

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5401870号
(P5401870)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013. 11. 8)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 2 B 5/20 (2006. 01)

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/032 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 2 F 1/1335 (2006. 01)

G 0 3 F 7/032

C 0 8 F 2/44 (2006. 01)

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

請求項の数 9 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-216722 (P2008-216722)
 (22) 出願日 平成20年8月26日 (2008. 8. 26)
 (65) 公開番号 特開2010-54593 (P2010-54593A)
 (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1日 (2011. 6. 1)

(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 濱野 隆

最終頁に続く

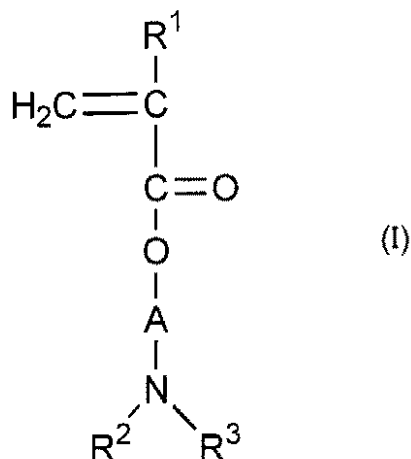
(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、カラーフィルタ及び液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

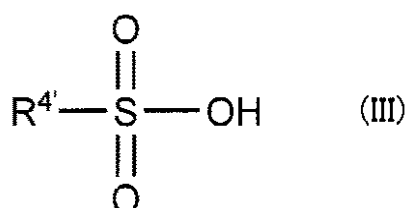
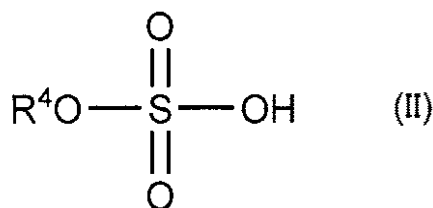
(A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤と、(F) 溶媒とを有するカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物であって、前記(A) 顔料分散剤が、下記一般式(I)で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重成分として含有するグラフト共重合体であり、さらに前記窒素含有モノマーが有するアミノ基と下記一般式(II)で表される酸性硫酸エステル及び/又は下記一般式(III)で表されるスルホン酸化合物とが塩を形成したグラフト共重合体であることを特徴とするカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【化 1】



10

【化 2】



20

【式 (I) ~ (III) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 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、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)-O]_x-CH(R^6)-CH(R^7)-$ 又は $[(CH_2)_y-O]_z-(CH_2)_y-$ で示される 2 価の基である。

R^4 及び $R^{4'}$ は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-[CH(R^9)-CH(R^{10})-O]_a-R^8$ 、又は $-[(CH_2)_b-O]_c-R^8$ 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^8 は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $-CO-CH=CH_2$ 、又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ である。

30

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。]

【請求項 2】

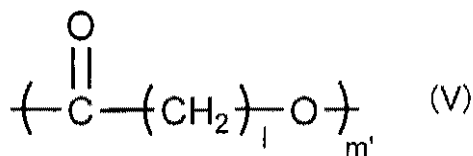
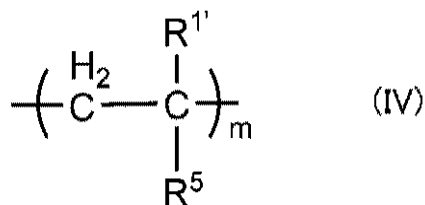
前記重合性オリゴマーの前記エチレン性不飽和二重結合を有する基が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、又はアリル基である請求項 1 に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 3】

前記重合性オリゴマーの前記ポリマー鎖が、下記一般式 (IV) 又は一般式 (V) 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請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

40

【化 3】



【式 (IV) 及び (V) 中、 $R^{1'}$ は水素原子又はメチル基であり、 R^5 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、 $-[CH(R^6)-$

50

-CH(R⁷)-O]_x-R^{1 1}、-[(CH₂)_y-O]_z-R^{1 1}、-[CO-(CH₂)_y-O]_z-R^{1 1}、-CO-O-R⁵ ' 又は -O-CO-R^{1 3} で示される 1 価の基である。

R⁵ ' 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、- [CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R^{1 1}、-[(CH₂)_y-O]_z-R^{1 1}、-[CO-(CH₂)_y-O]_z-R^{1 1} で示される 1 価の基である。

R^{1 1} 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、-CHO、-CH₂CHO 又は -CH₂COOR^{1 2} で示される 1 価の基であり、R^{1 2} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、R^{1 3} は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を示す。

l は 1 ~ 5 の整数、m 及び m ' は 5 ~ 200 の整数を示す。R⁶、R⁷、x、y、z は、上記と同じである。]

【請求項 4】

前記重合性基が、ビニル基である請求項 3 に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】

(B) 顔料の平均粒径が、10 ~ 100 nm である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 6】

(D) 多官能性モノマーが、エチレン性不飽和結合を 2 個以上有する化合物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 7】

