

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-237996

(P2012-237996A)

(43) 公開日 平成24年12月6日 (2012.12.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 1 O 1	2 H 0 4 8
G02B 5/22 (2006.01)	G02B 5/22	2 H 1 2 5
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 F	
C09B 23/00 (2006.01)	C09B 23/00 L	
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 5 O 5	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

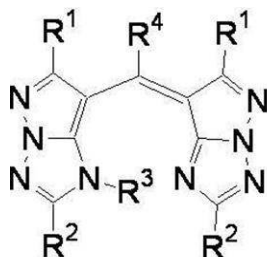
(21) 出願番号	特願2012-103905 (P2012-103905)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成24年4月27日 (2012.4.27)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2011-101862 (P2011-101862)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成23年4月28日 (2011.4.28)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	石地 洋平 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	児玉 知啓 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色硬化性組成物、着色硬化膜、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ及び表示装置

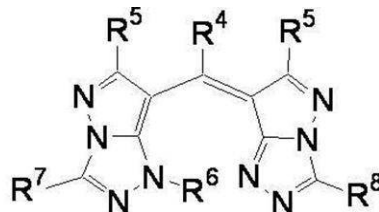
(57) 【要約】

【課題】 白色LED光源に対しても、色相が良好で高い輝度を有する青色画素を形成するカラーフィルタ用着色硬化性組成物、着色硬化膜及びその製造方法、カラーフィルタ、及び該カラーフィルタを具備する液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) 及び下記一般式 (II) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の着色剤と、(B) 前記 (A) 着色剤とは異なる色相を有する着色剤と、(C) 重合性化合物とを含有する着色硬化性組成物。式中、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。



一般式 (I)



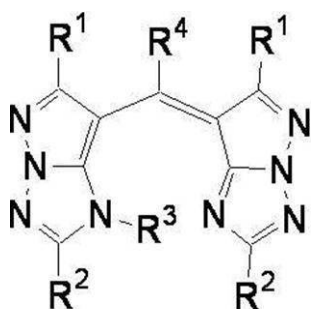
一般式 (II)

【特許請求の範囲】

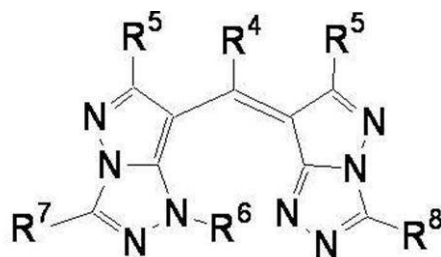
【請求項 1】

下記 (A)、(B) 及び (C) の各成分を含有するカラーフィルタ用着色硬化性組成物。
 (A) 下記一般式 (I) で表される化合物及び下記一般式 (II) で表される化合物から選ばれる着色剤

【化 1】



一般式(I)



一般式(II)

10

(前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在する R^1 及び R^2 はそれぞれ互いに同じでも、異なっているもよい。前記一般式 (II) 中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在する R^5 は互いに同じでも、異なっているもよい。)

20

(B) 前記 (A) 着色剤とは異なる色相を有する着色剤

(C) 重合性化合物

【請求項 2】

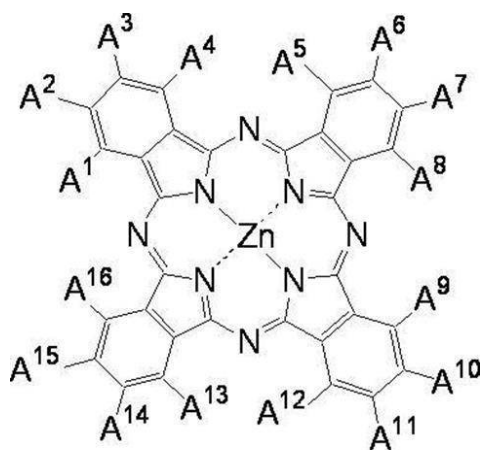
前記 (B) 着色剤が、380 nm 以上 800 nm 以下の波長域における最大吸収ピーク波長が 500 nm 以上 800 nm 以下の範囲にある着色剤である請求項 1 に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

30

【請求項 3】

前記 (B) 着色剤が、下記一般式 (III) で表される亜鉛フタロシアニン化合物である請求項 1 又は請求項 2 に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【化 2】



一般式(III)

40

50

(前記一般式(III)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、及び A^{16} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はチオアルコキシ基を表す)

【請求項4】

前記(B)着色剤がハロゲン化された亜鉛フタロシアニン化合物である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【請求項5】

さらに、(D)光重合開始剤を含有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【請求項6】

前記(D)光重合開始剤が、オキシム化合物である請求項5に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

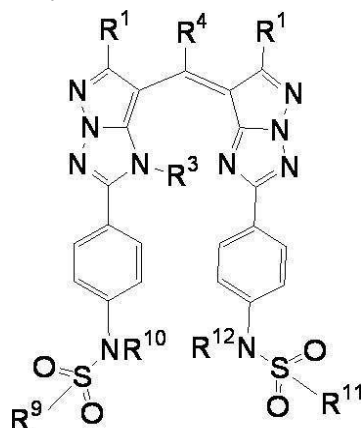
【請求項7】

さらに、脂肪族多官能メルカプト化合物を含有する請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【請求項8】

前記一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(IV)で表される化合物である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【化3】



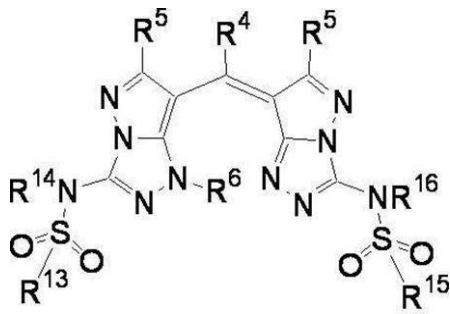
一般式(IV)

(前記一般式(IV)中、 R^1 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ前記一般式(I)における R^1 、 R^3 及び R^4 と同義である。 R^9 、及び R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{10} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、又はアルキル基を表す。

【請求項9】

前記一般式(II)で表される黄色着色化合物が、下記一般式(V)で表される化合物である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【化 4】



一般式(V)

10

(前記一般式(V)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ前記一般式(II)における R^4 、 R^5 及び R^6 と同義である。 R^{13} 及び R^{15} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に素原子、又はアルキル基を表す。)

【請求項10】

請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物により形成された着色硬化膜。

【請求項11】

20

請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を基板上に付与し、着色硬化性組成物層を形成する工程と、形成された前記着色硬化性組成物層をパターン状に露光し、現像する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

【請求項12】

請求項10に記載の着色硬化膜を備えるカラーフィルタ。

【請求項13】

請求項11に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタ。

【請求項14】

請求項12又は請求項13に記載のカラーフィルタを備える表示装置。

【請求項15】

30

さらに、波長430nm～470nmの範囲内に発光強度のピーク波長を有するLEDバックライトを備える請求項14に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルタ用着色硬化性組成物およびそれを用いてなる着色硬化膜、カラーフィルタの製造方法、着色硬化膜を備えたカラーフィルタに関し、また該カラーフィルタを具備する表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来、携帯電話、モバイルゲーム機、PDA等小型の液晶表示装置、有機EL表示装置では、バックライト光源の使用が必須であり、該バックライト光源の使用に際しては、光源の電源となる二次電池や乾電池等の電気容量による制限があった。バックライト光源を必要とする表示装置に使用されるカラーフィルタの色材としては、輝度が高く、バックライトの輝線をよく透過させて色表示できる着色剤が有利に使用されてきた。

