎖中に O 、 S 、 N が含まれていてもよい。 B^{c-} は c 価のアニオンを表す。 $R^{XI} \sim R^{XV}$ は各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^{XII} と R^{XIII} 、 R^{XIV} と R^{XV} が結合して環構造を形成してもよい。 Ar^I は置換基を有していてもよい 2 価の芳香族基を表す。複数ある $R^{XI} \sim R^{XV}$ 及び Ar^I はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

a 及び c は 2 以上の整数、 b 及び d は 1 以上の整数を表す。 e は 0 又は 1

であり、eが0のとき結合は存在しない。複数あるeは同一であっても異なっているもよい。）

[0045] 一般式(11")におけるAは、N（窒素原子）と直接結合する炭素原子が π 結合を有しないa価の有機基であって、当該有機基は、少なくともNと直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基、又は当該脂肪族炭化水素基を有する芳香族基を表し、炭素鎖中にO（酸素原子）、S（硫黄原子）、N（窒素原子）が含まれていてもよいものである。Nと直接結合する炭素原子が π 結合を有しないため、カチオン性の発色部位が有する色調や透過率等の色特性は、連結基Aや他の発色部位の影響を受けず、単量体と同様の色を保持することができる。

Aにおいて、少なくともNと直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基は、Nと直接結合する末端の炭素原子が π 結合を有しなければ、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、末端以外の炭素原子が不飽和結合を有していてもよく、置換基を有していてもよく、炭素鎖中に、O、S、Nが含まれていてもよい。例えば、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、アミド基等が含まれていてもよく、水素原子が更にハロゲン原子等に置換されていてもよい。

また、Aにおいて上記脂肪族炭化水素基を有する芳香族基は、少なくともNと直接結合する末端に飽和脂肪族炭化水素基を有する脂肪族炭化水素基を有する、単環又は多環芳香族基が挙げられ、置換基を有していてもよく、O、S、Nが含まれる複素環であってもよい。

中でも、骨格の堅牢性の点から、Aは、環状の脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含むことが好ましい。

環状の脂肪族炭化水素基としては、中でも、有橋脂環式炭化水素基が、骨格の堅牢性の点から好ましい。有橋脂環式炭化水素基とは、脂肪族環内に橋かけ構造を有し、多環構造を有する多環状脂肪族炭化水素基をいい、例えば、ノルボルナン、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン、アダマンタン等が挙げられる。有橋脂環式炭化水素基の中でも、ノルボルナンが好ましい。また、

芳香族基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環を含む基が挙げられ、中でも、ベンゼン環を含む基が好ましい。例えば、Aが2価の有機基の場合、炭素数1～20の直鎖、分岐、又は環状のアルキレン基や、キシリレン基等の炭素数1～20のアルキレン基を2個置換した芳香族基等が挙げられる。

[0046] Aにおける価数aは、カチオンを構成する発色性カチオン部位の数であり、aは2以上の整数である。このレーキ顔料においては、カチオンの価数aが2以上であるため、耐熱性に優れており、中でも、カチオンの価数aが3以上であることが好ましい。aの上限は特に限定されないが、製造の容易性の点から、aが4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。

[0047] 一般式(ⅠⅠ")中の A^{r1} 及び $R^{x1} \sim R^{xv}$ の具体例としては、国際公開第2012/144520号パンフレットに記載のものが挙げられる。

[0048] 一般式(ⅠⅠ")で表されるレーキ顔料において、アニオン部(B^{o-})は、特に限定されず、有機アニオンであっても無機アニオンであってもよい。ここで有機アニオンとは、炭素原子を少なくとも1つ含有するアニオンを表す。また、無機アニオンとは、炭素原子を含有しないアニオンを表す。本発明においては、高輝度で耐熱性に優れる点から、 B^{o-} が無機アニオンであることが好ましい。

有機アニオン及び無機アニオンの具体例としては、国際公開第2012/144520号パンフレットに記載のものが挙げられる。

中でも、高輝度で耐熱性に優れる点から、タングステン(W)及びモリブデン(Mo)の少なくとも1種を含む無機酸のアニオンであることが好ましい。

[0049] 一般式(ⅠⅠ")におけるbはカチオンの数を、dは分子会合体中のアニオンの数を示し、b及びdは1以上の整数を表す。bが2以上の場合、分子会合体中に複数あるカチオンは、1種単独であっても、2種以上が組み合わせられていてもよい。また、dが2以上の場合、分子会合体中に複数あるアニ

オンは、1種単独であっても、2種以上が組み合わされていてもよく、有機アニオンと無機アニオンを組み合わせることもできる。

[0050] 一般式(11")におけるeは、0又は1の整数である。e=0はトリアリールメタン骨格を表し、e=1はキサンテン骨格を表す。複数あるeは同一であっても異なってもよい。本発明に用いられる一般式(11")で表されるレーキ顔料においては、少なくともトリアリールメタン骨格を含むものが好適に用いられる。

なお、一般式(11")で表されるレーキ顔料としては、例えば、国際公開第2012/144520号パンフレットを参考にして調製することができる。

[0051] (他の色材)

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、色調の制御を目的として、必要に応じて他の色材を配合してもよい。他の色材としては、例えば、従来公知の有機顔料、レーキ顔料、染料、無機顔料等を目的に応じて選択することができ、1種又は2種以上用いることができる。

他の色材として用いられる有機顔料としては、例えば、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等が挙げられる。

[0052] 他の色材として用いられるレーキ顔料としては、例えば、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4、C. I. ピグメントバイオレット5、C. I. ピグメントバイオレット5:1、C. I. ピグメントバイオレット6:1、C. I. ピグメントバイオレット7:1、C. I. ピグメントバイオレット9、C. I. ピグメントバイオレット12、C. I. ピグメントバイオレット20、C. I. ピグメントバイオレット

ト 26、C. 1. ピグメントバイオレット 27、C. 1. ピグメントバイオレット 39 等を挙げることができる。

[0053] 他の色材として用いられる染料としては、例えば、キサンテン系染料、アゾ系染料、アントラキノン系染料、ペリノン系染料、ジピロメテン系染料等の赤色染料等が挙げられる。

[0054] 前記他の色材を用いる場合、その配合量は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば特に限定されないが、例えば、前記一般式 (1) で表される色材と前記青色色材との合計重量と、他の色材の重量との比が、99 : 1 ~ 30 : 70 であることが好ましく、99 : 1 ~ 50 : 50 であることが更に好ましく、99 : 1 ~ 60 : 40 であることが特に好ましい。この範囲内であれば、前記本発明の効果を損なうことなく、色調の制御が可能となる。

[0055] <バインダー成分>

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、成膜性や被塗工面に対する密着性を付与するためにバインダー成分を含有する。塗膜に十分な硬度を付与するために、硬化性バインダー成分を含有することが好ましい。硬化性バインダー成分としては、特に限定されず、従来公知のカラーフィルタの着色層を形成するのに用いられる硬化性バインダー成分を適宜用いることができる。

硬化性バインダー成分としては、例えば、可視光線、紫外線、電子線等により重合硬化させることができる光硬化性樹脂を含む光硬化性バインダー成分や、加熱により重合硬化させることができる熱硬化性樹脂を含む熱硬化性バインダー成分を含むものを用いることができる。

[0056] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を、例えばインクジェット方式で用いる場合など、基板上にパターン状に選択的に付着させて着色層を形成可能な場合には、硬化性バインダー成分に現像性は必要がない。この場合、インクジェット方式等でカラーフィルタ着色層を形成する場合に用いられる、公知の熱硬化性バインダー成分や、感光性バインダー成分等を適宜用いることができる。

熱硬化性バインダーとしては、1分子中に熱硬化性官能基を2個以上有する化合物と硬化剤の組み合わせが通常用いられ、更に、熱硬化反応を促進できる触媒を添加しても良い。熱硬化性官能基としては、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、エチレン性不飽和結合等が挙げられる。熱硬化性官能基としてはエポキシ基が好ましく用いられる。熱硬化性バインダー成分の具体例としては、例えば、国際公開第2012/144521号パンフレットに記載のものを挙げる事ができる。

[0057] 一方、着色層を形成する際にフォトリソグラフィー工程を用いる場合には、アルカリ現像性を有する感光性バインダー成分が好適に用いられる。なお、感光性バインダー成分に、熱硬化性バインダー成分を更に用いてもよい。

感光性バインダー成分としては、ポジ型感光性バインダー成分とネガ型感光性バインダー成分が挙げられる。ポジ型感光性バインダー成分としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、感光性付与成分として α -キノンジアジド基含有化合物とを含んだ系等が挙げられる。

[0058] 一方、ネガ型感光性バインダー成分としては、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤を少なくとも含有する系が好適に用いられる。

本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物においては、ネガ型感光性バインダー成分であることが、フォトリソグラフィー法によって既存のプロセスを用いて簡便にパターンを形成できる点から好ましい。

以下、ネガ型感光性バインダー成分を構成する、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤について、具体的に説明する。

[0059] (アルカリ可溶性樹脂)

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂はカルボキシル基を有するものであり、バインダー樹脂として作用し、かつパターン形成する際に用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に可溶性である限り、適宜選択して使用することができる。

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する樹脂であり、具体的には、カルボキシル基を有するアクリル系共重合体、カ

ルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、側鎖にカルボキシル基を有するとともに、さらに側鎖にエチレン性不飽和基等の光重合性官能基を有するものである。光重合性官能基を含有することにより形成される硬化膜の膜強度が向上するからである。また、これらアクリル系共重合体、及びエポキシアクリレート樹脂は、2種以上混合して使用してもよい。

[0060] カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーとエチレン性不飽和モノマーを共重合して得られる。

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、更に芳香族炭素環を有する構成単位を含有していてもよい。芳香族炭素環は着色樹脂組成物に塗膜性を付与する成分として機能する。

カルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、更にエステル基を有する構成単位を含有していてもよい。エステル基を有する構成単位は、着色樹脂組成物のアルカリ可溶性を抑制する成分として機能するだけでなく、溶剤に対する溶解性、さらには溶剤再溶解性を向上させる成分としても機能する。

[0061] カルボキシル基を有するアクリル系共重合体としては、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、*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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2,2'-オキシビス（メチレン）ビス-2-プロペノエート、スチレン、 γ -メチルスチレン、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート

、N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどの中から選ばれる1種以上と、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、アクリル酸の二量体(例えば、東亜合成(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を例示できる。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。

[0062] カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。この場合、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合が5重量%未満では、得られる塗膜のアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、パターン形成が困難になる。また、共重合割合が50重量%を超えると、アルカリ現像液による現像時に、形成されたパターンの基板からの脱落やパターン表面の膜荒れを来しやすくなる傾向がある。