エチレン性不飽和結合を 2 個以上有する化合物が、多官能(メタ)アクリレートである請求項 6 に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか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に関するものである。

【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。

【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

10

20

30

40

50

色層をパターン状に形成する方法が用いられる。

【0004】

このようなカラーフィルタの製造に用いられる光硬化性レジスト組成物としては、通常、上述した各色の顔料に加えて、顔料を均一に分散させるために添加される顔料分散剤、アルカリ可溶性樹脂、多官能性モノマー、光開始剤、及び溶剤を有するものが用いられる。このような光硬化性レジスト組成物に用いられる顔料分散剤としては、カラーフィルタの着色層とする際に顔料の分散性が不十分であると、着色層に色ムラ等が生じるおそれがあることから、優れた分散性を有するものが用いられている。このような優れた分散性を有する顔料分散剤としては、芳香族エステル、芳香族アミン、及び／又は第4アンモニウム基を有するグラフト共重合体が用いられたもの（例えば、特許文献1）が開示されている。また、窒素原子を含むモノマーを主鎖とし、末端にエチレン性不飽和二重結合を有するマクロモノマーを側鎖とするグラフト共重合体を含む顔料分散体も開示されている（例えば、特許文献2）。

10

【0005】

【特許文献1】特表2003-517065号公報

【特許文献2】特開2003-26949号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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。

20

しかしながら、特許文献1に開示されるような、4級アンモニウム塩基を含む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顔料の均一分散性を確保することはできるが、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。また、特許文献2に開示されるような顔料分散体では、レジスト組成物中の顔料濃度が増加するにつれて分散剤の量が増加するため、特許文献1に開示されるような顔料分散剤と同様に現像性が低下するという点で不十分であった。

30

【0007】

本発明は、このような状況下になされたものであり、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目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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、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、溶媒とを含み、かつ前記顔料分散剤として、特定の構造を有するグラフト共重合体の酸性硫酸エステル塩及び／又はスルホン酸塩を用いてなるレジスト組成物が、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。

40

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】

すなわち、本発明は、

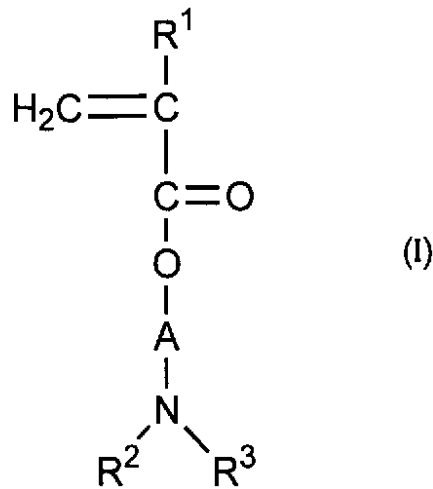
(1) (A) 顔料分散剤と、(B) 顔料と、(C) アルカリ可溶性樹脂と、(D) 多官能性モノマーと、(E) 光開始剤と、(F) 溶媒とを有するカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物であって、前記(A) 顔料分散剤が、下記一般式(I)で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重合成分として含有するグラフト共重合体であり、さらに前記窒素含有

50

モノマーが有するアミノ基と下記一般式 (I) で表される酸性硫酸エステル及び / 又は下記一般式 (II) で表されるスルホン酸化合物とが塩を形成したグラフト共重合体である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、

【 0 0 1 0 】

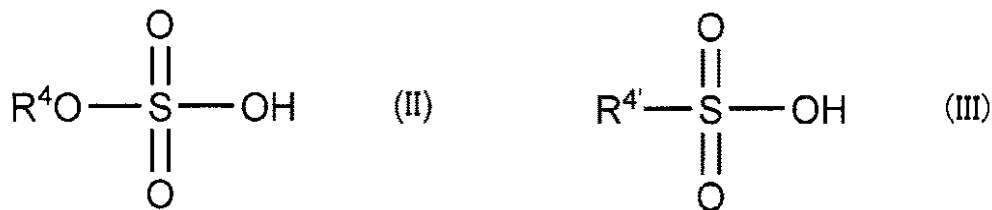
【 化 1 】



10

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



20

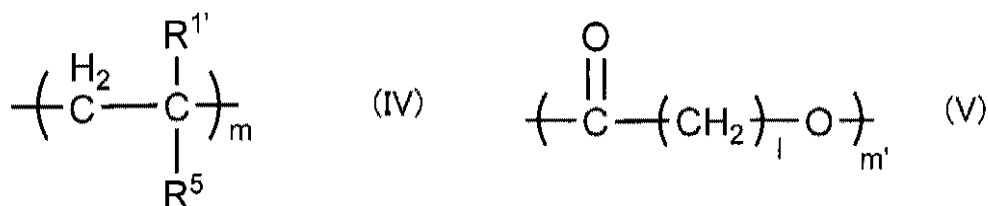
〔 式 (I) ~ (III) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、A は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $- [CH(R^6) - CH(R^7) - O]_x - CH(R^6) - CH(R^7) -$ 又は $[(CH_2)_y - O]_z - (CH_2)_y -$ で示される 2 価の基である。 30