近年、パーソナルコンピュータの表示モニターやテレビ等の用途における液晶表示装置、有機EL表示装置の大型化が進み、大型画面を有する表示装置では、小型の表示画面を有する表示装置よりも、さらに色再現性が重視されている。そのため、カラーフィルタ用途に使用される着色剤には、従来から求められている性能である輝度向上に加え、より高度な画質、すなわち、色純度、コントラストのさらなる向上が求められている。

50

【 0 0 0 3 】

上記要求に対して、顔料の粒子径をより微細化した顔料組成物に、更にアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、光重合開始剤およびその他の成分を加えて着色硬化性組成物とし、これを用いてフォトリソグラフィ法などにより、ガラス等の透明基板上に赤色、緑色、青色等の着色パターンが形成されたカラーフィルタが開発され、実用化されている。

一方、色再現性の向上、消費電力の低減などのために、従来の冷陰極蛍光管（ＣＣＦＬ）に換えて、発光ダイオード（ＬＥＤ）をバックライトの光源に採用する開発が進んでいる。ＬＥＤ光源はＣＣＦＬ光源に比べて、応答性に優れ、また、原料に水銀を使用する必要がないことから環境汚染の懸念がないという点においても優れるといった長所がある。

【 0 0 0 4 】

ＬＥＤ光源としては、例えば青色ＬＥＤとＹＡＧ系蛍光体を組み合わせて混色させた白色ＬＥＤ（例えば、特許文献１、２参照。）など、種々の蛍光体を用いて種々の色を発光するＬＥＤ光源が開発されている。

このようなＬＥＤの開発においても、色再現性の向上、消費電力の低減のための高輝度が求められているが、従来使用されていたＣＣＦＬで用いられるカラーフィルタをそのまま白色ＬＥＤに使用しても、光源の特性が異なるため、表示装置において所望の色相を得ることは困難であり、このため、白色ＬＥＤにマッチングした色相を有するカラーフィルタの開発が求められているのが現状である。

【 0 0 0 5 】

従来、カラーフィルタの着色領域を形成するための着色硬化性組成物（以下、適宜、レジスト組成物と称する）に用いられる着色剤における色相形成の主軸として使用される顔料分散系、即ち、着色剤としての顔料、顔料分散剤及び分散媒を含む顔料分散組成物においては、顔料の粗大粒子による光散乱の発生、分散安定性不良による粘度上昇等の問題が起きやすく、さらに、顔料を用いて所望の色相を得るという色相調整が本質的に困難であることから、白色ＬＥＤをバックライトに用いた場合のカラーフィルタ用途に適切な色相を実現する顔料分散体を得ることは困難であった。

【 0 0 0 6 】

このため、白色ＬＥＤと併用するカラーフィルタにおいて光源とのマッチング適性が高く、色相調整が容易な染料を着色剤として用いる検討が進められている。着色剤として染料を使用することにより、染料自体の色純度やその色相の鮮やかさにより、表示装置において画像表示させたときの表示画像の色相や輝度を高めることができ、かつ、顔料に起因する粗大粒子の懸念がなくコントラストを向上することができるといった利点がある。

【 0 0 0 7 】

カラーフィルタ用着色硬化性組成物に用いられる染料の例としては、ジピロメテン染料、ピリミジンアゾ染料、ピラゾールアゾ染料、キサンテン染料など、トリアリールメタン染料、多種多様な染料母体を持つ化合物が提案されている（例えば、特許文献２～５参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 7 5 3 7 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 2 9 2 9 7 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 0 3 9 4 7 8 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 0 6 - 2 3 0 2 1 0 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 1 0 - 2 5 6 5 9 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上述の公知の染料を着色剤として用いた場合には、２種以上を併用しても、カラーフィルタに好適な緑色画素としての色相が得られず、得られた着色画素は、白

10

20

30

40

50

色LEDを用いたバックライトとの組み合わせにおいて所望の色再現性が達成されないものであった。このため、CCFLのみならず、白色LEDを用いたバックライトに適用した場合においても、好ましい色相、コントラスト、及び、輝度を有するカラーフィルタを提供しうる着色硬化性組成物が待ち望まれていた。

【0010】

本発明は上記した問題に鑑みてなされたものであり、本発明の課題とするところは、白色LED光源に対しても、色相が良好で高い輝度を有する青色画素を形成しうるカラーフィルタ用着色硬化性組成物を提供することである。また、本発明の他の課題は、前記着色硬化性組成物を用いて得られた、色特性の良好な着色硬化膜及びその製造方法、さらには、該着色硬化膜を備えるカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを具備する液晶表示装置を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記的手段、即ち、特定の対称構造を有するジピラゾロトリアゾール化合物を着色剤として用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

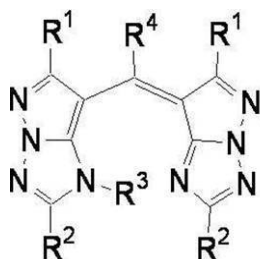
<1> 下記(A)、(B)及び(C)の各成分を含有するカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

(A) 下記一般式(I)で表される化合物及び下記一般式(II)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の着色剤

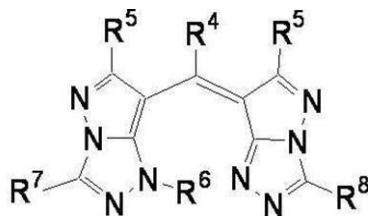
20

【0012】

【化1】



一般式(I)



一般式(II)

30

【0013】

(前記一般式(I)中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在するR¹及びR²はそれぞれ互いに同じでも、異なってもよい。前記一般式(II)中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在するR⁵は互いに同じでも、異なってもよい。)

40

(B) 前記(A)着色剤とは異なる色相を有する着色剤

(C) 重合性化合物

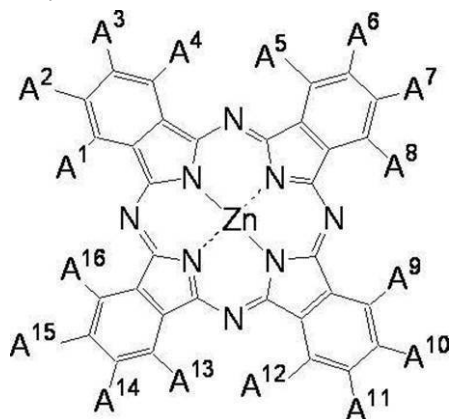
【0014】

<2> 前記(B)着色剤が、380nm以上800nm以下の波長域における最大吸収ピーク波長が500nm以上800nm以下の範囲にある着色剤である<1>に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

<3> 前記(B)着色剤が、下記一般式(III)で表される亜鉛フタロシアニン化合物である<1>又は<2>記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【0015】

【化 2】



一般式(III)

10

【0016】

(前記一般式(III)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、及び A^{16} はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はチオアルコキシ基を表す)

<4> 前記(B)着色剤がハロゲン化されたフタロシアニン亜鉛錯体であることを特徴とする<1>~<3>のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

20

<5> さらに、(D)光重合開始剤を含有する<1>~<4>のいずれか1項に記載のカラーフィルタ着色硬化性組成物。

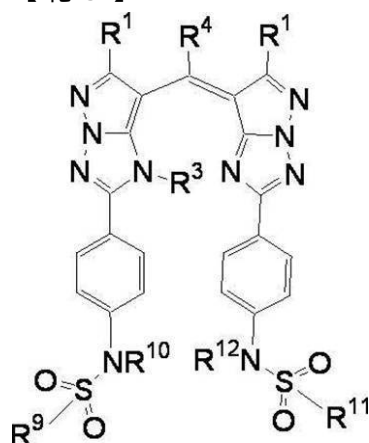
<6> 前記(D)光重合開始剤が、オキシム化合物である<5>に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