[0063] カルボキシル基含有共重合体の酸価としては、30～200mg KOH/gであることが好ましい。本発明において酸価とは、重合体の固形分1g中に含まれる酸成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数をいい、JIS-K0070に定義された方法により測定することができる。

カルボキシル基含有共重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000～50,000の範囲であり、さらに好ましくは4,000～25,000である。1,000未満では硬化後のバインダー機能が著しく低下し、50

， 000 を超えるとアルカリ現像液による現像時に、パターン形成が困難となる場合がある。なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、標準ポリスチレン換算値として求めたものである。

[0064] カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート化合物が適している。

エポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、またはビスフェノールフルオレン型エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0065] 不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が挙げられる。これら不飽和基含有モノカルボン酸は、単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0066] 酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸等の芳

香族多価カルボン酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、エンドビスシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

このようにして得られるカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物の重量平均分子量 M_w は特に制限されないが、好ましくは1000~40000、より好ましくは2000~5000である。

[0067] 本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で用いてもよいし、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、カラーフィルタ用着色樹脂組成物に含まれる色材100重量部に対して、通常、10~1000重量部の範囲内、好ましくは20~500重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着色剤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。

[0068] (多官能モノマー)

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる多官能モノマーは、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。

[0069] 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、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、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、テトラブromo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。

[0070] 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、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ト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。

[0071] 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着色樹

脂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、3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパントリ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートのコハク酸変性物、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テトラ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートのコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が好ましい。

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる上記多官能モノマーの含有量は、特に制限はないが、上記アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常5～500重量部程度、好ましくは20～300重量部の範囲である。多官能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。

[0072] （光開始剤）

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物におい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-(4-クロロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジ(4-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(4-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-(4-メトキシフェニル)

ー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)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-ヒドロキシーシクロヘキシル-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、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-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン、 α -ジメトキシ- α -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-モルフォリノプロパン-1-オ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。中でも、輝度、耐熱性の点から、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、及び2,4-ジエチルチオキサントンより選択される1種以上を含むことが好ましい。

[0073] 本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において用いられる光開始剤の含有量は、上記多官能モノマー100重量部に対して、通常0.01~100重量部程度、好ましくは5~60重量部である。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、着色樹脂組成物の固形分中の色材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。

[0074] <溶剤>

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に含まれる溶剤としては、カラーフィルタ用着色樹脂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剤であればよく、特に限定されるものではない。

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物においては、後述する分散剤とともに、前記一般式(1)で表される色材を分散することができる溶剤を用いることができる。当該溶剤としては、例えば23℃における前記一般式(1)で表される色材の溶解度が0.2(g/100g溶剤)以下の溶剤が挙げられる。前記一般式(1)で表される色材に対してこのような実質的に溶解しない溶剤又は難溶性の溶剤を用いることにより、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記一般式(1)で表される色材を微細な粒子

として分散させて用いることができる。本発明において用いられる溶剤は、更に、23℃における前記一般式(1)で表される色材の溶解度が0.1(g/100g溶剤)以下の溶剤であることが好ましい。

なお、一般式(1)で表される色材を分散させる場合において、2種以上溶剤を混合して用いる場合、当該混合溶剤に対する前記色材の23℃における溶解度が0.2(g/100g溶剤)以下であることが好ましい。

[0075] なお、本発明において、23℃における前記一般式(1)で表される色材の溶解度が0.2(g/100g溶剤)以下である溶剤は、以下の評価方法により簡易的に判定することができる。

まず、下記の方法により、前記一般式(1)で表される色材を実質的に溶解しない溶剤であるか否かを判断することができる。

20mLサンプル管瓶に前記一般式(1)で表される色材0.1gを投入し、溶剤Sを10mLホールピペットを用いて投入し、更にふたをした後に超音波で3分間処理する。得られた液は23℃のウォーターバスで60分間静置保管する。この上澄み液5mLをPTFE5μmメンブレンフィルターでろ過し、さらに0.25μmメンブレンフィルターでろ過し、不溶物を除く。得られたろ液の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計(例えば、島津製作所社製 UV-2500PC)で1cmセルを用いて測定し、前記色材の極大吸収波長における吸光度(abs)を求める。このとき、吸光度(abs)が測定上限値の40%未満(島津製作所社製 UV-2500PCの場合、吸光度(abs)が2未満)であれば当該溶剤Sは、前記色材を実質的に溶解しない溶剤であると評価できる。このとき、吸光度(abs)が測定上限値の40%以上の場合には、更に次の評価方法により、溶解度を求める。

まず、前記溶剤Sの代わりに、前記色材の良溶剤(例えばメタノール等のアルコール)を用いて、同様にろ液を得て、前記色材を溶解させた色材溶液を作製し、その後10000倍~100000倍程度に適宜希釈し、同様に前記色材の極大吸収波長における吸光度を測定する。前記溶剤Sの色材溶液

と良溶剤の色材溶液の吸光度と希釈倍率から上記溶剤Sに対する色材の溶解度を算出する。

その結果、前記色材の溶解度が0.2 (g/100g 溶剤) 以下である溶剤は、前記色材が難溶性の溶剤であると判断される。

[0076] 一方、本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において、前記一般式(1)で表される色材を溶解して用いる場合には、当該色材の23℃の溶解度が0.2 (g/100g 溶剤) を超える溶剤が好適に用いられる。本発明に用いられる前記一般式(1)で表される色材は、前述のように従来よりも低極性溶剤に溶解することが可能である。また、前記一般式(1)で表される色材は、従来のキサンテン系染料を溶解するために用いられていた溶剤に対する溶解度が、従来のキサンテン系染料に比べて高いため、溶剤の使用量を減らすことができる等、加工性が向上する。

[0077] 本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に含まれる溶剤としては、エステル系溶剤の中から適宜選択して用いることが安定性の点から好ましい。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、メ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、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、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、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、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、シクロヘキサノールアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

中でも、人体への危険性が低いこと、室温付近での揮発性が低い加熱乾燥性が良い点から、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)を用いることが好ましい。

また、前記一般式(1)で表される色材を溶解させるために用いられる溶

剤としては、例えば、前記エステル系溶剤の中では、乳酸エチル等が挙げられる。また、エステル系溶剤以外の溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン等ケトン系の溶剤、ジアセトンアルコール等アルコール系の溶剤等を用いることもできる。

[0078] 本発明で用いられる溶剤としては、前記一般式（１）で表される色材の溶解度が 0.2 （ $\text{g}/100\text{g}$ 溶剤）以下である溶剤を全溶剤中 50 重量%以上含むことが好ましく、更に 70 重量%以上含むことが好ましく、より更に 80 重量%以上含むことが、安定性の点から好ましい。

また、本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物を、前記一般式（１）で表される色材が溶剤に分散されてなるものとする場合は、前記溶剤は、全溶剤中 100 重量%が、前記一般式（１）で表される色材の溶解度が 0.2 （ $\text{g}/100\text{g}$ 溶剤）以下である溶剤であることが特に好ましい。

前記溶剤は、 1 種単独で用いても良いし、 2 種以上を組み合わせ用いても良い。

[0079] また、本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、必要に応じて、分散剤及びその他の任意添加成分を含有することができる。本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、前記着色剤を前記溶剤に溶解して調製しても良いが、後述する分散剤とともに用いることにより溶剤に分散させて調製しても良い。

[0080] <分散剤>

分散剤としては、公知の分散剤の中から適宜選択して用いることができ、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、均一に、微細に分散し得る点から、高分子界面活性剤（高分子分散剤）が好ましい。

[0081] 高分子分散剤としては、例えば、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、変性ポリエステル、変性ポリアミド等の高分子分散剤を挙げることができる。具体的には、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの（共）重合体類；ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の（共）重合体の

(部分) アミン塩、(部分) アンモニウム塩や(部分) アルキルアミン塩類；アミノ基を有するポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの(共) 重合体、当該重合体のアミノ基の(部分) 酸変性物；水酸基含有ポリアクリル酸エステル等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルの(共) 重合体やそれらの変性物；ポリウレタン類；不飽和ポリアミド類；ポリシロキサン類；長鎖ポリアミノアミドリン酸塩類；ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離カルボキシル基含有ポリエステルとの反応により得られるアミドやそれらの塩類等を挙げることができる。

[0082] また、本発明に用いられる分散剤としては、中でも前記着色剤を好適に分散でき、分散安定性が良好である点から、アミン価を有する分散剤が好ましく、特にアミン価が $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $5 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましい。本発明においてアミン価とは、固形分 1 g を中和するのに必要な塩酸量に対して当量となる水酸化カリウム(KOH)の重量(mg)を表し、JIS K7237に記載の方法により測定することができる。

[0083] アミン価を有する分散剤としては、中でも、高分子分散剤が好ましく、窒素原子を有する高分子分散剤がより好ましく、アミン又はアンモニウム塩を有する高分子分散剤が更に好ましい。アミン又はアンモニウム塩を有する高分子分散剤を用いる場合、アミン又はアンモニウム塩は、側鎖、又は樹脂末端に存在するものが好ましい。

アミン又はアンモニウム塩を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の(共) 重合体の(部分) アミン塩、(部分) アンモニウム塩や(部分) アルキルアミン塩類；ポリウレタン類；不飽和ポリアミド類；ポリエチレンイミン誘導体；ポリアリルアミン誘導体等が挙げられる。

[0084] 本発明において、分散剤として用いられる市販品としては、例えば、EFKA-4046、EFKA-4047、EFKAポリマー10、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー4300、EF

KAポリマー4310、EFKAポリマー4320、EFKAポリマー4330（以上、BASFジャパン（株）製）、Disperbyk111、Disperbyk161、Disperbyk165、Disperbyk167、Disperbyk182、Disperbyk2000、Disperbyk2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）、SOLSPERSE24000、SOLSPERSE27000、SOLSPERSE28000（以上、ルーブリゾール社製）、アジスパー（登録商標）PB821、PB822（味の素ファインテクノ（株）製）等が挙げられる。

[0085] また、前記一般式（I）で表される色材を分散させるのに用いる分散剤としては、中でも、3級アミンを有する繰り返し単位を含む重合体からなる高分子分散剤、又は、ウレタン系分散剤であることが、分散性が良好で優れた輝度を実現でき、また、着色層形成時に異物を析出せず、溶剤への再溶解性に優れ、且つ、耐熱性に優れた着色層を形成可能な点から好ましい。以下、前記一般式（I）で表される色材の分散剤として好ましい上記2種類の分散剤について詳細に説明する。

[0086] （3級アミンを有する繰り返し単位を含む重合体）

3級アミンを有する繰り返し単位は、前記一般式（I）で表される色材と親和性を有する部位である。特に、当該繰り返し単位が有する3級アミンと前記色材が有する $-SO_3^-$ 基又は $-SO_3H$ 基とは、酸塩基相互作用を生じて安定化する。3級アミンを有する繰り返し単位を含む重合体からなる高分子分散剤は、通常、溶剤と親和性を有する部位となる繰り返し単位を含む。