R^4 及び R^4' は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $- [CH(R^9) - CH(R^{10}) - O]_a - R^8$ 、又は $- [(CH_2)_b - O]_c - R^8$ 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^8 は、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、 $- CO - CH = CH_2$ 、又は $- CO - C(CH_3) = CH_2$ 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。]

【 0 0 1 2 】

【 化 3 】



40

〔 式 (IV) 及び (V) 中、 $R^{1'}$ は水素原子又はメチル基であり、 R^5 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、 $- [CH(R^6) - CH(R^7) - O]_x - R^{11}$ 、 $- [(CH_2)_y - O]_z - R^{11}$ 、 $- [CO - (CH_2)_y - O]_z - R^{11}$ 、 $- CO - O - R^{13}$ 又は $- O - CO - R^{13}$ で示される 1 価 50

の基である。

$R^{5'}$ 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、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)-O]_x-R^{1'1}$ 、 $-[(CH_2)_y-O]_z-R^{1'1}$ 、 $-[CO-(CH_2)_y-O]_z-R^{1'1}$ で示される 1 価の基である。

$R^{1'1}$ 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、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 又は $-CH_2COOR^{1'2}$ で示される 1 価の基であり、 $R^{1'2}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、 $R^{1'3}$ は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を示す。

l は 1 ~ 5 の整数、 m 及び m' は 5 ~ 200 の整数を示す。 R^6 、 R^7 、 x 、 y 、 z は、上記と同じである。]

(4) 前記重合性基が、ビニル基である上記 (3) に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、

(5) (B) 顔料の平均粒径が、10 ~ 100 nm である上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、

(6) (D) 多官能性モノマーが、エチレン性不飽和結合を 2 個以上有する化合物である上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、

(7) エチレン性不飽和結合を 2 個以上有する化合物が、多官能(メタ)アクリレートである、上記 (6) に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物、

(8) 上記 (1) ~ (7) のいずれか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、及び

(9) 上記 (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、を提供するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、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を提供することができる。

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】

【0014】

まず、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物について説明する。

[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ネガ型レジスト組成物(以下、単にネガ型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)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。

【0015】

((A)顔料分散剤)

本発明の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)で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重合成分として含有するグラフト共重合体であり、さらに前記窒素含有モノマーが有するアミノ基と下記一般式(II)で表される酸性硫酸エステル及び/又は下記一般式(III)で表されるスルホン酸化合物とが塩を形成したグラフト共重合体(以下、塩型グラフト共重合体と称することがある。)である。

10

20

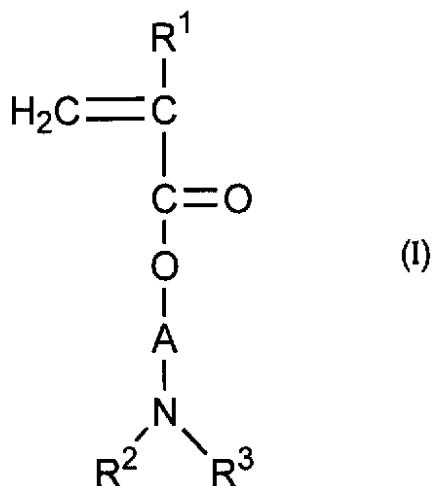
30

40

50

【 0 0 1 6 】

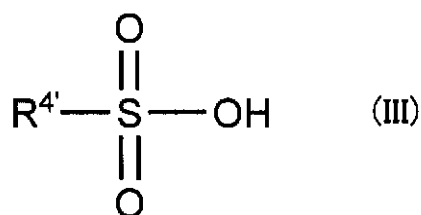
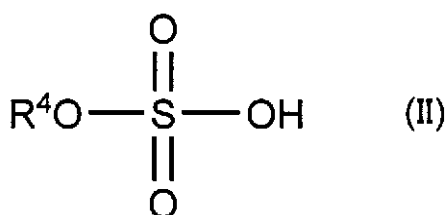
【 化 4 】



10

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



20

【 0 0 1 8 】

〔 式 (I) ~ (I I I) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 及び R^3 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、 $- [CH (R^6) - CH (R^7) - O]_x - CH (R^6) - CH (R^7) -$ 又は $[(CH_2)_y - O]_z - (CH_2)_y -$ で示される 2 価の基である。

R^4 及び $R^{4'}$ は、それぞれ独立に、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、 $- [CH (R^9) - CH (R^{10}) - O]_a - R^8$ 、又は $- [(CH_2)_b - O]_c - R^8$ 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^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、 $- CHO$ 、 $- CH_2CHO$ 、 $- CO - CH = CH_2$ 、 $- CO - C (CH_3) = CH_2$ 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。〕