<7> さらに、脂肪族多官能メルカプト化合物を含有する<1>~<6>のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

<8> 前記一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(IV)で表される化合物である<1>~<7>のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【0017】

【化 3】



一般式(IV)

30

40

【0018】

(前記一般式(IV)中、 R^1 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ前記一般式(I)における R^1 、 R^3 及び R^4 と同義である。 R^9 、及び R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{10} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、又はアルキル基を表す。

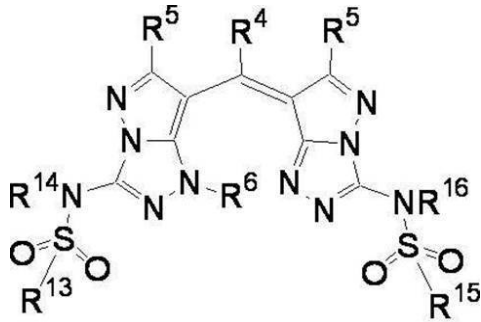
<9> 前記一般式(II)で表される化合物が、下記一般式(V)で表される化合物で

50

ある< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用着色硬化性組成物。

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



一般式(V)

【 0 0 2 0 】

(前記一般式 (V) 中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ前記一般式 (I I) における R^4 、 R^5 及び R^6 と同義である。 R^{13} 及び R^{15} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、又はアルキル基を表す。)

< 1 0 > < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物により形成された着色硬化膜。

< 1 1 > < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の着色硬化性組成物を基板上に付与し、着色硬化性組成物層を形成する工程と、形成された前記着色硬化性組成物層をパターン状に露光し、現像する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

< 1 2 > < 1 0 > に記載の着色硬化膜を備えるカラーフィルタ。

< 1 3 > < 1 1 > に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタ。

< 1 4 > < 1 1 > 又は < 1 2 > に記載のカラーフィルタを備える表示装置。

< 1 5 > さらに、波長 430 nm ~ 470 nm の範囲内に発光強度のピーク波長を有する LED バックライトを備える < 1 4 > に記載の表示装置。

【 0 0 2 1 】

本発明の着色硬化性組成物は、着色剤として、一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (I I) で表される化合物から選索される少なくとも 1 種の着色剤〔以下、(A) 特定着色剤と称することがある〕を含む。

本発明に係る (A) 特定着色剤は、黄色の色相を有し、450 nm ~ 500 nm における吸収スペクトルの切れが良好であるため、高い色純度と輝度を発現したカラーフィルタを形成しうる特性を有する。この特性は (A) 特定着色剤の分子構造が高い剛直性を持つことに起因した効果と推定される。

白色 LED を用いたカラーフィルタでは、光源に起因する 480 nm の輝線がないことから、青色画素に添加する黄色着色剤の添加量が少なくても良好な色相を発現しうるために、本発明に係る (A) 特定着色剤の分子構造に起因して、同じ或いは類似の主骨格を有する他の着色剤に比較して溶解性が若干低いものの、特定着色剤が有する溶解性においても、その性能が十分発現されるため、溶解性がより高い着色剤である、前記の同じ種骨格或いは類似の主骨格を有する他の着色剤を使用した場合に比較しても、高い色純度とともに、高輝度を達成したカラーフィルタ用の着色硬化膜を提供できると考えられる。

【 0 0 2 2 】

さらに本発明においては、(A) 特定着色剤は、その剛直構造に由来する急峻な吸収スペクトルを有するものであり、蛍光強度は低く、高いコントラストが実現可能である。一般に、色素が剛直構造であることにより急峻な吸収スペクトルを与える場合、その剛直性に由来し蛍光強度が増すことが知られている。しかし本発明に係る (A) 特定着色剤は、分子内に N - N ヘテロ結合を持つことで、N - N 結合の熱振動による励起エネルギーの失

10

20

30

40

50

活が効率的に発生しうるため、急峻な吸収スペクトルを持ちながらも蛍光強度が低い特徴を持ち、高輝度、高コントラストを両立した優れた性能を示す。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、白色LED光源に対しても、色相が良好で高い輝度を有する青色画素を形成しうるカラーフィルタ用着色硬化性組成物を提供することができる。また、本発明によれば、前記着色硬化性組成物を用いて得られた、色特性の良好な着色硬化膜及びその製造方法、さらには、該着色硬化膜を備えるカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを具備する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形態】

【0024】

以下、本発明の着色硬化性組成物、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、及び該カラーフィルタを用いた表示装置について詳細に説明する。

【0025】

なお、本明細書においては、置換基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、特に断りのない限り、無置換のものとともにさらに置換基を有するものを包含する意味で使用される。例えば、「アルキル基」と記載する場合、アルキル基は、無置換のアルキル基、及び置換基をさらに有するアルキル基を包含する意味で用いられる。その他の置換基（原子団）も同様である。

【0026】

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、全固形分とは、着色感放射線性組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

【0027】

また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、又は、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、又は、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、又は、いずれかを表す。

また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

【0028】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

【0029】

<カラーフィルタ用着色硬化性組成物>

本発明の着色硬化性組成物は少なくとも、（A）下記一般式（I）で表される化合物及び下記一般式（II）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の着色剤、（B）前記（A）着色剤とは異なる色相を有する着色剤、及び、（C）重合性化合物を含んでなる。

以下、本発明のカラーフィルタ用着色硬化性組成物に含有される各成分について記述する。

【0030】

<成分（A）：一般式（I）で表される化合物及び下記一般式（II）で表される化合物から選ばれる着色剤（特定着色剤）>

本発明の着色硬化性組成物は、下記一般式（I）で表される化合物及び下記一般式（II）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の着色剤〔（A）特定着色剤〕を含有

10

20

30

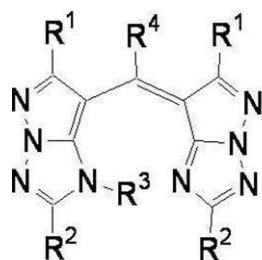
40

50

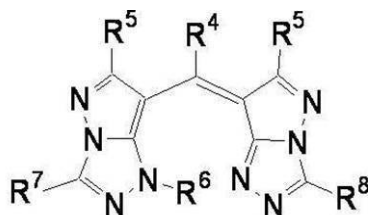
する。該 (A) 特定着色剤は黄色の色相を有する着色剤である。

【0031】

【化5】



一般式(I)



一般式(II)

10

【0032】

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在する R^1 及び R^2 はそれぞれ互いに同じでも、異なってもよい。

前記一般式 (II) 中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、シアノ基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、分子内に複数存在する R^5 は互いに同じでも、異なってもよい。

20

【0033】

(A) 特定着色剤の構造としてより好ましい置換基について説明する。一般式 (I) における R^1 及び一般式 (II) における R^5 としては、アルキル基、アリール基、又はシアノ基が好ましく、アルキル基、及び、アリール基はさらに置換基を有していてもよい。ここで、アルキル基及びアリール基に導入可能な置換基としては、アルコキシ基、チオアルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子などが挙げられる。

R^1 及び R^5 としては、より好ましくは *t*-ブチル基、フェニル基、又は *o*-メチルフェニル基が挙げられる。

一般式 (I) における R^3 としてより好ましくは水素原子であり、一般式 (I) 及び一般式 (II) における R^4 として好ましくは水素原子、又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

30

R^2 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、シアノ基、アリール基、及び、ヘテロアリール基のいずれであってもよいが、その構造中に置換アルキル基、PEO鎖（ポリエチレングリコール）、PPO鎖（ポリプロピレングリコール）、アンモニウム塩、及び重合性基から選択される部分構造を有する、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、又は、カルボニルアミノ基であることが好ましく、より好ましくは前記部分構造を有するスルホニルアミノ基である。分子内に複数存在する R^2 は互いに同じでも、異なってもよいが、合成適性上は同じであることが好ましい。