3級アミンを有する繰り返し単位を含む重合体としては、（a）3級アミンを有する繰り返し単位からなるブロック部と、溶剤親和性を有するブロック部とを有するブロック共重合体や、（b）3級アミンを有する繰り返し単位と、溶剤親和性を有するポリマー鎖を有する繰り返し単位とを含むグラフト共重合体が好適に用いられる。グラフト共重合体において、3級アミンを有する繰り返し単位は、枝部に相当するポリマー鎖中に含まれていても良く

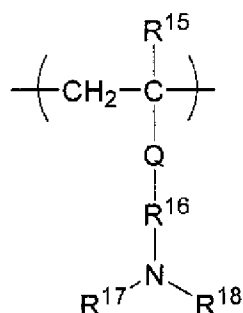
、3級アミンを有する繰り返し単位を含むポリマー鎖を有する繰り返し単位と溶剤親和性を有するポリマー鎖を有する繰り返し単位とを含むグラフト共重合体であっても良い。

[0087] 3級アミンを有する繰り返し単位は、3級アミンを有していれば良く、該3級アミンは、ブロックポリマーの側鎖に含まれていても、主鎖を構成するものであっても良い。

中でも、側鎖に3級アミンを有する繰り返し単位であることが好ましく、中でも、主鎖骨格が熱分解し難く、耐熱性が高い点から、下記一般式 (I I I) で表される構造であることが、より好ましい。

[0088] [化8]

一般式 (I I I)



(一般式 (I I I) 中、 R^{15} は、水素原子又はメチル基、 Q は、直接結合又は2価の連結基、 R^{16} は、炭素数1～8のアルキレン基、 $-\text{CH}(\text{R}^{20})-\text{CH}(\text{R}^{21})-\text{O}]_x-\text{CH}(\text{R}^{20})-\text{CH}(\text{R}^{21})-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-(\text{CH}_2)_y-$ で示される2価の有機基、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい鎖状又は環状の炭化水素基を表すか、 R^{17} 及び R^{18} が互いに結合して環状構造を形成する。 R^{20} 及び R^{21} 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、 y は1～5の整数、 z は1～18の整数を示す。)

[0089] 上記一般式 (I I I) の2価の連結基 Q としては、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、炭素数1～10のエーテル基 ($-\text{R}'-\text{OR}''-$: R' 及び R'' は、各々独立にアルキレン基) 及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。中でも、得られたポ

リマーの耐熱性やPGMEAに対する溶解性、また比較的安価な材料である点から、Qは、 $-\text{COO}-$ 基であることが好ましい。

[0090] 上記一般式 (I I I) の2価の有機基 R^{16} は、炭素数1～8のアルキレン基、 $-\text{CH}(\text{R}^{20})-\text{CH}(\text{R}^{21})-\text{O}-$ $\text{CH}(\text{R}^{20})-\text{CH}(\text{R}^{21})-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-$ $(\text{CH}_2)_y-$ である。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^{20} 及び R^{21} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

上記 R^{16} としては、分散性の点から、炭素数1～8のアルキレン基が好ましく、中でも、 R^{16} がメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることが更に好ましく、メチレン基及びエチレン基がより好ましい。

[0091] 上記一般式 (I I I) の R^{17} 、 R^{18} が互いに結合して形成する環状構造としては、例えば5～7員環の含窒素複素環単環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。

[0092] 上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位としては、(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルアミン、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルアミン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルジエチルアミン、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルアミン等から誘導される繰り返し単位が挙げられるが、これらに限定されない。

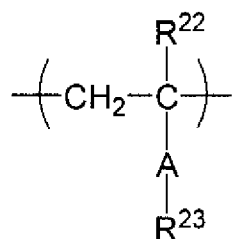
[0093] (a) ブロック共重合体

前記3級アミンを有する繰り返し単位からなるブロック部と溶剤親和性を有するブロック部とを有するブロック共重合体における、溶剤親和性を有するブロック部としては、溶剤親和性を良好にし、分散性を向上する点から、非塩基性モノマーから誘導される繰り返し単位の中から、溶剤親和性を有するように溶剤に応じて適宜選択して用いられることが好ましい。ここで非塩基性モノマーとは、25℃の水に0.1Nの濃度（飽和濃度が0.1N未満

の時は、飽和濃度)で溶解した時、7.1より低いpHを有する溶液を与える重合性モノマーをいう。溶剤親和性を有するブロック部としては、例えば、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの重合体、ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の重合体等が挙げられる。中でも、下記一般式(IV)で表される、繰り返し単位を有する重合体であることが、前記一般式(I)で表される色材の分散性及び分散安定性を向上させながら、耐熱性も向上する点から好ましい。

[0094] [化9]

一般式(IV)



(一般式(IV)中、 R^{22} は、水素原子又はメチル基、Aは、直接結合又は2価の連結基、 R^{23} は、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、アラルキル基、アリール基、 $\text{---}[\text{CH}(\text{R}^{24})\text{---CH}(\text{R}^{25})\text{---O}]_x\text{---R}^{26}$ 又は $\text{---}[(\text{CH}_2)_y\text{---O}]_z\text{---R}^{26}$ で示される1価の基である。 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{26} 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、アラルキル基、アリール基、 ---CHO 、 $\text{---CH}_2\text{CHO}$ 、又は $\text{---CH}_2\text{COOR}^{27}$ で示される1価の基であり、 R^{27} 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。 x は1~18の整数、 y は1~5の整数、 z は1~18の整数を示す。 m は3~200の整数、 n は10~200の整数を示す。)

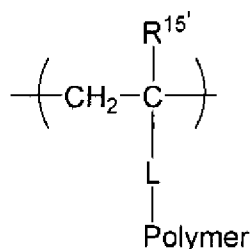
[0095] このような3級アミンを有する繰り返し単位からなるブロック部と溶剤親和性を有するブロック部とを有するブロック共重合体の具体例としては、例えば、特許第4911253号公報に記載のブロック共重合体を好適なものとして挙げるができる。

[0096] (b) グラフト共重合体

前記3級アミンを有する繰り返し単位と溶剤親和性を有するポリマー鎖を有する繰り返し単位とを含むグラフト共重合体において、溶剤親和性を有するポリマー鎖を有する繰り返し単位としては、例えば下記一般式(V)で表される構成単位が挙げられる。

[0097] [化10]

一般式(V)



(一般式(V)中、 $\text{R}^{15'}$ は、水素原子又はメチル基、 L は、直接結合又は2価の連結基、 Polymer は、ポリマー鎖を表す。)

[0098] 前記一般式(V)において、 L は、直接結合又は2価の連結基である。 L における2価の連結基としては、エチレン性不飽和二重結合とポリマー鎖を連結可能であれば、特に制限はない。 L における2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{NHCOO}-$ 基、エーテル基($-\text{O}-$ 基)、チオエーテル基($-\text{S}-$ 基)、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。なお、本発明において、2価の連結基の結合の向きは任意である。すなわち、2価の連結基に $-\text{CONH}-$ が含まれる場合、 $-\text{CO}$ が主鎖の炭素原子側で $-\text{NH}$ が側鎖のポリマー鎖側であっても良いし、反対に、 $-\text{NH}$ が主鎖の炭素原子側で $-\text{CO}$ が側鎖のポリマー鎖側であっても良い。

[0099] ポリマー鎖は、溶剤への溶解性を有するように、適宜選択されれば良い。

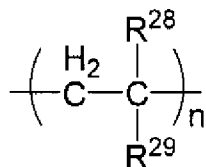
目安としては、溶剤親和性を良好にして分散性を向上する点から、用いられる溶剤に対して、グラフト共重合体の23℃における溶解度が50(g/100g溶剤)以上になるように、ポリマー鎖を選択することが好ましい。

前記ポリマー鎖は、中でも、下記一般式(VI)及び一般式(VII)で

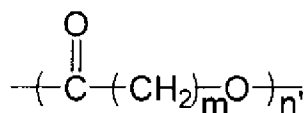
表される構成単位を少なくとも１種有するものであることが、溶剤への溶解性の点から好ましい。

[0100] [化11]

一般式 (V I)



一般式 (V I I)



(一般式 (V I) 及び、一般式 (V I I) 中、 R^{28} は水素原子又はメチル基であり、 R^{29} は炭素数１～１８のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、シアノ基、 $-\text{CH}(\text{R}^{30})-\text{CH}(\text{R}^{31})-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、 $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{33}$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{34}$ で示される１価の基である。 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。

R^{32} は、水素原子、あるいは炭素数１～１８のアルキル基、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 $-\text{CH}_2\text{COOR}^{35}$ で示される１価の基であり、 R^{33} は、炭素数１～１８のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、シアノ基、 $-\text{CH}(\text{R}^{30})-\text{CH}(\text{R}^{31})-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{R}^{32}$ 、又は $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\text{R}^{32}$ で示される１価の基である。 R^{34} は、炭素数１～１８のアルキル基であり、 R^{35} は水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を示す。

m は１～５の整数、 n 及び n' は５～２００の整数を示す。 x は１～１８の整数、 y は１～５の整数、 z は１～１８の整数を示す。)

[0101] このような３級アミンを有する繰り返し単位と溶剤親和性を有するポリマー鎖を有する繰り返し単位とを含むグラフト共重合体の具体例としては、例えば、特許第４９１１２５６号公報に記載のグラフト共重合体を好適なものとして挙げるができる。

[0102] (ウレタン系分散剤)

前記一般式（Ⅰ）で表される色材の分散性に優れる分散剤として好適に用いられるウレタン系分散剤は、1分子内に1個以上のウレタン結合（ —NH—COO— ）を有する化合物からなる分散剤である。

ウレタン系分散剤は、少量の分散剤で良好な分散が可能な点から好ましい。分散剤を少量とすることにより、相対的に硬化成分等の配合量を増やすことができ、その結果、耐熱性に優れた着色層を形成することができる。

また、ウレタン系分散剤は、特に、前記一般式（Ⅰ）で表される色材の分散性に優れている点においても好ましい。

[0103] 本発明においてウレタン系分散剤としては、中でも、1分子中にイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート類と、片末端又は両末端に水酸基を有するポリエステル類との反応生成物であることが好ましい。

[0104] ポリイソシアネート類としては、ジイソシアネート類及びトリイソシアネート類から選択される1種以上のイソシアネート化合物を有することが好ましく、ジイソシアネート類及びトリイソシアネート類の少なくとも1種が重合した主鎖骨格を有する重合体であってもよい。