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、用いられる顔料分散剤が、上記一般式 (I) で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重合成成分として含有するグラフト共重合体であり、さらに前記窒素含有モノマーが有するアミノ基と上記一般式 (I I) で表される酸性硫酸エステル及び / 又は上記一般式 (I I I) で表されるスルホン酸化合物とが塩を形成した塩型グラフト共重合体であることにより、塩形成部位を形成する上記窒素含有部分の (B) 顔料に対する吸着性が強まり、一方でグラフトされているポリマー鎖が (F) 溶媒との可溶性を有することにより、(F) 溶媒中での (B) 顔料の安定化を図ることができ、その結果 (B) 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る。

また、上記一般式 (I I) で表される酸性硫酸エステル及び / 又は上記一般式 (I I I) で表されるスルホン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

40

50

ミノ基と上記一般式 (I I) で表される酸性硫酸エステル及び / 又は上記一般式 (I I I) で表されるスルホン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。

【0020】

< グラフト共重合体 >

グラフト共重合体は、上記一般式 (I) で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重合体成分とするものである。

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^3 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^3 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。

【0021】

A は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-[CH(R^6)-CH(R^7)]_x-O-CH(R^6)-CH(R^7)-$ 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。

【0022】

本発明に用いられる重合性オリゴマーは、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなるものである。このエチレン性不飽和二重結合を有する基は、ポリマー鎖の一方の末端 (以下、「片末端」と称することがある。) のみに有することが好ましい。また、重合性オリゴマーは、グラフト共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、置換基で置換されていてもよく、置換基としては、例えばハロゲン原子などが挙げられる。

エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などが好ましく挙げられ、なかでも (メタ)アクリロイル基、ビニル基が好ましく、特に (メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0023】

重合性オリゴマーのポリマー鎖は、下記一般式 (I V) 又は一般式 (V) で表される構

10

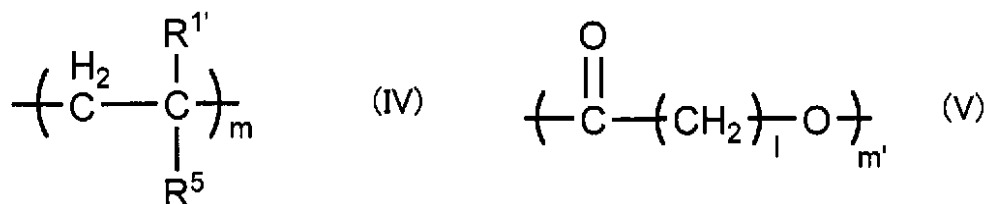
20

30

40

50

【化 6】



10

【 0 0 2 6 】

20

【 0 0 2 7 】

【 0 0 2 8 】

30

40

【 0 0 2 9 】

50

る酸性硫酸エステル及び／又はスルホ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。

【0030】

さらに、上記 R^5 及び $R^{5'}$ は、上記グラフト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グラフト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グラフト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グラフト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。

10

【0031】

本発明で用いられる重合性オリゴマーのポリマー鎖は、上記した構成単位のなかでもアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタジエン、ラクトンなど由来の構成単位を有するものが好ましく、アルキル（メタ）アクリレート、ラクトン由来の構成単位を有するものがより好ましい。

重合性オリゴマーのポリマー鎖は、上述した構成単位から形成される単独重合体でもよく、共重合体であってもよい。

【0032】

20

1 は 1 ～ 5 の整数、好ましくは 2 ～ 5 の整数、より好ましくは 4 又は 5 の整数である。また、重合性オリゴマーの構成単位のユニット数 m 及び m' は、5 ～ 200 の整数であればよく、特に限定されないが、5 ～ 100 の範囲内であることが好ましい。

【0033】

重合性オリゴマーの重量平均分子量 M_w は、500 ～ 20000 の範囲内であることが好ましく、1000 ～ 10000 の範囲内であることがより好ましい。上記範囲であることにより、顔料分散剤としての十分な立体反発効果を保持できるとともに、立体効果による顔料への吸着時間の増大を抑制することもできる。

【0034】

このような重合性オリゴマーは、適宜合成したものでもよいし、市販品であってもよく、市販品としては、例えば片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー（重量平均分子量：6000，「AA-6（商品名）」：東亜合成化学（株）製）、片末端メタクリロイル化ポリ- n -ブチルアクリレートオリゴマー（重量平均分子量：6000，「AB-6（商品名）」：東亜合成化学（株）製）、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー（重量平均分子量：6000，「AS-6（商品名）」：東亜合成化学（株）製）、カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート（「ブラクセルFM5（商品名）」：ダイセル化学（株）製）、カプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート（「ブラクセルFA10L（商品名）」：ダイセル化学（株）製）などが好ましく挙げられる。