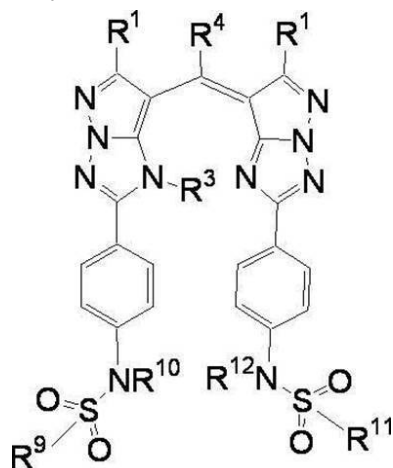
40

【0034】

(A) 特定着色剤のうち、一般式 (I) で表される化合物は下記一般式 (IV) で表される化合物であることが、また、一般式 (II) で表される化合物は下記一般式 (V) で表される化合物であることがより好ましい態様である。

【0035】

【化 6】



10

一般式(IV)

【0036】

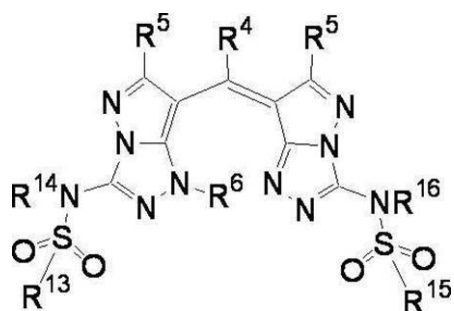
前記一般式(IV)中、 R^1 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ前記一般式(I)における R^1 、 R^3 及び R^4 と同義であり、好ましい例も同様である。 R^9 、及び R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{10} 及び R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

20

R^{10} 及び R^{12} としてはそれぞれ水素原子が好ましい。 R^9 、及び R^{11} としてはそれぞれ、置換もしくは非置換のアルキル基であるか、或いは、PEO鎖(ポリエチレングリコール)、PPO鎖(ポリプロピレングリコール)鎖、アンモニウム塩、及び、重合性基から選ばれる部分構造を持つアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であることが好ましく、より好ましくは炭素数2~8のアルキル基、または、アルキル鎖上に(メタ)アクリル酸基を有する置換アルキル基が好ましい。

【0037】

【化 7】



30

一般式(V)

【0038】

前記一般式(V)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ前記一般式(II)における R^4 、 R^5 及び R^6 と同義であり、好ましい例も同様である。 R^{13} 及び R^{15} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 R^{14} 及び R^{16} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

40

R^{14} 及び R^{16} としてはそれぞれ水素原子が好ましい。 R^{13} 及び R^{15} としては置換アルキル基であるか、或いは、PEO鎖(ポリエチレングリコール)、PPO鎖(ポリプロピレングリコール)鎖、アンモニウム塩、重合性基から選ばれる部分構造を持つアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であることが好ましく、より好ましくは炭素数2~8のアルキル基、または、アルキル鎖上に(メタ)アクリル酸基を有する置換アルキル基が好ましい。

【0039】

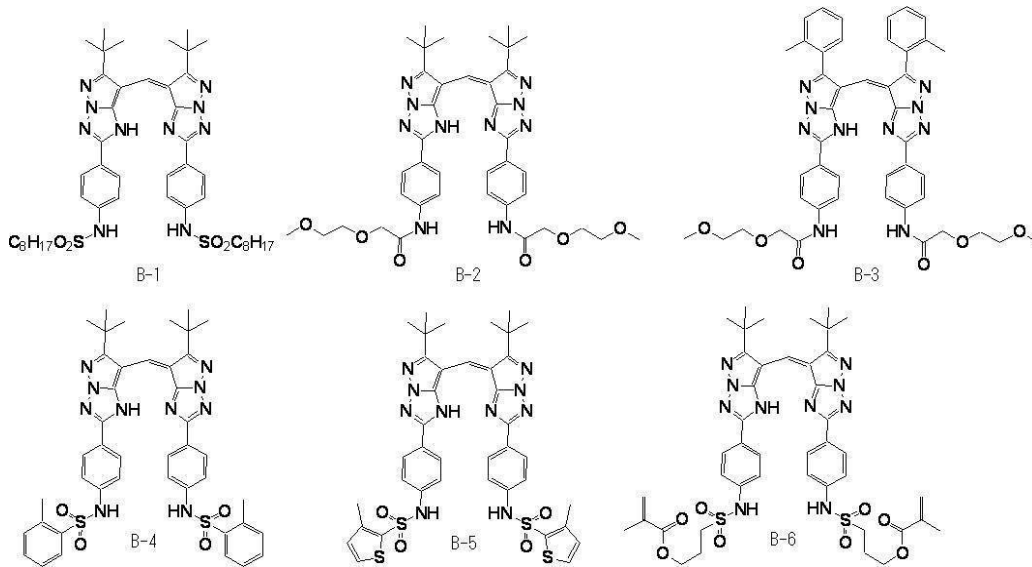
50

本発明で用いられる（Ａ）特定着色剤の具体例を以下に示す。

一般式（Ｉ）で表される着色剤、及び、その好ましい態様である一般式（ＩＶ）で表される着色剤の例としては、下記例示化合物（Ｂ－１）～（Ｂ－８）が挙げられ、一般式（ＩＩ）で表される着色剤、或いは、その好ましい態様である一般式（Ｖ）で表される着色剤の例としては、（Ｂ－９）～（Ｂ－１５）がそれぞれ挙げられるが、本発明は、これらに限定されるわけではない。