[0105] ジイソシアネート類及びトリイソシアネート類の少なくとも1種が重合した主鎖構造としては、上記ポリイソシアネート類の分子間でイソシアネート基同士が結合して重合した分子構造が挙げられる。また、主鎖骨格の連鎖構造内には、置換基を有していても良い芳香環や複素環等の環構造が含まれていても良い。

[0106] ウレタン系分散剤に用いられるジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネートや、イソホロンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネートでもよいが、耐熱性の点から芳香族ジイソシアネート類が好ましく、例えば、ベンゼン-1, 3-ジイソシアネート、ベンゼン-1, 4-ジイソシアネート等のベンゼンジイソシアネート類；トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 5-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、トルエン-3, 5-ジイソシアネート等のトルエンジイソシアネート類；1, 2-キシレン-3, 5-ジイソシアネート、1, 2-

ーキシレンー3, 6-ジイソシアネート、1, 2-キシレンー4, 6-ジイソシアネート、1, 3-キシレンー2, 4-ジイソシアネート、1, 3-キシレンー2, 5-ジイソシアネート、1, 3-キシレンー2, 6-ジイソシアネート、1, 3-キシレンー4, 6-ジイソシアネート、1, 4-キシレンー2, 5-ジイソシアネート、1, 4-キシレンー2, 6-ジイソシアネート等のキシレンジイソシアネート類等の芳香族ジイソシアネート類を挙げられる。

また前記トリイソシアネート類としては、例えば、ベンゼンー1, 2, 4-トリイソシアネート、ベンゼンー1, 2, 5-トリイソシアネート、ベンゼンー1, 3, 5-トリイソシアネート等のベンゼントリイソシアネート類；トルエンー2, 3, 5-トリイソシアネート、トルエンー2, 3, 6-トリイソシアネート、トルエンー2, 4, 5-トリイソシアネート、トルエンー2, 4, 6-トリイソシアネート、トルエンー3, 4, 6-トリイソシアネート、トルエンー3, 5, 6-トリイソシアネート等のトルエントリイソシアネート類、1, 2-キシレンー3, 4, 6-トリイソシアネート、1, 2-キシレンー3, 5, 6-トリイソシアネート、1, 3-キシレンー2, 4, 5-トリイソシアネート、1, 3-キシレンー2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3-キシレンー3, 4, 5-トリイソシアネート、1, 4-キシレンー2, 3, 5-トリイソシアネート、1, 4-キシレンー2, 3, 6-トリイソシアネート等のキシレントリイソシアネート類等の芳香族トリイソシアネート類を挙げられる。中でも高い耐熱性の点から、トルエンジイソシアネート類が好ましい。これらのジイソシアネート類およびトリイソシアネート類は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。中でも、トルエンジイソシアネート類が単独で重合した主鎖構造を有することが高い耐熱性の点から好ましい。

[0107] 片末端又は両末端に水酸基を有するポリエステル類としては、中でも、分散性の点から、 $-(O-R^iCO)_n-$ (R^i は、炭素数1~20のアルキレン基、 n は2以上の整数)で表されるポリエステル鎖を含む化合物であるこ

とが好ましい。ポリエステル鎖の具体例としては、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン等のポリラクトン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の重縮合系ポリエステル類が挙げられる。中でも耐熱性の点から、ポリラクトン類、中でも、ポリカプロラクトンを含むことが好ましい。

[0108] また、ウレタン系分散剤は、分散性の点から、酸性官能基を有しないことが好ましい。酸性官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホ基、リン酸基等が挙げられるが、代表的にはカルボキシル基である。

[0109] 更に、ウレタン系分散剤は、耐熱性の点から、加熱により切断され易いポリエーテル鎖を含まないことが好ましい。ここでポリエーテル鎖とは、 $-(O-R^i)_n-$ (R^i は、炭素数1～10のアルキレン基、 n は2以上の整数)で表される構造をいう。具体的には、 $-(O-CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ が挙げられる。

[0110] 更に、ウレタン系分散剤の分子量は、耐熱性、電気信頼性、分散性の点から、ポリスチレン換算の重量平均分子量で500～30000の範囲が好ましい。

[0111] 前記分散剤は、1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ使用しても良い。また、色材ごとに異なる分散剤を用いて各々色材分散液を調製する場合は、各々異なる分散剤を使用しても良い。

[0112] <任意添加成分>

本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加剤を含むものであってもよい。

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、密着促進剤等が挙げられる。

[0113] <カラーフィルタ用着色樹脂組成物における各成分の配合割合>

一般式（１）で表される色材、青色色材及び必要に応じて配合される他の色材を合計した着色剤の含有量は、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の固形分全量に対して、５～６５重量％が好ましく、８～５５重量％の割合で配合することがより好ましい。上記下限値以上であれば、カラーフィルタ用着色樹脂組成物を所定の膜厚（通常は１．０～５．０μm）に塗布した際の着色層の色濃度に優れる。また、上記上限値以下であれば、分散性及び分散安定性に優れると共に、硬度や、基板との密着性に優れた着色層を得ることができる。

尚、本発明において固形分とは、上述した溶剤以外のもの全てであり、溶剤中に溶解している多官能モノマー等も含まれる。

[0114] バインダー成分は、これらの合計量が、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の固形分全量に対して２４～９４重量％が好ましく、４０～８７重量％の割合で配合するのがより好ましい。上記下限値以上であれば、硬度や、基板との密着性に優れた着色層を得ることができる。また上記上限値以下であれば、現像性に優れ、熱収縮による微小なシワの発生も抑制される。

[0115] 溶剤の含有量は、着色層を精度良く形成することができる範囲で適宜設定すればよいが、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の全量に対して、６５～９５重量％の範囲内であることが好ましく、中でも７５～８８重量％の範囲内であることが好ましい。上記溶剤の含有量が、上記範囲内であることにより、塗布性に優れたものとすることができる。

[0116] 分散剤の含有量は、着色剤を均一に分散することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の固形分１００重量部に対して１～５０重量部用いることができる。更に、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の固形分１００重量部に対して２～３０重量部の割合で配合するのが好ましく、特に２～１５重量部の割合で配合するのが好ましい。上記下限値以上であれば、着色剤の分散性及び分散安定性に優れ、保存安定性に優れている。また、上記上限値以下であれば、現像性が良好なものとなる。

[0117] ＜カラーフィルタ用着色樹脂組成物の製造方法＞

本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物の製造方法は、前述した着色剤と、バインダー成分と、所望により用いられる各種添加成分とを、溶剤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。

[0118] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物の調製方法としては、例えば（i）溶剤中に、着色剤に用いられる各種色材を各々別に、分散剤とともに分散させるか又は分散剤を用いずに溶解させることによって、各々色材分散液又は色材溶液を調製し、一方で、別の溶剤中にバインダー成分を添加した、バインダー樹脂組成物を調製し、前記色材分散液及び／又は色材溶液と、前記バインダー樹脂組成物と、所望により用いられる各種添加成分とを混合する方法、（i i）溶剤中に、着色剤に用いられる各種色材を同時に、分散剤とともに共分散させるか又は分散剤を用いずに同時に溶解させることによって、色材分散液又は色材溶液を調製し、一方で、別の溶剤中にバインダー成分を添加した、バインダー樹脂組成物を調製し、前記色材分散液又は色材溶液と、前記バインダー樹脂組成物と、所望により用いられる各種添加成分とを混合する方法、（i i i）溶剤中に、着色剤と、バインダー成分と、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（i v）溶剤中に、バインダー成分と、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、これに着色剤を加えて混合する方法などを挙げることができる。

これらの方法の中でも、着色剤を溶剤中に分散させる場合は、前記（i）又は（i i）の方法が、着色剤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。

[0119] 本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物の製造において、分散処理を行うための分散機としては、特に限定されないが、例えば、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、ペイントシェーカー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニユラー型ビーズ

ミル等のビーズミル等が挙げられる。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 mmが好ましく、より好ましくは0.05～1 mmである。具体的には、ビーズ径が比較的大きめな1～2 mm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0.03～0.1 mmジルコニアビーズで本分散することが挙げられる。また、分散性の観点から、分散後、5.0～0.2 μ m程度のメンブランフィルタで濾過することが好ましい。

[0120] 2. 色材分散液

本発明に係る色材分散液は、前記一般式(1)で表される色材が、アミン価を有する分散剤により、溶剤に分散されてなることを特徴とする。

本発明に係る色材分散液に用いられる、前記一般式(1)で表される色材、及びアミン価を有する分散剤としては、上述した本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に用いられるものと同様のものを用いることができる。

[0121] 本発明の色材分散液においては、前記一般式(1)で表される色材を中心に、分散剤の色材親和性部位が該色材を取り囲み、その外側に、分散剤の溶剤親和性部位が配置された状態、すなわち色材と分散剤のミセルを形成していると推定される。このようにして、本発明の色材分散液においては、色材を、微細化された状態で分散剤に取り囲まれた微粒子として、溶剤中に均一に分散させることができる。この場合には、前記色材を溶解させるための極性溶剤を用いなくても良いので、優れた安定性を有するようになる。また、形成された塗膜においても、微細化された色材が分散剤に取り囲まれた微粒子として存在するため、溶剤再溶解性を有する点から好ましい。

[0122] 本発明に用いられる色材と分散剤のミセルの平均分散粒径としては、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、特に限定されないが、コントラストを低下させない点から、10～100 nmの範囲内であることが好ましく、10～80 nmの範囲内であることがより好ましい。色材と分散剤のミセルの平均分散粒径が上記範囲であることにより、本発明の色材分散液を用いて製造された液晶表示装置、有機発光表示

装置を高品質なものとすることができる。

色材分散液中の色材と分散剤のミセルの平均分散粒径は、少なくとも溶剤を含有する分散媒体中に分散している色材と分散剤のミセル粒子の分散粒径であって、レーザー光散乱粒度分布計により測定されるものである。レーザー光散乱粒度分布計による粒径の測定としては、色材分散液に用いられている溶剤で、色材分散液をレーザー光散乱粒度分布計で測定可能な濃度に適宜希釈（例えば、1000倍など）し、レーザー光散乱粒度分布計（例えば、日機装社製ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150）を用いて動的光散乱法により23℃にて測定することができる。ここでの平均分散粒径は、体積平均径である。

[0123] 本発明に係る色材分散液に用いられる溶剤としては、前記一般式（1）で表される色材を分散することができる溶剤であれば特に限定されないが、例えば、23℃における前記一般式（1）で表される色材の溶解度が0.2（g／100g溶剤）以下の溶剤を用いることができ、溶解度が0.1（g／100g溶剤）以下の溶剤を好ましく用いることができる。

溶剤の23℃における前記一般式（1）で表される色材の溶解度の判定方法は、本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物において説明した通りであるのでここでは省略する。