30

【0035】

40

このような重合性オリゴマーを合成するには、リビング重合法や、連鎖移動剤を用いるラジカル重合法がよく知られている。ラジカル重合法の方が、モノマーの選択の自由度が大きい点で利用しやすい。例えば、メルカプトプロピオン酸のような、カルボキシル基を有する連鎖移動剤の存在下でモノマーをラジカル重合することにより、片末端にカルボキシル基を有するオリゴマーが得られる。このオリゴマーにグリシジルメタクリレートを付加すると、片末端にメタクリロイル基を有するオリゴマー、すなわち重合性オリゴマーが得られる。

【0036】

本発明に用いられるグラフト共重合体において、前記窒素含有モノマーに由来する繰り返し単位は、3 ～ 80 質量％の割合で含まれていることが好ましく、5 ～ 50 質量％がよ

50

り好ましく、10～40質量%がさらに好ましい。グラフト共重合体中の窒素モノマーに由来する繰り返し単位の含有量が上記範囲内であれば、グラフト共重合体中のアミノ基が形成する塩形成部位の割合が適切となり、かつ重合性オリゴマーによる溶媒との溶解性の低下を抑制できるので、顔料に対する吸着性が良好となり、顔料の分散性、及び安定性が得られる。

【0037】

また、上記グラフト共重合体の重量平均分子量Mwは、1000～100000の範囲内であることが好ましく、3000～50000の範囲内であることがより好ましく、5000～30000の範囲内であることがさらに好ましい。上記範囲であることにより、顔料を均一に分散させることができる。

10

【0038】

なお、上記重量平均分子量Mw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Mw377400、210500、96000、50400、206500、10850、5460、2930、1300、580（以上、Polymer Laboratories社製 Easi PS-2シリーズ）及びMw1090000（東ソー（株）製）とし、測定カラムをTSK-GEL ALPHA-M×2本（東ソー（株）製）として行われたものである。

【0039】

本発明に用いられるグラフト共重合体は、上記した窒素含有モノマーと重合性オリゴマーとを共重合体成分として有し、さらに窒素含有モノマーが有するアミノ基と所定の酸性硫酸エステル及び/又はスルホン酸化合物とが塩を形成したものであり、その構造は、例えば図3のように表される。図3において、グラフト共重合体は、窒素含有モノマー単位51が重合反応により主鎖を形成し、該重合反応において重合性オリゴマーの重合性基部位（エチレン性不飽和二重結合を有する基部位）52が同時に窒素含有モノマーと重合し、重合性オリゴマーは当該エチレン性不飽和二重結合を有する基部位に接続しつつポリマー鎖53として側鎖を形成しており、酸性硫酸エステル及び/又はスルホン酸化合物54は、窒素含有モノマー単位51に含まれるアミノ基と塩を形成したものである。

20

【0040】

< 酸性硫酸エステルとスルホン酸化合物 >

前述した一般式（I）で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基とからなる重合性オリゴマーとを共重合体成分として含有するグラフト共重合体における窒素含有モノマーが有するアミノ基と、塩を形成する酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物は、各々上記一般式（II）及び上記一般式（III）で表される構造を有する化合物である。

30

本発明においては、上記酸性硫酸エステル及び/又はスルホン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。

40

【0041】

上記一般式（II）及び上記一般式（III）において、R⁴及びR^{4'}は、それぞれ独立に炭素数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、ピフェニル基、 $-\text{[CH(R}^9\text{)-CH(R}^{10}\text{)-O]}_a\text{-R}^8$ 又は $-\text{[(CH}_2\text{)}_b\text{-O]}_c\text{-R}^8$ を示す。なおR⁴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。

上記炭素数1～18のアルキル基は、前記R⁵で示したとおりである。

【0042】

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

50

。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。アルケニル基の二重結合の位置には限定はないが、得られたポリマーの反応性の点からは、アルケニル基の末端に二重結合があることが好ましい。

【0043】

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^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、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 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 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。

10

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 のアルキル基は前記の R^5 で示したとおりであり、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基は、前記の R^4 及び $R^{4'}$ で示したとおりである。

当該 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。

20

【0044】

上記一般式 (I I) で表される酸性硫酸エステル及び上記一般式 (I I I) で表されるスルホン酸化合物としては、 R^4 及び $R^{4'}$ がそれぞれ独立にメチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ビニル基、アリル基あるいは $-(CH(R^9)-CH(R^{10})-O)_a-R^8$ 又は $-((CH_2)_b-O)_c-R^8$ であり、かつ R^8 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 $-(CH(R^9)-CH(R^{10})-O)_a-R^8$ 又は $-((CH_2)_b-O)_c-R^8$ であり、かつ R^8 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 及び $R^{4'}$ 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。