【 ０ ０ ４ ０ 】

【 化 ８ 】

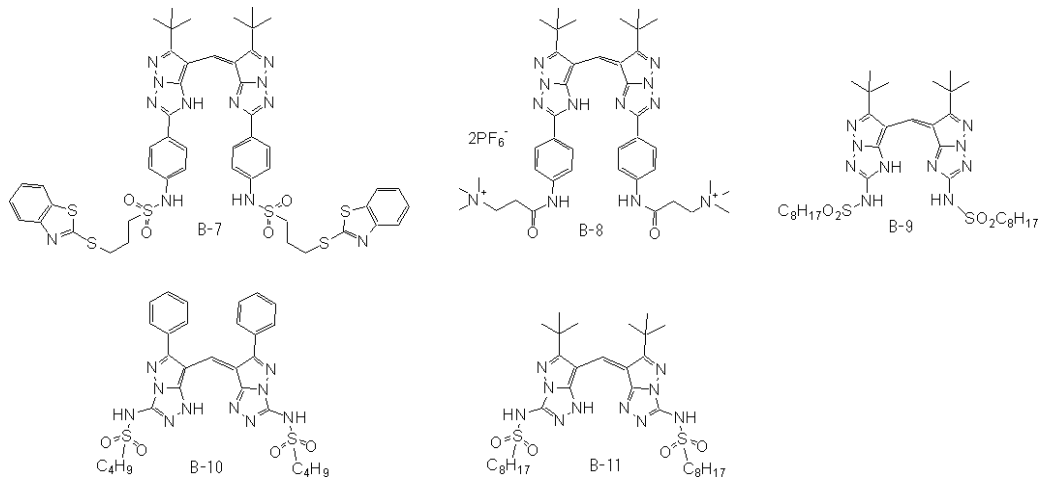


10

20

【 ０ ０ ４ １ 】

【 化 ９ 】

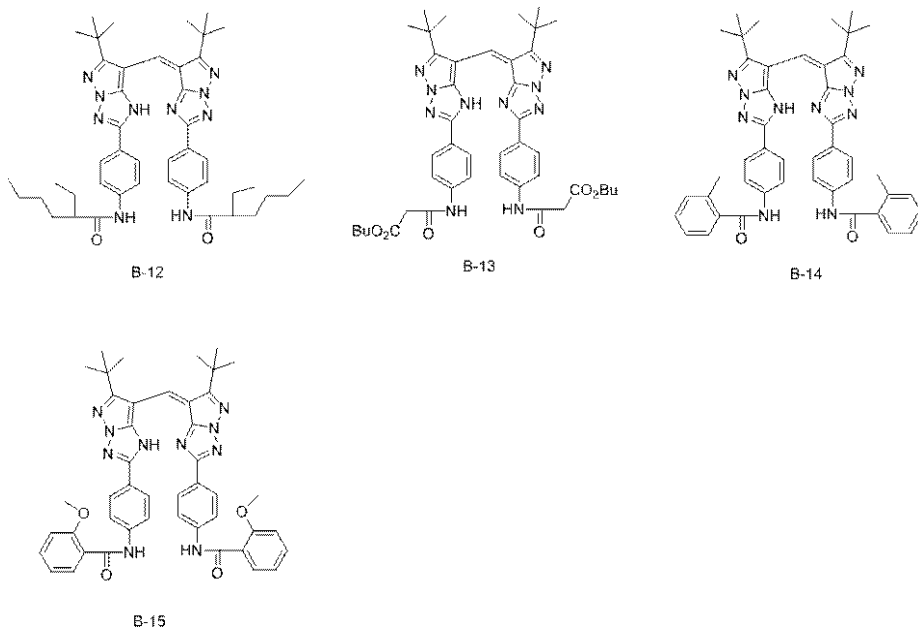


30

40

【 ０ ０ ４ ２ 】

【化 10】



10

【0043】

20

本発明の着色硬化性組成物には、前記（A）特定着色剤は１種のみを含んでもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の着色硬化性組成物における（A）特定着色剤の含有量は目的に応じて適宜選択されるが、カラーフィルタの着色画素を形成する目的に使用する場合、着色硬化性組成物の全固形分に対して、０．５質量％～７０質量％であることが好ましく、１０質量％～４０質量％であることがより好ましい。

【0044】

<成分（B）：前記（A）特定着色剤とは異なる色相を有する着色剤>

<成分（B）：前記（A）特定着色剤とは異なる色相を有する着色剤>

本発明の着色硬化性組成物には、前記（A）特定着色剤に加え、（A）特定着色剤とは構造が異なり、異なる色相を有する着色剤〔以下、適宜、（B）他の着色剤と称する〕を含有する。（B）他の着色剤としては、可視光波長域に吸収を有する公知の染料、染料誘導体、顔料および顔料分散物から選択すればよい。

30

なお、（A）特定着色剤は、最大吸収ピーク波長（ λ_{max} ）を４２０nm～４８０nmに有することから、（B）他の着色剤としては、可視光の波長域である３８０nm以上８００nm以下における最大吸収ピーク波長が４２０nm未満であるか、４８０nmを超える着色剤、即ち、（A）特定着色剤とは色相の異なる着色剤を指す。

本明細書においては、着色剤の最大吸収ピーク波長は、測定対象となる着色剤を含む染料溶液又は顔料分散液を、測定可能な濃度（例えば、吸光度０．８～１．０となる濃度）となるように溶剤を用いて調整し、CARY 5 / UV - 可視分光光度計（市販品：パリアン製）を用いて測定した値を採用している。

40

（B）他の着色剤として用いられる前記（A）着色剤とは色相及び構造の異なる染料化合物としては、着色画像の色相に影響を与えないものであればどのような構造であってもよく、例えば、アントラキノン系（例えば、特開２００１－１０８８１号公報に記載のアントラキノン化合物）、フタロシアニン系（例えば、米国特許２００８／００７６０４４Ａ１に記載のフタロシアニン化合物）、キサンテン系（例えば、シー・アイ・アシッド・レッド２８９（C. I. Acid Red 289）、トリアリールメタン系（例えば、シー・アイ・アシッドブルー７（C. I. Acid Blue 7）、シー・アイ・アシッドブルー８３（C. I. Acid Blue 83）、シー・アイ・アシッドブルー９０（C. I. Acid Blue 90）、シー・アイ・ソルベント・ブルー３８（C. I. S

50

olvent Blue 38)、シー・アイ・アシッド・バイオレット 17 (C. I. Acid Violet 17)、シー・アイ・アシッド・バイオレット 49 (C. I. Acid Violet 49)、シー・アイ・アシッド・グリーン 3 (C. I. Acid Green 3)、メチン染料、などが挙げられる。

【0045】

(B)他の着色剤として用いられる前記(A)着色剤とは色相の異なる顔料化合物としては、例えば、ペリレン、ペリノン、キナクリドン、キナクリドンキノン、アントラキノン、アントアントロン、ベンズイミダゾロン、ジスアゾ縮合、ジスアゾ、アゾ、インダントロン、フタロシアニン、トリアリールカルボニウム、ジオキサジン、アミノアントラキノン、ジケトピロロピロール、インジゴ、チオインジゴ、イソインドリン、イソインドリノン、ピラントロンもしくはイソピオラントロン等が挙げられる。更に詳しくは、例えば、ピグメント・レッド 190、ピグメント・レッド 224、ピグメント・バイオレット 29 等のペリレン化合物顔料、ピグメント・オレンジ 43、もしくはピグメント・レッド 194 等のペリノン化合物顔料、ピグメント・バイオレット 19、ピグメント・バイオレット 42、ピグメント・レッド 122、ピグメント・レッド 192、ピグメント・レッド 202、ピグメント・レッド 207、もしくはピグメント・レッド 209 のキナクリドン化合物顔料、ピグメント・レッド 206、ピグメント・オレンジ 48、もしくはピグメント・オレンジ 49 等のキナクリドンキノン化合物顔料、ピグメント・イエロー 147 等のアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド 168 等のアントアントロン化合物顔料、ピグメント・ブラウン 25、ピグメント・バイオレット 32、ピグメント・オレンジ 36、ピグメント・イエロー 120、ピグメント・イエロー 180、ピグメント・イエロー 181、ピグメント・オレンジ 62、もしくはピグメント・レッド 185 等のベンズイミダゾロン化合物顔料、ピグメント・イエロー 93、ピグメント・イエロー 94、ピグメント・イエロー 95、ピグメント・イエロー 128、ピグメント・イエロー 166、ピグメント・オレンジ 34、ピグメント・オレンジ 13、ピグメント・オレンジ 31、ピグメント・レッド 144、ピグメント・レッド 166、ピグメント・レッド 220、ピグメント・レッド 221、ピグメント・レッド 242、ピグメント・レッド 248、ピグメント・レッド 262、もしくはピグメント・ブラウン 23 等のジスアゾ縮合化合物顔料、