また、前記溶剤の具体例としては、上述した本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に用いられる23℃における前記一般式（1）で表される色材の溶解度が0.2（g／100g溶剤）以下の溶剤と同様のものが挙げられる。

[0124] 本発明の色材分散液は、溶剤を含む色材分散液の全量に対する当該溶剤の含有量が、通常50～95重量％であり、好ましくは60～85重量％である。溶剤が少なすぎると、粘度が上昇し、分散性が低下しやすい。また、溶剤が多すぎると、色材濃度が低下し、樹脂組成物を調製後目標とする色度座標に達成することが困難な場合がある。

前記溶剤は、1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いて

も良い。

[0125] また、本発明の色材分散液には、本発明の効果が損なわれない限り、更に必要に応じて、前記一般式（Ⅰ）で表される色材以外の色材や分散補助樹脂、その他の成分を配合してもよい。

前記一般式（Ⅰ）で表される色材以外の色材としては、特に限定されないが、例えば、上述した本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に用いられる青色色材及びその他の色材が挙げられる。

分散補助樹脂としては、例えば上述した本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物で例示されるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂の立体障害によって色材粒子同士が接触しにくくなり、分散安定化す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。

また、その他の成分としては、例えば、濡れ性向上のための界面活性剤、密着性向上のためのシランカップリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、酸化防止剤、凝集防止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

[0126] 本発明の色材分散液の製造方法は、例えば、（ⅰ）前記分散剤を溶剤に混合、攪拌し、分散剤溶液を調製した後、当該分散剤溶液に、前記一般式（Ⅰ）で表される色材と必要に応じてその他の成分を混合し、公知の攪拌機または分散機を用いて分散させる方法が挙げられる。

また、（ⅰⅰ）前記一般式（Ⅰ）で表される色材を実質的に溶解しない溶剤又は難溶性の溶剤に前記分散剤を混合、攪拌し、分散剤溶液を調製し、一方で、前記一般式（Ⅰ）で表される色材を良溶剤に溶解させた色材溶液を調製し、前記分散剤溶液と前記色材溶液とを混合し、公知の攪拌機又は分散機を用いて攪拌させ、必要に応じて加熱処理し、反応終了後、前記色材の良溶剤を分離して色材分散液を調製してもよい。

また、本発明の色材分散液は、（ⅰⅰⅰ）前記一般式（Ⅰ）で表される色材と分散剤、及び前記溶剤と前記色材の良溶剤を少量混合し、公知の攪拌機又は分散機で分散処理し、反応終了後、前記色材の良溶剤を分離して色材分散液を調製してもよい。

なお、本発明の色材分散液の製造に際に用いられる分散処理を行うための分散機としては、上述した本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物の調製に用いられるものと同様のものが挙げられる。

[0127] また、前記一般式（１）で表される色材の $-SO_3^-$ 基を、色材分散液調製時に $-SO_3H$ 基に変換する調製方法もある。その調製方法は特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。

例えば、前記一般式（１）で表される色材をメタノール、エタノール等の色材の良溶媒に溶かし、例えば濃塩酸等の前記酸処理法に用いる酸を加える。当該溶液に、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）等、 $23^{\circ}C$ における色材の溶解度が $0.2 (g/100g \text{ 溶媒})$ 以下の溶媒と、前記分散剤とを加えて加熱した後、減圧蒸留等によりメタノール等の色材の良溶媒を除去し、更に、析出物を濾別し、ろ液を得ることにより、本発明に係る色材分散液を調製することができる。

[0128] 本発明に係る色材分散液は、色材分散性に優れた上述の本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を調製するための予備調製物として用いることができる。すなわち、色材分散液とは、上述のカラーフィルタ用着色樹脂組成物を調製する前段階において、予備調製される（組成物中の着色剤成分重量）／（組成物中の着色剤成分以外の固形分重量）比の高い色材分散液である。具体的には、（組成物中の着色剤成分重量）／（組成物中の着色剤成分以外の固形分重量）比は通常 1.0 以上である。色材分散液と少なくともバインダー成分を混合することにより、分散性に優れた着色樹脂組成物を調製することができる。

[0129] ３．カラーフィルタ

本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、前記着色層の少なくとも１つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層であることを特徴とする。

本発明に係るカラーフィルタは、前記本発明に係るカラーフィルタ用着色

樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層を有するため、輝度及び耐光性に優れる。

[0130] このような本発明に係る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。

[0131] <着色層>

本発明のカラーフィルタに用いられる着色層は、少なくとも1つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用着色樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層である。

着色層は、通常、後述する透明基板上の遮光部の開口部に形成され、通常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、着色樹脂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。

[0132] 当該着色層は、例えば、カラーフィルタ用着色樹脂組成物が感光性樹脂組成物の場合、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着色樹脂組成物を、スプレーコート法、ディップコート法、バーコート法、コールコート法、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モノマー等を光重合反応させて、着色樹脂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。

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、使用する着色樹脂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。

[0133] 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、水や水溶性溶剤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。

現像処理後は、通常、現像液の洗浄、着色樹脂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。

[0134] <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ー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。

当該遮光部が黒色着色剤をバインダー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、遮光部用着色樹脂組

成物を用いたフォトリソグラフィー法、印刷法、インクジェット法等を挙げることができる。

[0135] 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、バインダー樹脂としては、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。

[0136] 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ー法を用いる場合、バインダー樹脂としては、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着色樹脂組成物には、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。

[0137] 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、フォトリソグラフィー法、マスクを用いた蒸着法、印刷法等を挙げることができる。

[0138] 遮光部の膜厚としては、金属薄膜の場合は0.2～0.4 μm 程度で設定され、黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散又は溶解させたものである場合は0.5～2 μm 程度で設定される。

[0139] <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、フレキシブルガラス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。

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。

[0140] 4. 液晶表示装置

本発明の液晶表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする。

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。

[0141] 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、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。

[0142] 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、接着剤で封止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。

[0143] 5. 有機発光表示装置

本発明に係る有機発光表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、有機発光体とを有することを特徴とする。

このような本発明の有機発光表示装置について、図を参照しながら説明する。図3は、本発明の有機発光表示装置の一例を示す概略図である。図3に例示するように本発明の有機発光表示装置100は、カラーフィルタ10と、有機発光体80とを有している。カラーフィルタ10と、有機発光体80との間に、有機保護層50や無機酸化膜60を有していても良い。

[0144] 有機発光体80の積層方法としては、例えば、カラーフィルタ上面へ透明陽極71、正孔注入層72、正孔輸送層73、発光層74、電子注入層75、および陰極76を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体80を無機酸化膜60上に貼り合わせる方法などが挙げられる。有機発光

体 80 における、透明陽極 71、正孔注入層 72、正孔輸送層 73、発光層 74、電子注入層 75、および陰極 76、その他の構成は、公知のものを適宜用いることができる。このようにして作製された有機発光表示装置 100 は、例えば、パッシブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにも適用可能である。

なお、本発明の有機発光表示装置は、この図 3 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有機発光表示装置として公知の構成とすることができる。

実施例

[0145] 以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。

[0146] (合成例 1：色材 A の合成)

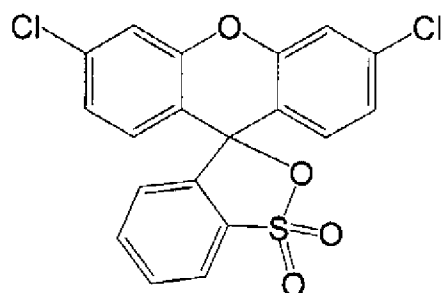
以下の手順により、下記構造式で表される色材 A を合成した。

500 ml の 4 つ口フラスコに、下記式 (A) のスルホフルオラン化合物 40.2 重量部、メタノール 312 重量部、N-メチルー 2,6-キシリジン 6.8 重量部及び N-メチルーオートルイジン 6.0 重量部を仕込み、30 時間還流させた。この反応液を 60℃ でろ過して不溶解分を除いた後、反応液が約 70 ml になるまで減圧下で溶媒を除き、6%塩酸 200 重量部に注いだ。次いで、水 600 重量部を加えて室温で 30 分間攪拌した後、ウェットケーキをろ取した。このウェットケーキを 100 重量部の水に懸濁させて 60℃ で 2 時間攪拌した後、再びろ取して 60℃ の湯で水洗後、乾燥させることにより、色材 A 27.4 重量部を得た。

[0147]

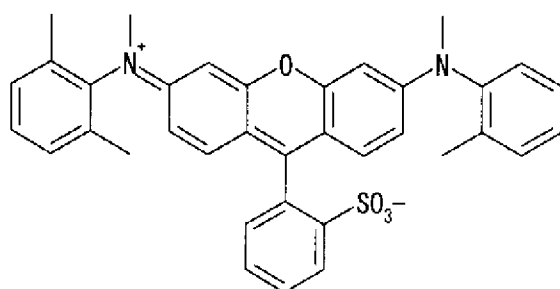
[化12]

式 (A)



[0148] [化13]

色材A



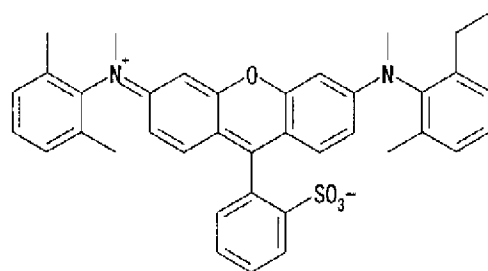
[0149] (合成例2：色材Bの合成)

以下の手順により、下記構造式で表される色材Bを合成した。

合成例1において、N-メチルーオートルイジン6.0重量部をN-メチルー2-メチルー6-エチルアニリン7.5重量部に変えた以外は同様にして、色材B24.7重量部を得た。

[0150] [化14]

色材B



[0151] <評価：溶媒への不溶性>

上記合成した色材A、Bについて、以下の手順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（以下PGMEA、ダイセル化学製）への不溶性の評価を行った。

まず、20 mL サンプル管瓶に、色材A又は色材Bを0.1 g投入し、次いでPGMEA 10 mLをホールピペットを用いて投入し、密栓した後に超音波で3分間処理した。得られた液は23℃のウォーターバスで60分間静置保管した。この上澄み液5 mLを孔径5 μ mのPTFE製メンブレンフィルターでろ過し、さらに孔径0.25 μ mのPTFE製メンブレンフィルターでろ過しPGMEA不溶物を除いた。得られたろ液の吸光スペクトルを紫外可視分光光度計（島津製作所社製 UV-2500PC）で1 cmセルを用いて測定した。各色材A、Bの極大吸収波長における吸光度（abs）を求めた。このとき、吸光度が2未満であれば当該溶剤は、色材を実質的に溶解しない溶剤であると評価でき、色材の溶解度が0.2（g/100 g溶媒）以下の有機溶媒の溶剤であると評価できる。色材A、Bの測定波長とその吸光度（abs）を下記に表1に示す。なお、本測定方法による吸光度の測定限界は、0.005であった。

[0152] [表1]

色材名	重量 [g]	測定波長[nm]	abs
色材A	0.1003	552	2未満（0.005以下）
色材B	0.1002	547	2未満（0.005以下）

[0153] （合成例3：青色色材Cの合成）

まず、13 mol/lのHNO₃水溶液9.8 mLに1 mol/lのNa₂MoO₄水溶液16.4 mLを加えた攪拌した。この溶液にInorganic Synthesis vol27 p85に記載の方法で調製したK₈（ α 型SiW₁₁O₃₉）・13H₂O 16.4 gを少量ずつ添加した。室温で4時間攪拌後、飽和KCl水溶液で洗浄した。得られた固体を室温で乾燥し、12.2 gのK₄（SiMoW₁₁O₄₀）を得た。

[0154] 次に、C. 1. ベーシックブルー 7 (BB 7、東京化成株式会社製) 6.