30

【0045】

酸性硫酸エステルにおける R^4 、あるいはスルホン酸化合物における $R^{4'}$ がメチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、あるいは $-(CH(R^9)-CH(R^{10})-O)_a-R^8$ 又は $-((CH_2)_b-O)_c-R^8$ であり、かつ R^8 が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることにより、当該酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物を顔料分散性及びアルカリ現像性に優れたものとすることができる。 R^4 及び $R^{4'}$ がビニル基、アリル基、あるいは $-(CH(R^9)-CH(R^{10})-O)_a-R^8$ 又は $-((CH_2)_b-O)_c-R^8$ であり、かつ R^8 が $-CO-CH=CH_2$ 又は $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることにより、当該酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物は、重合性基を含むことになる。そのため、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。したがって、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。

40

50

【 0 0 4 6 】

また、当該酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物が、重合性基を含むことにより、着色層形成に用いる前に、当該酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物が有する、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。

【 0 0 4 7 】

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ことができる理由については、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。

【 0 0 4 8 】

更に、当該酸性硫酸エステル及びスルホン酸化合物が、重合性基を含むことにより、顔料を分散後に、当該酸性硫酸エステル及びスルホン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。

【 0 0 4 9 】

本発明で用いる（Ａ）顔料分散剤における当該酸性硫酸エステル及び／又はスルホン酸化合物の含有量は、良好な顔料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、一般に前記一般式（Ｉ）で表される窒素含有モノマー由来の構成単位に含まれるアミノ基に対して、 $0.05 \sim 4.0$ モル当量程度、好ましくは $0.1 \sim 2.0$ モル当量、より好ましくは $0.2 \sim 1.0$ モル当量である。なお、酸性硫酸エステルとスルホン酸化合物とを併用する場合、これらを合計した含有量が上記範囲内にあればよい。

【 0 0 5 0 】

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、（Ａ）成分の顔料分散剤として、前述したように、一般式（Ｉ）で表される窒素含有モノマーと、ポリマー鎖及びその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる重合性オリゴマーとを共重成分として含有するグラフト共重合体であり、さらに前記窒素含有モノマーが有するアミノ基と、一般式（ＩＩ）で表される酸性硫酸エステル及び／又は一般式（ＩＩＩ）で表されるスルホン酸化合物とが塩を形成してなる塩型グラフト共重合体が用いられる。

このような塩型グラフト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。

【 0 0 5 1 】

< 塩型グラフト共重合体の製造 >

本発明において、（Ａ）成分の顔料分散剤として用いる塩型グラフト共重合体の製造方法としては、前記の窒素含有モノマーと、ポリマー鎖とその末端にエチレン性不飽和二重結合を有する基とからなる重合性オリゴマーとを共重合成分として含有し、かつ窒素含有モノマーが有するアミノ基と、前記の一般式（ＩＩ）で表される酸性硫酸エステル及び／又は一般式（ＩＩＩ）で表されるスルホン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、前記の窒素含有モノマーと前記エチレン性不飽和二重結合を有する重合性オリゴマーと、必要に応じ

てその他のモノマーとを公知の重合手段を用いてグラフト重合させることが可能である。次いで、該溶媒中に上記酸性硫酸エステル及び／又はスルホン酸化合物を添加し、攪拌することにより塩型グラフト共重合体を製造することができる。なお、上記重合においては、重合に一般的に用いられる添加剤、例えば重合開始剤、連鎖移動剤などを用いてもよい。

【0052】

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、(A)成分である顔料分散剤としては、上記塩型グラフト共重合体を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、該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が、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。塩型グラフト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、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。

【0053】

((B)顔料)

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)成分として用いられる顔料は、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、種々の有機又は無機着色剤を、単独で又は2種以上混合して使用することができる。

<顔料の種類>

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等のイエロー系ピグメント；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等のレッド系ピグメント；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等のブルー系ピグメント；C.I.ピグメントバイオレット23等のバイオレット系ピグメント；及び、ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントグリーン58等のグリーン系ピグメント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ことができる。

【0054】

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ことができる。

【0055】

<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

、かつ高品質なものとする事ができる。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。

【0056】

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、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。

【0057】

（（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、α-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、東亜合成化学（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。

【0058】

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。

【0059】

((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。

10

【0060】

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。

20

30

【0061】

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。

40

【0062】

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

50

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。

【0063】

(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)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)-9H-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-(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。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

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 100 質量部に対して、通常 0.01 ~ 100 質量部程度、好ましくは 5 ~ 60 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 6 5 】

((F) 溶媒)

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、(F)成分として用いられる溶媒としては、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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；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； γ -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 6 6 】

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、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；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、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；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。

なかでも、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。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

(任意添加成分)

本発明の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、ソルピ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。

10

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。

【0069】

(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

20

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)溶媒中に、上記の顔料分散剤及び顔料を添加し、分散機を用いて分散させることによって、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。

30

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。この場合、顔料分散液中の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。

【0070】

上記(1)の方法における顔料分散液の調製において、顔料の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、ペイントシェーカー、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0.03~2mmが好ましく、より好ましくは0.1~1mmである。また、分散後、5.0~0.2μm程度のメンブランフィルタで濾過することが好ましい。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。