【0046】

ピグメント・イエロー 13、ピグメント・イエロー 83、もしくはピグメント・イエロー 188 等のジスアゾ化合物顔料、ピグメント・レッド 187、ピグメント・レッド 170、ピグメント・イエロー 74、ピグメント・イエロー 150、ピグメント・レッド 48、ピグメント・レッド 53、ピグメント・オレンジ 64、もしくはピグメント・レッド 247 等のアゾ化合物顔料、ピグメント・ブルー 60 等のインダントロン化合物顔料、ピグメント・グリーン 7、ピグメント・グリーン 36、ピグメント・グリーン 37、ピグメント・グリーン 58、ピグメント・ブルー 16、ピグメント・ブルー 75、もしくはピグメント・ブルー 15 等のフタロシアニン化合物顔料、ピグメント・ブルー 56、もしくはピグメント・ブルー 61 等のトリアリールカルボニウム化合物顔料、ピグメント・バイオレット 23、もしくはピグメント・バイオレット 37 等のジオキサジン化合物顔料、ピグメント・レッド 177 等のアミノアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド 254、ピグメント・レッド 255、ピグメント・レッド 264、ピグメント・レッド 272、ピグメント・オレンジ 71、もしくはピグメント・オレンジ 73 等のジケトピロロピロール化合物顔料、ピグメント・レッド 88 等のチオインジゴ化合物顔料、ピグメント・イエロー 139、ピグメント・オレンジ 66 等のイソインドリン化合物顔料、ピグメント・イエロー 109、もしくはピグメント・オレンジ 61 等のイソインドリノン化合物顔料、ピグメント・オレンジ 40、もしくはピグメント・レッド 216 等のピラントロン化合物顔料、またはピグメント・バイオレット 31 等のイソピオラントロン化合物顔料が挙げられる。

【0047】

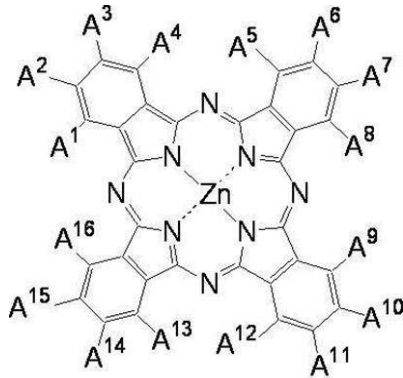
前記黄色の色相、即ち、最大吸収ピーク波長 (max) を 420 nm ~ 480 nm に有する (A) 特定着色剤と組み合わせて用いられる (B) 他の着色剤としては、カラーフ

ィルタ用途に適するという観点からは、380nm以上800nm以下の波長域において500nm以上800nm以下の波長域に最大吸収ピーク波長を有するものが好ましく、550nm以上700nm以下の波長域に最大吸収ピーク波長を有するものがより好ましく、緑色の色相、即ち、600nm以上700nm以下の長域に最大吸収ピーク波長を有するものが最も好ましい。前記波長域に最大吸収ピーク波長を有する着色剤としては、具体的には、例えば、ピグメント・グリーン36やピグメント・グリーン58などが挙げられる。

また、好ましい顔料の構造に着目すれば、(B)他の着色剤としては、下記一般式(III)で表される亜鉛フタロシアニン化合物が好ましく挙げられる。

【0048】

【化11】



一般式(III)

【0049】

前記一般式(III)中、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸、A⁹、A¹⁰、A¹¹、A¹²、A¹³、A¹⁴、A¹⁵、及びA¹⁶はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はチオアルコキシ基を表す。

上記一般式(III)中、A¹～A¹⁶は、好ましくは、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、または臭素原子を表し、これらの少なくとも8つは、臭素原子であることが好ましい。

前記亜鉛フタロシアニン化合物において、A¹～A¹⁶のうち8個以上が臭素原子であることによって、黄味を帯びた明度の高い緑色を呈し、カラーフィルタの緑色画素部の形成に使用するのに最適である。本発明の(B)他の着色剤としては、臭素原子を10個以上有する亜鉛フタロシアニン化合物が最も好適である。

【0050】

亜鉛フタロシアニン化合物の平均組成は、マスペクトロスコピーに基づく質量分析と、フラスコ燃焼イオンクロマトグラフによるハロゲン含有量分析から容易に求められる。

亜鉛フタロシアニン化合物は、例えば、クロルスルホン酸法、ハロゲン化フタロニトリル法、熔融法等の様な公知の製造方法で製造できる。より具体的な製造方法については、特開2008-19383号公報、特開2007-320986号公報、特開2004-70342号公報等に詳細に記載されている。

また、C.I. Pigment Green 58として公知の顔料も、本発明における臭素化フタロシアニン顔料に包含される顔料である。

カラーフィルタ用着色硬化性組成物に用いられる亜鉛フタロシアニン化合物としては、平均一次粒子径が10nm～40nmの範囲のものが好ましい。この範囲の平均一次粒子径の亜鉛フタロシアニン化合物と前記(A)特定着色剤とを用いることにより、分散性安定性や着色力に優れ、かつ、輝度が高く、コントラストの高いカラーフィルタ用着色硬化性組成物を得ることができる。

【0051】

なお、本発明における平均一次粒子径とは、透過型電子顕微鏡で視野内の粒子を撮影し、二次元画像上の、凝集体を構成する亜鉛フタロシアニン系顔料の一次粒子の100個に

10

20

30

40

50

つき、その長い方の径（長径）と短い方の径（短径）の平均値を各々求め、それを平均した値である。

【0052】

平均一次粒子径が10nm～40nmの範囲である亜鉛フタロシアニン系顔料を得るにあたっては、いずれの方法で微粒子化されたものでもよいが、容易に結晶成長を抑制でき、かつ平均一次粒子径の比較的小さい顔料粒子が得られる点で、ソルベントソルトミリング処理を採用するのが好ましい。また、平均一次粒子径が10nm～40nmの範囲である臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、市販品としても入手可能であり、DIC（株）より購入することも可能である。

【0053】

前記（B）他の着色剤として顔料を用いる場合には、顔料分散物を予め調製して用いることが好ましい。顔料分散物は、例えば、特開平9-197118号公報や特開2000-239544公報の記載に従って調整することができる。

前記（B）他の着色剤としての染料または顔料を用いる場合の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で使用すればよく、本発明の着色硬化性組成物の全固形分に対して、0.5質量％～70質量％であることが好ましい。（B）他の着色剤を使用する場合、（A）特定着色剤100質量部に対して、（B）他の着色剤は、20質量部～500質量部の割合で使用される。

【0054】

<成分（C）：重合性化合物>

本発明の着色硬化性組成物は、少なくとも一種の重合性化合物を含有する。重合性化合物としては、例えば、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を挙げることができる。

少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、公知の成分から選択して用いることができ、具体的には、特開2006-23696号公報の段落番号[0010]～[0020]に記載の成分や、特開2006-64921号公報の段落番号[0027]～[0053]に記載の成分を挙げることができる。

【0055】

（C）重合性化合物について、その構造や、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、着色硬化性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、着色硬化性組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、着色剤（顔料）、バインダーポリマー等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

【0056】

重合性化合物としては、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン付加重合性化合物も好適であり、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協

10

20

30

40

50

会誌 vol. 20、No. 7、300～308 ページ (1984 年) に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0057】

具体例としては、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、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ヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートEO変性体などを、並びに、市販品としては、NKエステル A-TMMT、NKエステル A-TMM-3、NKオリゴUA-32P、NKオリゴUA-7200(以上、新中村化学工業(株)製)、アロニックス M-305、アロニックス M-306、アロニックス M-309、アロニックス M-450、アロニックス M-402、TO-1382(以上、東亜合成(株)製)、V#802(大阪有機化学工業(株)製)、カヤラト[®] D-330、カヤラド D-320、カヤラド D-310、カヤラド DPHA(以上、日本化薬(株)製)等を、それぞれ好ましい例として挙げる事ができる。

また、重合性化合物は2種以上を併用してもよく、例えば、硬化露光感度、および現像性調整の観点から、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートEO変性体等のEO変性体と、を組合せて用いることが好ましい。これらの組合せによりパターンニング適性をより向上させることができる。

【0058】

着色硬化性組成物に含まれる重合性化合物は1種のみでもよく、既述のように目的に応じて2種以上を併用してもよい。

着色硬化性組成物の全固形分中における(C)重合性化合物の含有量(2種以上の場合は総含有量)としては、特に限定はなく適宜選択されるが、本発明の効果をより効果的に得る観点から、10質量%～80質量%が好ましく、15質量%～75質量%がより好ましく、20質量%～60質量%が特に好ましい。