46 g を精製水 390 ml に投入し、40℃で攪拌して溶解した。これとは別に、上記で調製した $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 12.2 g を精製水 50 ml に溶解した。BB 7 溶液に、 $K_4(SiMoW_{11}O_{40})$ 溶液を投入し、そのまま 40℃で 1 時間攪拌した。次いで、内温を 80℃に上げ、更に 1 時間攪拌しレーキ化を行った。冷却後濾過し、300 ml の精製水で 3 回洗浄した。得られた固体を 90℃で乾燥させることにより、黒青色固体で平均一次粒径が 50 nm の青色色材 C を 13.4 g 得た。

[0155] (製造例 1 : 青色顔料分散液 (A) の調製)

30 ml マヨネーズ瓶に市販のピグメントブルー 15 : 6 顔料 3.0 重量部、BYK-LPN 21116 (ビッケミー社製 不揮発分 40 重量%) を 4.5 重量部、PGMEA 22.5 重量部、径 2 mm のジルコニアビーズ 30 重量部を入れ、ペイントシェーカー (浅田鉄鋼製) にて 1 時間予備解砕した後、混合液を別の 30 ml マヨネーズ瓶に移し変え、径 0.1 mm のジルコニアビーズ 30 重量部を加えてペイントシェーカーにて 5 時間振とうし、製造例 1 の青色顔料分散液 (A) を得た。得られた青色顔料分散液 (A) 0.1 重量部を PGMEA 9.9 重量部で希釈し、マイクロトラック UPA 粒度分布計 (日機装社製) を用いて、粒度分布を測定した。評価は 50 % 平均粒子径で行い、体積換算 (MV) で 47 nm であった。

[0156] (製造例 2 : 青色色材分散液 (B) の調製)

製造例 1 において、PB 15 : 6 の代わりに、青色色材 C を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、製造例 2 の青色色材分散液 (B) を得た。得られた青色色材分散液 (B) についてそれぞれ 0.1 重量部を PGMEA 9.9 重量部で希釈し、マイクロトラック UPA 粒度分布計 (日機装社製) を用いて、粒度分布を測定した。評価は 50 % 平均粒子径で行い、体積換算 (MV) した結果は 114 nm であった。

[0157] (比較製造例 1 : 紫色顔料分散液 (C) の調製)

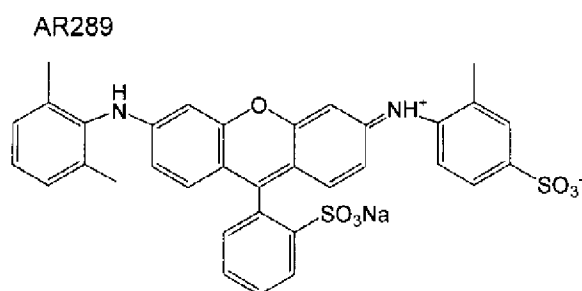
製造例 1 において、PB 15 : 6 の代わりに市販のピグメントバイオレッ

ト顔料（P V 2 3）を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、製造例 3 の紫色顔料分散液（C）を得た。得られた紫色顔料分散液（C）についてそれぞれ 0.1 重量部を P G M E A 9.9 重量部で希釈し、マイクロトラック U P A 粒度分布計（日機装社製）を用いて、粒度分布を測定した。評価は 50 % 平均粒子径で行い、体積換算（M V）した結果は 87 nm であった。

[0158]（比較製造例 2：赤色染料分散液（D）の調製）

フラスコに、下記化学式で表されるアシッドレッド 289（A R 2 8 9、東京化成社製）100 重量部に対し、メタノールを 1000 重量部加えてマグネチックスターラーにて溶解させた。溶解を確認後、濃塩酸 31 重量部を加え攪拌して、スルホン酸塩をスルホン酸基（ $-SO_3H$ ）に変換し、さらに P G M E A 1000 重量部を加えた。次いで分散剤 B Y K - L P N 6 9 1 9（商品名、ビックケミー社製、3 級アミンを有する繰り返し単位からなるブロック部を含むブロックポリマー、不揮発分 60 重量%、アミン価 120 mg KOH/g、重量平均分子量 8000）288 重量部を加えて攪拌した。その後、還流冷却管を接続し、ウォーターバスにて 80℃まで昇温させ、80℃到達後 4 時間反応させた。その後エバポレーターにより、ウォーターバス 45℃でメタノールを溜去し、P G M E A 1000 重量部を加えた後 16 時間室温で冷却放置した。次いで析出物をろ別し、100 重量部程度の P G M E A にてろ過物を洗浄し、得られたろ液を回収し、染料が均一に分散された赤色染料分散液（D）を得た。

[0159] [化15]



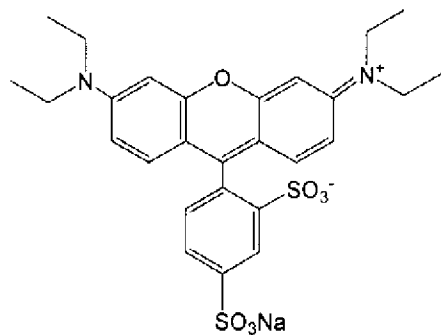
[0160]（比較製造例 3：赤色染料分散液（E）の調製）

比較製造例 2 において A R 2 8 9 の代わりに、下記化学式で表されるアシ

ッドレッド52（AR52、東京化成社製）を用い、濃塩酸の配合量を37重量部とし、BYK-LPN6919の配合量を336重量部とした以外は同様にして、染料が均一に分散された赤色染料分散液（E）を得た。

[0161] [化16]

AR52



[0162] （実施例1：色材分散液（F）の調製）

比較製造例2においてAR289の代わりに色材Aを用い、濃塩酸の配合量を19重量部とし、BYK-LPN6919の配合量を331重量部とした以外は同様にして、色材Aが均一に分散された色材分散液（F）を得た。

[0163] （実施例2：色材分散液（G）の調製）

比較製造例2においてAR289の代わりに色材Bを用い、濃塩酸の配合量を18重量部とし、BYK-LPN6919の配合量を316重量部とした以外は同様にして、色材Bが均一に分散された色材分散液（G）を得た。

[0164] （実施例3：色材分散液（H）の調製）

フラスコに色材A100重量部に対し、メタノールを1000重量部加えてマグネチックスターラーにて溶解させた。溶解を確認後、PGMEA1000重量部を加えた。次いで分散剤Disperbyk-161（商品名、ビックケミー社製、ポリウレタン系分散剤、不揮発分30重量%、アミン価11mgKOH/g）333重量部を加えて攪拌した。その後、還流冷却管を接続し、ウォーターバスにて80℃まで昇温させ、80℃到達後4時間反応させた。その後エバポレーターにより、ウォーターバス45℃でメタノールを溜去し、PGMEA1000重量部を加えた後16時間室温で冷却放

置した。次いで析出物をろ別し、100重量部程度のPGMEAにてろ過物を洗浄し、得られたろ液を回収し、色材Aが均一に分散された色材分散液（H）を得た。

[0165]（実施例4：色材分散液（I）の調製）

実施例3において色材Aの代わりに色材Bを用い、Disperbyk-161の配合量を317重量部とした以外は同様にして、色材Bが均一に分散された色材分散液（I）を得た。

[0166]＜色材分散液の評価：色材分散性＞

実施例1～4で得られた色材分散液（F）～（I）中に含まれる粒子の平均分散粒径の測定を行った。当該粒径は、色材A又は色材Bと分散剤のミセルの平均分散粒径と推定される。平均分散粒径の測定としては、PGMEAで1000倍に希釈し、レーザー光散乱粒度分布計（日機装社製ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150）を用いて動的光散乱法により23℃にて測定した。その結果、色材分散液（F）：41nm、色材分散液（G）：43nm、色材分散液（H）：44nm、色材分散液（I）：49nmとなった。ここでの平均分散粒径は、体積平均径（MV）である。

[0167]（製造例3：感光性バインダー成分（CR-1）の調製）

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：70mg KOH／g、有効成分含量40重量%）68.0重量部、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（日本化薬社製、「KAYARAD DPHA」）40.8重量部、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（BASFジャパン社製、「IRGACURE 907」）9.0重量部、ジエチルチオキサントン（日本化薬社製、「DET-X-S」）3.0重量部及び溶媒としてPGMEA 79.2重量部を添加した後、均一になるまで混合し、感光性バインダー成分（CR-1）を得た。

[0168]（参考例1：着色樹脂組成物の調製）

合成例 1 で得られた色材 A 1. 00 重量部を乳酸エチル 10. 0 重量部に溶解して色材溶液を調製し、一方で、製造例 3 で得られた感光性バインダー成分 (C R - 1) 27. 4 重量部、シランカップリング剤 K B M - 5 0 3 (信越シリコン製) 0. 2 重量部、界面活性剤メガファック R 0 8 M H (D I C 製) 0. 0 2 重量部、P G M E A 6 1. 1 重量部を混合し、これにさらに前記色材溶液を混合することにより、参考例 1 の着色樹脂組成物を得た。

[0169] (参考例 2、参考比較例 1 ~ 2 : 着色樹脂組成物の調製)

参考例 1 において色材 A の代わりにそれぞれ、色材 B、A R 2 8 9、A R 5 2 を用いた以外は同様にして、参考例 2、参考比較例 1、参考比較例 2 の着色樹脂組成物を得た。

[0170] <キサンテン骨格を有する色材単色での耐光性試験>

参考例 1 ~ 2 及び参考比較例 1 ~ 2 の着色樹脂組成物をそれぞれ、厚み 0. 7 m m のガラス基板 (N H テクノグラス (株) 製、「N A 3 5」) 上に、スピncerコーターを用いて塗布した。その後、80℃のホットプレート上で3分間加熱乾燥を行った。フォトマスクを介さずに超高圧水銀灯を用いて60 m J / c m²の紫外線を照射した。その後、着色膜が形成されたガラス板を230℃のクリーンオーブンで30分間ポストバークすることによって硬化膜 (着色膜) を得た。それぞれ、ポストバーク後の膜厚 (T ; μ m) が1. 5 となるようにした。