40

また、本発明に用いられる顔料分散剤に含まれる酸性硫酸エステル及び/又はスルホン酸化合物が、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中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。

50

【 0 0 7 1 】

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

[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。

10

【 0 0 7 2 】

(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。

20

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。

【 0 0 7 3 】

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、パーコート法、コーンコート法、スピ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。

30

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 7 4 】

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。

40

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 0 7 5 】

(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

50

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。

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。

10

【0076】

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。

【0077】

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。

20

【0078】

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。

30

【0079】

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。

【0080】

(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。

40

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。

【0081】

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]

50

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。

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。

【0082】

10

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。

【0083】

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。

20

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

30

【実施例】

【0084】

次に、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。

【0085】

製造例1 重合性オリゴマーAの製造

メタクリル酸メチル70.0質量部、メタクリル酸n-ブチル30.0質量部、チオグリコール酸3.6質量部の混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度80 に加温した。 、'-アゾビスイソブチロニトリル(略称AIBN)を0.13質量部加え2時間 40 反応し、更に、THF30質量部を加え、3時間反応した。冷却後、この反応溶液を酢酸エチル200質量部で希釈し、ヘキサン3000質量部で再沈し、白色粉末を103.7質量部得た。次に、この白色粉末90質量部に、キシレン200質量部、グリシジルメタクリレート12.0質量部、N,N-ジメチルドデシルアミン0.13質量部及びハイドロキノン0.1質量部を加え、150 にて、3時間攪拌した。冷却後、この反応溶液を、ヘキサン3000質量部で再沈殿し、白色粉末90質量部を得た。

得られた重合性オリゴマー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、重量平均分子量(Mw)4630、数平均分子量(Mn)2250、分子量分布(Mw/Mn)は2.06であった。

50

【0086】

製造例2 グラフト共重合体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反応器に、重合性オリゴマーA 20質量部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMAEMA) 5.0質量部、2-メルカプトエタノール 0.25質量部、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) 60質量部を仕込んだ。この混合物を、攪拌しながら80℃まで昇温し、重合性オリゴマーA 20質量部、DMAEMA 5質量部、2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.2質量部、2-メルカプトエタノール 0.25質量部、PGMEA 60質量部の混合液を1時間かけて滴下した。1時間加熱したのち、AIBN 0.2質量部、PGMEA 20質量部の混合液を30分かけて滴下し、さらに同温で2時間熟成した。得られたグラフト共重合体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、グラフト共重合体Aを得た。このようにして得られたグラフト共重合体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、重量平均分子量Mw: 15590、数平均分子量Mn: 6570、分子量分布Mw/Mnは2.37であった。

10

【0087】

製造例3 塩型グラフト共重合体溶液Aの調製

100mL丸底フラスコ中で、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA) 22.76質量部に、グラフト共重合体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0.69質量部(グラフト共重合体のDMAEAユニットに対し、1.0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%の塩型グラフト共重合体溶液Aを調製した。得られたグラフト共重合体溶液Aの酸価は63mg KOH/gであった。

20

【0088】

製造例4 塩型グラフト共重合体溶液Bの調製

100mL丸底フラスコ中で、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA) 24.0質量部に、グラフト共重合体A 5.0質量部を溶解させ、塩形成成分であるベンゼンスルホン酸(Fluka社製)を1.0質量部(グラフト共重合体のDMAEAユニットに対し、1.0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%の塩型グラフト共重合体溶液Bを調製した。得られたグラフト共重合体溶液Bの酸価は60mg KOH/gであった。

30

【0089】

製造例5 顔料分散液Aの調製

顔料分散剤として、製造例3で調製した塩型グラフト共重合体溶液Aを12質量部(固形分量2.4質量部)、ジケトピロロピロール系顔料(a)(PR254:平均一次粒径30nm) 3質量部、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) 15質量部、2.0mm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0.1mm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4時間分散を行い、顔料分散液Aを調製した。

40

【0090】

製造例6 顔料分散液Bの調製

製造例5において、顔料分散剤を製造例4で調製した塩型グラフト共重合体溶液Bを12質量部(固形分量2.4質量部)とした以外は、製造例5と同様にして、顔料分散液Bを調製した。

【0091】

製造例7 顔料分散液Cの調製

製造例5において、顔料分散剤を市販の「Disperbyk 161」(ビッグケミージャパン(株)社製、固形分濃度30質量%) 8質量部とし、PGMEAの使用量を19

50

質量部とした以外は、製造例 5 と同様にして顔料分散液 C を調製した。

【 0 0 9 2 】

製造例 8 顔料分散液 D の調製

製造例 5 において、顔料分散剤を「アジスパー P B 8 2 2」（味の素ファインテクノ（株）社製、固形分濃度 1 0 0 質量％）2 . 4 質量部とし、P G M E A の使用量を 2 4 . 6 質量部とした以外は、製造例 5 と同様にして、顔料分散液 D を調製した。