【0059】

本発明の着色硬化性組成物は、さらに必要に応じて、光重合開始剤、着色化合物、有機溶剤、架橋剤、界面活性剤、充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、増感剤や光安定剤など各種添加剤を含んでいてもよい。

【0060】

<成分(D):光重合開始剤>

本発明の着色硬化性組成物は、少なくとも一種の光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は、前記(C)重合性化合物を重合させ得るものであれば、特に制限はなく、特性、開始種の発生効率、吸収波長、入手性、コスト等を考慮して選ばれることが好ましい。

光重合開始剤は、露光により感光し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。なかでも、波長300nm以上の活性光線に感応し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物が好ましい。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光重合開始剤についても、増感剤と組み合わせることで好ましく用いることができる。

【0061】

光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物およびハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも1つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。光重合開始剤の具体例については、特開2004-295116号公報の段落〔0070〕～〔0077〕に記載のものが挙げられる。なかでも、有機ハロゲン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、オキシム系化合物などが好ましく、重合反応が迅速である点等から、オキシム系化合物が好ましい。

【 0 0 6 2 】

前記オキシム系化合物（以下、「オキシム系光重合開始剤」ともいう。）としては、特に限定はなく、例えば、特開 2 0 0 0 - 8 0 0 6 8 号公報、W O 0 2 / 1 0 0 9 0 3 A 1、特開 2 0 0 1 - 2 3 3 8 4 2 号公報等に記載のオキシム系化合物が挙げられる。

具体的な例としては、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ブタンジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ペンタンジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ヘキサジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ヘプタンジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - オクタジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (メチルフェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ブタンジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (エチルフェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ブタンジオン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (プチルフェニルチオ) フェニル] - 1 , 2 - ブタンジオン、1 - (O - アセチルオキシム) - 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] エタノン、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - メチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノン、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - エチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノン、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - プチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノン、2 - (ベンゾイルオキシイミノ) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 - オクタノン、2 - (アセトキシイミノ) - 4 - (4 - クロロフェニルチオ) - 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 - ブタノンなどが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

10

20

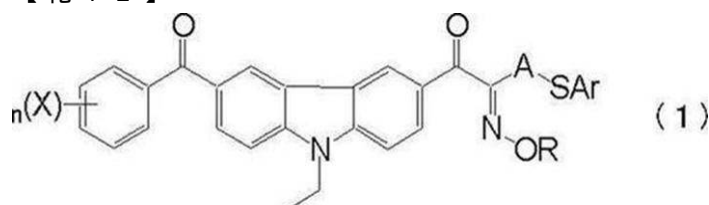
【 0 0 6 3 】

また、本発明においては、感度、経時安定性、後加熱時の着色の観点から、オキシム系化合物として、下記一般式 (1) で表される化合物及び下記一般式 (2) で表される化合物から選らばれる化合物がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

30

【 化 1 2 】



【 0 0 6 5 】

(一般式 (1) 中、R および X は、それぞれ、1 価の置換基を表し、A は、2 価の有機基を表し、A r は、アリール基を表す。n は、0 ~ 5 の整数である。)

40

一般式 (1) における R としては、高感度化の点から、アシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

【 0 0 6 6 】

A としては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、t e r t - ブチル基、ドデシル基）で置換されたアルキレン基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フェニル基、p - トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基）で置換されたアルキレン基が好ましい。

【 0 0 6 7 】

50

Arとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。置換フェニル基の場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基が好ましい。

【0068】

Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基が好ましい。

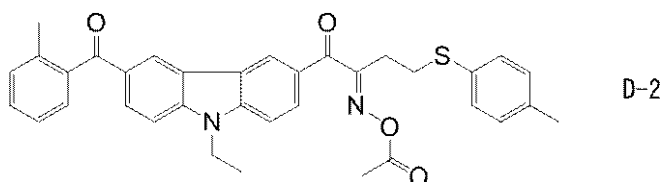
また、一般式(1)におけるnは0~2の整数が好ましい。

10

一般式(1)で表される化合物としては、より具体的には下記(D-2)で示される構造の化合物が好ましい。

【0069】

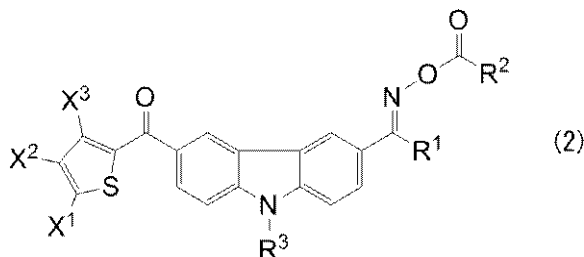
【化13】



20

【0070】

【化14】



30

【0071】

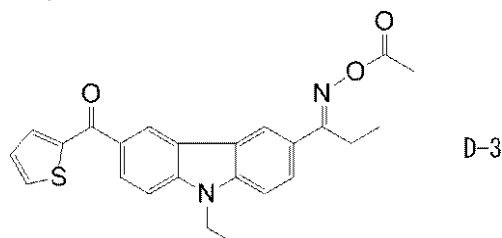
(前記一般式(2)中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^1 は、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、 $-CONRR'$ 、又は $-CN$ を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、又は $-NRR'$ を表す。 R 及び R' は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、これらの基は、ハロゲン原子及び複素環基からなる群より選択される1以上で置換されていてもよく、該アルキル基、及びアラルキル基におけるアルキル鎖を構成する炭素原子の1以上が、不飽和結合、エーテル結合、又はエステル結合に置き換わっていてもよく、 R 及び R' は互いに結合して環を形成していてもよい。

40

一般式(2)で表される化合物としては、より具体的には下記(D-3)で表される構造の化合物が好ましい。

【0072】

【化 15】



【0073】

有機ハロゲン化合物の例としては、具体的には、若林等、「Bull Chem.Soc.Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M.P.Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1(N03), (1970)等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

10

【0074】

ヘキサアリアルバイミダゾール化合物の例としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

20

30

また、特開2004-295116号公報の段落番号0079に記載の公知の光重合開始剤を使用してもよい。

これらのなかでも、(D)光重合開始剤としては、前記オキシム化合物を好適に用いることができ、なかでも、前記(D-2)および(D-3)で表される化合物が好ましい。

【0075】

光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる含有することができる。

光重合開始剤の着色硬化性組成物の全固形分中における含有量(2種以上の場合は総含有量)は、本発明の効果をより効果的に得る観点から、0.5質量%~30質量%であることが好ましく、3質量%~20質量%がさらに好ましく、4質量%~19質量%がより好ましく、5質量%~18質量%が特に好ましい。

40

【0076】

<成分(E):その他の成分>

(E-1:増感剤)

本発明の着色硬化性組成物には増感剤を加えてもよい。本発明に用いる典型的な増感剤としては、クリベロ[J.V.Crivello,Adv.in Polymer Sci,62,1(1984)]に開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビン、N-ビニルカルバゾール、9,10-ジブトキシアントラセン、アントラキノン、ベンゾフェノン、クマリン、ケトクマリン、フェナント

50

レン、カンファキノン、フェノチアジン誘導体などを挙げることができる。増感剤は、光重合開始剤に対し、50～200質量%の割合で添加することが好ましい。

増感剤は、共存する光重合開始剤の感度を向上させるが、さらに、既述のように、適切な増感剤を併用することで、露光波長に直接感応しない光重合開始剤をも、本発明の着色硬化性組成物に適用しうるようになるという利点をも有する。

【0077】

(E-2：連鎖移動剤)