大気下試料はキセノンランプ (アトラス社製 C i 4 0 0 0 ウェザメータ、内側フィルター : 石英、外側フィルター : ソーダライム & 赤外線吸収コーティング (C I R A)) を用い、420 n m の波長で、照度を1. 2 m W / m² として、70時間 (300 k J / m² 相当) した前後で Δ E a b 値を測定した。Δ E a b 値の絶対値が小さいほど耐光性に優れているといえる。

ポストバーク処理された着色膜の L、a、b を測定し、L₁、a₁、b₁ とした。耐光試験後の着色膜の L、a、b を再び測定し、L₃、a₃、b₃ とした。Δ E a b は下記式より算出される。

$$\Delta E a b = \{ (L_3 - L_1)^2 + (a_3 - a_1)^2 + (b_3 - b_1)^2 \}^{1/2}$$

[0171] [表2]

	キサンテン骨格 を有する色材	ΔE_{ab}
参考例 1	色材 A	13.0
参考例 2	色材 B	11.8
参考比較例 1	AR289	53.8
参考比較例 2	AR52	39.2

[0172] (実施例 5 : 着色樹脂組成物の調製)

合成例 1 で得られた色材 A 0.70 重量部を乳酸エチル 7.0 重量部に溶解して色材溶液を調製し、一方で、製造例 1 で得られた青色顔料分散液 (A) 32.9 重量部、製造例 3 で得られた感光性バインダー成分 (CR-1) 34.9 重量部、シランカップリング剤 KBM-503 (信越シリコン製) 0.4 重量部、界面活性剤メガファック R08MH (DIC 製) 0.04 重量部、PGMEA 24.1 重量部を混合し、これにさらに前記色材溶液を混合することにより、実施例 5 の着色樹脂組成物を得た。

[0173] (実施例 6 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 5 において、色材 A の代わりに色材 B 0.52 重量部を用い、乳酸エチルの配合量を 5.2 重量部とし、青色顔料分散液 (A) の配合量を 34.6 重量部とし、CR-1 の配合量を 34.6 重量部とし、PGMEA の配合量を 24.6 重量部とした以外は同様にして、実施例 6 の着色樹脂組成物を得た。

[0174] (実施例 7 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 1 で得られた色材分散液 (F) 15.6 重量部、製造例 1 で得られた青色顔料分散液 (A) 32.9 重量部、製造例 3 で得られた感光性バインダー成分 (CR-1) 31.4 重量部、シランカップリング剤 KBM-503 (信越シリコン製) 0.4 重量部、界面活性剤メガファック R08MH (DIC 製) 0.04 重量部、PGMEA 19.7 重量部を混合し、実施例 7 の着色樹脂組成物を得た。

[0175] (実施例 8 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに色材分散液 (G) 11.5 重量部を用い、青色顔料分散液 (A) の配合量を 34.6 重量部とし、CR-1 の配合量を 32.2 重量部とし、PGMEA の配合量を 21.2 重量部とした以外は同様にして、実施例 8 の着色樹脂組成物を得た。

[0176] (実施例 9 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに色材分散液 (H) 16.2 重量部を用い、青色顔料分散液 (A) の配合量を 32.9 重量部とし、CR-1 の配合量を 33.2 重量部とし、PGMEA の配合量を 17.3 重量部とした以外は同様にして、実施例 9 の着色樹脂組成物を得た。

[0177] (実施例 10 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに色材分散液 (I) 12.0 重量部を用い、青色顔料分散液 (A) の配合量を 34.6 重量部とし、CR-1 の配合量を 33.4 重量部とし、PGMEA の配合量を 19.5 重量部とした以外は同様にして、実施例 10 の着色樹脂組成物を得た。

[0178] (比較例 1 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに比較製造例 1 で得られた紫色顔料分散液 (C) 10.1 重量部を用い、青色顔料分散液 (A) の配合量を 29.7 重量部とし、CR-1 の配合量を 33.9 重量部とし、PGMEA の配合量を 25.9 重量部とした以外は同様にして、比較例 1 の着色樹脂組成物を得た。

[0179] (比較例 2 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに赤色染料分散液 (D) 11.0 重量部を用い、青色顔料分散液 (A) の配合量を 34.8 重量部とし、CR-1 の配合量を 32.5 重量部とし、PGMEA の配合量を 21.2 重量部とした以外は同様にして、比較例 2 の着色樹脂組成物を得た。

[0180] (比較例 3 : 着色樹脂組成物の調製)

実施例 7 において、色材分散液 (F) の代わりに赤色染料分散液 (E) 1

8. 2重量部を用い、青色顔料分散液（A）の配合量を31.7重量部とし、CR-1の配合量を31.0重量部とし、PGMEAの配合量を18.6重量部とした以外は同様にして、比較例3の着色樹脂組成物を得た。

[0181] [表3]

	色材分散液	色材
実施例5	—	色材A
実施例6	—	色材B
実施例7	色材分散液（F）	色材A
実施例8	色材分散液（G）	色材B
実施例9	色材分散液（H）	色材A
実施例10	色材分散液（I）	色材B
比較例1	紫色顔料分散液（C）	PV23
比較例2	赤色染料分散液（D）	AR289
比較例3	赤色染料分散液（E）	AR52

実施例5～10及び比較例1～3において、青色色材はPB15：6を使用した。

[0182] 次に実施例5～10及び比較例1～3の着色樹脂組成物について、以下の光学特性評価及び耐光性試験を行った。評価結果を表4に示す。

[0183] <光学特性評価試験1>

光学特性評価は以下のように行った。実施例5～10及び比較例1～3の着色樹脂組成物をそれぞれ、厚み0.7mmのガラス基板（NHテクノグラス（株）製、「NA35」）上に、スピンコーターを用いて塗布した。その後、80℃のホットプレート上で3分間加熱乾燥を行った。フォトマスクを介さずに超高圧水銀灯を用いて60mJ/cm²の紫外線を照射することによって硬化膜（青色着色膜）を得た。乾燥硬化後の膜厚（T；μm）は後述のポストバーク後の色度がy=0.085となるようにした。着色膜が形成されたガラス板を230℃のクリーンオーブンで30分間ポストバークし、得られた着色膜の色度（x、y）及び輝度（Y）を測定した。色度及び輝度はオリンパス（株）社製「顕微分光測定装置OSP-SP200」を用いて測定した。輝度は、Y値が9.70以上である場合は◎、9.35以上9.70未満である場合は○、9.00以上9.35未満である場合は△、9.0

0未満である場合は×と評価される。

[0184] ＜耐光性試験 1＞

上記光学特性評価 1 と同様に調製されたポストベーク処理された基板を別途用意して、着色膜の L_0 、 a_0 、 b_0 を測定した。その後、大気圧下でキセノンランプ（アトラス社製 C i 4 0 0 0 ウェザメータ、内側フィルター：石英、外側フィルター：ソーダライム&赤外線吸収コーティング（C I R A））を用い、420nmの波長で、照度を 1.2 W/m^2 として、70時間（3000 kJ/m²相当）照射した。得られた着色膜の L 、 a 、 b を再び測定し、 L_1 、 a_1 、 b_1 とした。耐光性試験 1 において、耐光性は、下記式より算出される ΔE_{ab} の値が 5 未満である場合は○、5 以上 10 未満である場合は△、10 以上である場合は×と評価される。

$$\Delta E_{ab} = \{ (L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2 \}^{1/2}$$

[0185] [表4]

	x	y	Y	ΔE_{ab}	輝度	耐光性
実施例 5	0.140	0.085	9.79	2.6	◎	○
実施例 6	0.140	0.085	9.78	2.2	◎	○
実施例 7	0.140	0.085	9.82	2.7	◎	○
実施例 8	0.140	0.085	9.80	2.4	◎	○
実施例 9	0.140	0.085	9.83	2.4	◎	○
実施例 10	0.140	0.085	9.80	1.9	◎	○
比較例 1	0.140	0.085	8.90	0.7	×	○
比較例 2	0.140	0.085	9.46	19.3	○	×
比較例 3	0.140	0.085	9.65	11.9	○	×

実施例 5 ～ 10 及び比較例 1 ～ 3 において、青色色材は P B 1 5 : 6 を使用した。

[0186] （実施例 11 ～ 12：着色樹脂組成物の調製）

実施例 9 ～ 10 において青色顔料分散液（A）の代わりに青色色材分散液（B）を用いたこと以外は同様にして実施例 11 ～ 12 の着色樹脂組成物を得た。

[0187] （比較例 4 ～ 6：着色樹脂組成物の調製）

比較例 1 ～ 3 において青色顔料分散液（A）の代わりに青色色材分散液（

B) を用いたこと以外は同様にして比較例 4 ～ 6 の着色樹脂組成物を得た。

[0188] <光学特性評価試験 2>

実施例 1 1 ～ 1 2 及び比較例 4 ～ 6 で得られた着色樹脂組成物について、ポストベークの温度を 1 7 0℃とし、ポストベーク後の色度が $y = 0.070$ となるようにしたこと以外は、上述の光学特性評価試験 1 と同様にして、得られた着色膜の光学特性評価試験 2 を行った。

また、得られた着色膜のコントラストも測定した。コントラストの測定は、壺坂電気（株）社製「コントラスト測定装置 C T - 1 B」を用いて行った。

評価結果を表 5 に示す。

[0189] <耐光性試験 2>

上記光学特性評価試験 2 と同様に調製されたポストベーク処理された基板を別途用意して、上述の耐光性試験 1 と同様にして、 $\Delta E a b$ を求めた。耐光性試験 2 において、耐光性は、 $\Delta E a b$ の値が 7 未満である場合は○、7 以上 1 5 以下である場合は△、1 5 を超える場合は×と評価される。評価結果を表 5 に示す。

[0190] [表5]

	色材	x	y	Y	コントラスト	耐光性
実施例 1 1	色材 A	0.150	0.070	8.28	5038	○
実施例 1 2	色材 B	0.150	0.070	8.28	5497	○
比較例 4	PV23	0.150	0.070	7.54	4231	○
比較例 5	AR289	0.150	0.070	8.24	4868	×
比較例 6	AR52	0.150	0.070	8.16	4663	×

実施例 1 1 ～ 1 2 及び比較例 4 ～ 6 において、青色色材は青色色材 C を使用した。

[0191] (結果のまとめ)