【 0 0 9 3 】

実施例 1

製造例 5 で得られた顔料分散液 A（顔料 2 . 8 5 質量部、分散剤 2 . 2 8 質量部）2 8 . 5 質量部に、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：1 0 / 3 0 / 5 0，重量平均分子量：9 0 0 0，酸価：7 0 m g K O H / g，有効成分含量 4 0 質量％）4 . 5 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 . 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 4 . 0 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 0 9 4 】

参考例 1

実施例 1 において、顔料分散液 A にかえて製造例 6 で得られた顔料分散液 B とした以外は実施例 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 を得た。

【 0 0 9 5 】

比較例 1

実施例 1 において、顔料分散液 A の代わりに、製造例 7 で得られた顔料分散液 C を用いた以外は、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 C を得た。

【 0 0 9 6 】

比較例 2

実施例 1 において、顔料分散液 A の代わりに、製造例 8 で得られた顔料分散液 D を用いた以外は、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 D を得た。

【 0 0 9 7 】

以上、実施例 1 及び参考例 1 ならびに比較例 1 及び 2 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）、ならびにコントラストを評価した。結果を第 1 表に示す。

【 0 0 9 8 】

< 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」を用いた。

【 0 0 9 9 】

< 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 m m で 1 0 m m \times 1 0 m m 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 2 . 5 μ m の赤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60秒間超純水で洗浄し、得られた着色層の解像度(μmライン&スペース解像度)を光学顕微鏡を用いて観察した。

【0100】

<コントラスト>

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テクノロジー(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2.5μmの赤色着色層を形成した。この着色層にフォトリソ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、その前後におけるコントラストを測定した。

【0101】

【表1】

第1表

顔料分散液	実施例	参考例	比較例	
	1	1	1	2
種類	A	B	C	D
分散直後の平均粒径(nm)	44	45	55	82
分散直後の平均粒径(nm)	44	45	60	85
コントラスト UV露光後*1	3100	3060	2780	2450
コントラスト 230℃CPB後*2	2870	2850	2530	2020
保持率	(93%)	(93%)	(91%)	(82%)
現像時間(秒)	35	40	70	10
解像度(μm)	22	24	30	26

*1, 紫外線露光後

*2, 230℃でポストバーク後

なお、コントラストの欄における括弧内数値はコントラストの保持率を示す。

【0102】

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44nmであり、顔料分散性が良好であり、かつ顔料の分散安定性もよい。また、ポストバークによるコントラストの低下度が小さく、アルカリ現像性は35秒で良好である。解像度も22μmと優れている。

これに対し、比較例1は、現像時間が長く、コントラストも実施例より劣っている。また、比較例2は、現像時間が短く、現像性良好ではあるが、顔料分散性やコントラスト、およびコントラストの保持率が実施例と比較して大きく劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0103】

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】

【0104】

【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。

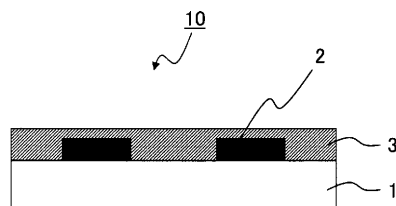
【図3】本発明に用いられるグラフト共重合体の好ましい構造の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

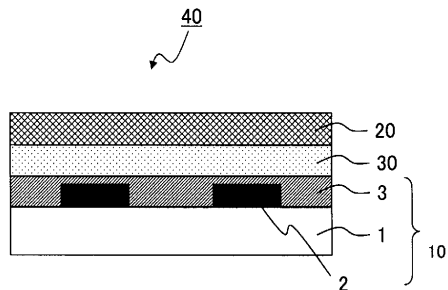
【0105】

- | | | |
|----|-----------------------|----|
| 1 | 透明基板 | 10 |
| 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 | |
| 51 | 窒素含有モノマー単位 | |
| 52 | 重合性オリゴマーの重合性基部位 | |
| 53 | 重合性オリゴマーによるポリマー鎖 | |
| 54 | 酸性硫酸エステル及び／又はスルホン酸化合物 | 20 |

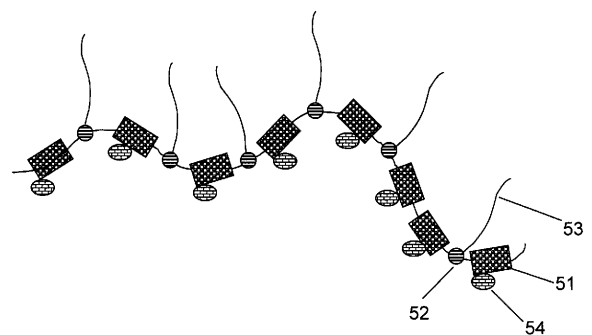
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 290/04 (2006.01) C 0 8 F 2/44 Z
C 0 8 F 290/04

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 B 5 / 2 0
C 0 8 F 2 / 4 4
C 0 8 F 2 9 0 / 0 4
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 0 3 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)