実施例 5 ～ 1 2 で得られた着色樹脂組成物は、本発明で特定する構造を有する色材と、青色色材と、バインダー成分と、溶剤とを含有していたため、形成された着色膜は、輝度及び耐光性に優れていた。

一方、比較例 1 及び比較例 4 で得られた着色樹脂組成物は、本発明で特定

する構造を有する色材の代わりに、P V 2 3を用いたため、輝度に劣っていた。

比較例 2 及び比較例 5 で得られた着色樹脂組成物は、本発明で特定する構造を有する色材の代わりに、A R 2 8 9を用いたため、輝度及び耐光性に劣っていた。これは、A R 2 8 9は、S O₂を含有する官能基を 2 つ有し、且つ窒素原子と直接結合している水素を有することに起因すると考えられる。

比較例 3 及び比較例 6 で得られた着色樹脂組成物は、本発明で特定する構造を有する色材の代わりに、A R 5 2を用いたため、輝度及び耐光性に劣っていた。これは、A R 5 2は、S O₂を含有する官能基を 2 つ有し、且つ窒素原子に飽和炭化水素基のみが結合していることに起因すると考えられる。

符号の説明

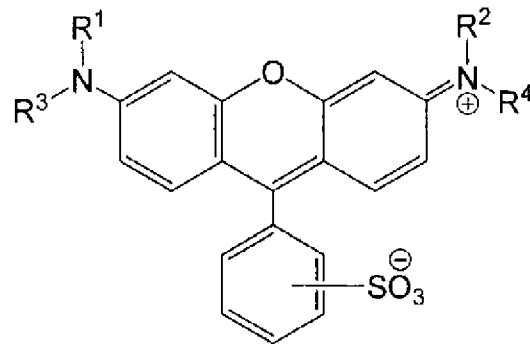
- [0192]
- 1 透明基板
 - 2 遮光部
 - 3 着色層
 - 1 0 カラーフィルタ
 - 2 0 対向基板
 - 3 0 液晶層
 - 4 0 液晶表示装置
 - 5 0 有機保護層
 - 6 0 無機酸化膜
 - 7 1 透明陽極
 - 7 2 正孔注入層
 - 7 3 正孔輸送層
 - 7 4 発光層
 - 7 5 電子注入層
 - 7 6 陰極
 - 8 0 有機発光体
 - 1 0 0 有機発光表示装置

請求の範囲

[請求項1] 着色剤と、バインダー成分と、溶剤とを含有し、前記着色剤が、下記一般式（１）で表される色材と青色色材とを含む、カラーフィルタ用着色樹脂組成物。

[化1]

一般式（１）



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表される色材が、アミン価を有する分散剤により、溶剤に分散されてなる、請求項１に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

[請求項3] 前記一般式（１）で表される色材において、 R^3 及び R^4 が互いに異なる、請求項１又は２に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

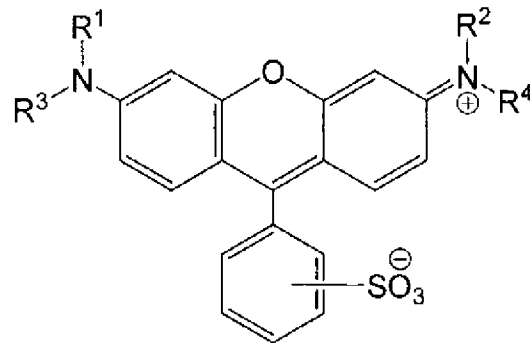
[請求項4] 前記青色色材が、トリアリールメタン系色材を含む、請求項１又は２に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

[請求項5] 前記青色色材が、銅フタロシアニン顔料を含む、請求項１又は２に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

[請求項6] 下記一般式（１）で表される色材が、アミン価を有する分散剤により、溶剤に分散されてなる、色材分散液。

[化2]

一般式 (1)



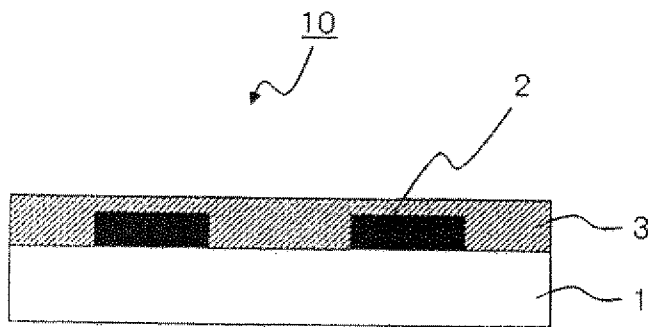
(一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 は各々独立にアリール基又はヘテロアリール基である。)

[請求項7] 透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、前記着色層の少なくとも1つが、請求項1又は2に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層である、カラーフィルタ。

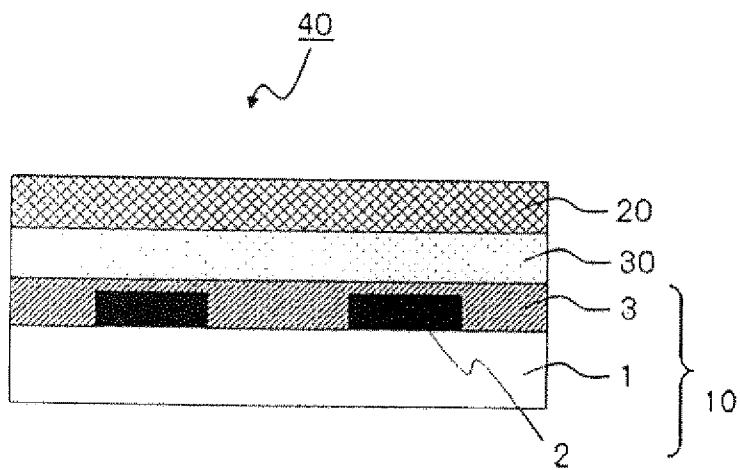
[請求項8] 請求項7に記載のカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有する、液晶表示装置。

[請求項9] 請求項7に記載のカラーフィルタと、有機発光体とを有する、有機発光表示装置。

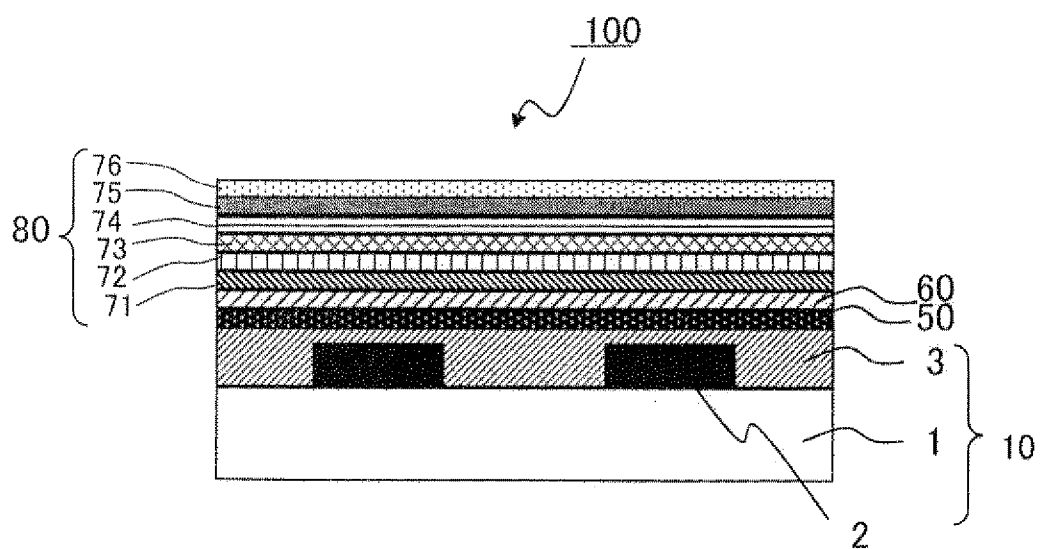
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20, G02B5/22, G02F1/1335, G03F7/004, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-255882 A (Konica Corp.), 30 September 1997 (30.09.1997), paragraphs [0002], [0032]; chemical formula 6 (compound 7); paragraphs [0049], [0066]; table 1; paragraph [0070]; table 2 (Family: none)	6 1-5, 7-9
X Y	JP 9-157562 A (Konica Corp.), 17 June 1997 (17.06.1997), paragraph [0048]; chemical formula 9 (compound D-6); paragraph [0049]; chemical formula 10 (compound D-14); paragraph [0050]; chemical formula 11 (compounds D-19, D-22); paragraph [0087]; table 2 (Family: none)	6 1-5, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2014 (25.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/037195 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), paragraphs [0221], [0378] to [0389]; table 4 (examples 35 to 38) & CN 102549460 A & TW 201127911 A & KR 10-2012-0074280 A	1-2, 4-5, 7-9
Y	WO 2013/001923 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraphs [0146] to [0158]; table 5 (examples 1 to 7) & JP 2013-10896 A & JP 4911256 B & TW 201307999 A	1-3, 5, 7-9
A	JP 5-508883 A (Xaar Ltd.), 09 December 1993 (09.12.1993), page 4, lower left column, line 16 to page 5, upper left column, line 13 & US 5663217 A & GB 9100614 A & EP 646156 A & WO 1992/012209 A1	6
A	JP 5-295312 A (Canon Inc.), 09 November 1993 (09.11.1993), paragraph [0013] (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/20, G02B5/22, G02F1/1335, G03F7/004, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 9-255882 A（コニカ株式会社）1997. 09. 30, [0002], [0032], [化 6] (化合物 7), [0049], [0066], [表 1], [0070], [表 2] (ファミリーなし)	6 1-5, 7-9
X Y	JP 9-157562 A（コニカ株式会社）1997. 06. 17, [0048], [化 9] (化合物 D-6), [0049], [化 10] (化合物 D-14), [0050], [化 11] (化合物 D-19, D-22), [0087], [表 2] (ファミリーなし)	6 1-5, 7-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

小西 隆

2 0

4 0 8 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/037195 A1 (東洋インキ製造株式会社) 2011.03.31, [0221], [0378]-[0389], [表 4] (実施例 35-38) & CN 102549460 A & TW 201127911 A & KR 10-2012-0074280 A	1-2, 4-5, 7-9
Y	WO 2013/001923 A1 (大日本印刷株式会社) 2013.01.03, [0146]-[0158], [表 5] (実施例 1-7) & JP 2013-10896 A & JP 4911256 B & TW 201307999 A	1-3, 5, 7-9
A	JP 5-508883 A (ザール リミテッド) 1993.12.09, 第 4 頁左下欄第 16 行-第 5 頁左上欄第 13 行 & US 5663217 A & GB 9100614 A & EP 646156 A & WO 1992/012209 A1	6
A	JP 5-295312 A (キヤノン株式会社) 1993.11.09, [0013] (ファミリーなし)	6