本発明の着色硬化性組成物には連鎖移動剤を用いてもよい。

本発明に用いる連鎖移動剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンなどの複素環を有するメルカプト化合物、及び、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタンなどの脂肪族多官能メルカプト化合物などが挙げられる。

【0078】

連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の添加量は、本発明の着色硬化性組成物の全固形分に対して、0.01質量%～15質量%の範囲であることが、感度ばらつきを低減するという観点から好ましく、0.1質量%～10質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%が特に好ましい。

【0079】

(E-3：重合禁止剤)

本発明の着色硬化性組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

重合禁止剤とは、光や熱により着色硬化性組成物中に発生したラジカル等の重合開始種に対して水素供与(又は、水素授与)、エネルギー供与(又は、エネルギー授与)、電子供与(又は、電子授与)などを実施し、重合開始種を失活させ、重合が意図せず開始されることを抑制する役割をはたす物質である。特開2007-334322号公報の段落0154～0173に記載された重合禁止剤などを用いることができる。

これらのなかでも、重合禁止剤としてはp-メトキシフェノールが好ましく挙げられる。

本発明の着色硬化性組成物における重合禁止剤の含有量は、重合性化合物の全質量に対して、0.0001質量%～5質量%が好ましく、0.001質量%～5質量%がより好ましく、0.001質量%～1質量%が特に好ましい。

【0080】

(E-4：有機溶剤)

本発明の着色硬化性組成物は、少なくとも一種の有機溶剤を含有することができる。

有機溶剤は、並存する各成分の溶解性や着色硬化性組成物としたときの塗布性を満足できるものであれば、基本的には特に制限はなく、特に、バインダー等固形分の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

【0081】

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキルエステル類(例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル(具体的には、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。))、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等(具体的には、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられる。))、2-オキシ

プロピオン酸アルキルエステル類（例：2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル等（具体的には、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル等が挙げられる。））、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル（具体的には、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル等が挙げられる。））、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシブタン酸メチル、2 - オキシブタン酸エチル等が挙げられる。

【0082】

10

また、エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

20

【0083】

これらの有機溶剤は、前述の各成分の溶解性、およびアルカリ可溶性ポリマーを含む場合はその溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

【0084】

30

有機溶剤の着色硬化性組成物における含有量としては、組成物中の全固形分濃度が5質量% ~ 80質量%になる量が好ましく、5質量% ~ 60質量%になる量がより好ましく、10質量% ~ 60質量%になる量が特に好ましい。

【0085】

(E - 5 : 架橋剤)

本発明の着色硬化性組成物に補足的に架橋剤を用い、着色硬化性組成物を硬化させてなる着色硬化膜の硬度をより高めることもできる。

架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば、特に限定はなく、例えば、(a) エポキシ樹脂、(b) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。なかでも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

40

架橋剤の具体例などの詳細については、特開2004 - 295116号公報の段落番号0134 ~ 0147の記載を参照することができる。

【0086】

(E - 6 : 界面活性剤)

本発明の着色硬化性組成物は、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は、両性のいずれでも

50

使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、K P（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（J E M C O社製）、メガファック（D I C（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子（株）製）P o l y F o x（O M N O V A社製）等の各シリーズを挙げることができる。

【0087】

また、界面活性剤として、下記一般式（1）で表される繰り返し単位A及び繰り返し単位Bを含み、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

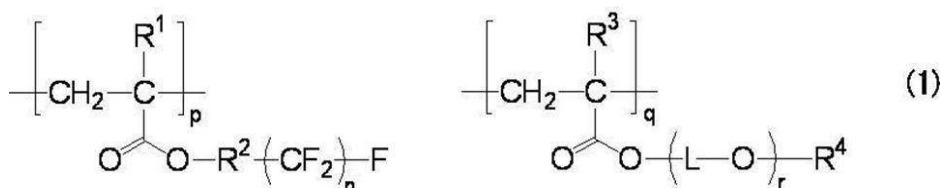
10

【0088】

【化16】

構成単位A

構成単位B



20

【0089】

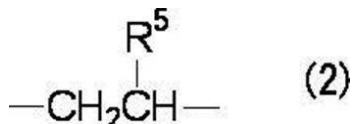
（式（1）中、R¹及びR³はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、R⁴は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、Lは炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、p及びqは重合比を表す質量基準百分率であり、pは10質量%以上80質量%以下の数値を表し、qは20質量%以上90質量%以下の数値を表し、rは1以上18以下の整数を表し、nは1以上10以下の整数を表す。）

前記式（1）におけるLは、下記式（2）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。

30

【0090】

【化17】



【0091】

（式（2）中、R⁵は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2以上3以下のアルキル基がより好ましい。

40

【0092】

前記一般式（1）で表される界面活性剤としての共重合体の重量平均分子量（Mw）は、1,500以上5,000以下がより好ましい。

これらの界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物における（I）界面活性剤の添加量は、（A）特定樹脂100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、0.01質量部～10質量部であることがより好ましく、0.01質量部～1質量部であることが更に好ましい。

【0093】

（E-7：密着改良剤）

50

本発明の着色硬化性組成物は、密着改良剤を含有してもよい。

密着改良剤は、基材となる無機物、例えば、ガラス、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等と硬化膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤、チオール系化合物等が挙げられる。密着改良剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

シランカップリング剤としては、特開2009-98616号公報の段落0048に記載のシランカップリング剤が好ましく、なかでも -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましい。これらは1種単独又は2種以上を併用できる。

本発明の着色硬化性組成物における密着改良剤の含有量は、着色硬化性組成物の全固分量に対して、0.1質量%~20質量%が好ましく、0.2質量%~5質量%がより好ましい。

【0094】

(E-8: バインダーポリマー)

本発明の着色硬化性組成物においては、膜性向上などの観点から、さらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。

バインダーポリマーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どのような化合物を使用しても構わないが、好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0095】

特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0096】

さらに、この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等も有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。形成される画像強度等の点からは、好ましくは30~85質量%である。また、重合性化合物と線状有機高分子重合体は、質量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。好ましい実施形態においてバインダーポリマーは実質的に水不要でアルカリに可溶なものが用いられる。そうすることで、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このような使用法においてはバインダーポリマーの酸価(ポリマー1g当たりの酸含率を化学等量数で表したものと)と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、3~200mg KOH/gであり、好ましい分子量は質量平均分子量で3000から10万の範囲であり、より好ましくは、酸価が50~150mg KOH/g、分子量が1万から5万の

範囲である。

【0097】

(E-9: 現像促進剤)

非露光領域のアルカリ溶解性を促進し、着色硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤は好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸化合物、分子量1000以下の低分子量フェノール化合物である。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等が挙げられる。

【0098】

(E-10: その他の添加物)

本発明の着色硬化性組成物には、必要に応じて、その他の各種添加物、例えば、充填剤、上記以外的高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開2004-295116号公報の段落〔0155〕～〔0156〕に記載のものを挙げるができる。

本発明の着色硬化性組成物においては、特開2004-295116号公報の段落〔0078〕に記載の光安定剤、同公報の段落〔0081〕に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

【0099】

< 着色硬化性組成物の調製 >

本発明の着色硬化性組成物の調製態様については特に制限されないが、例えば、(A) 特定着色剤、(B) その他の着色剤、(C) 重合性化合物、及び、所望により併用される(D) 光重合開始剤、各種添加剤を混合し調製することができる。

【0100】

なお、本発明の着色硬化性組成物の調製に際しては、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、各成分を混合した後、フィルタにより濾過することが好ましい。フィルタは、従来、ろ過用途等に用いられているものが特に限定されことなく用いられる。具体的には、例えば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン樹脂(高密度、超高分子量を含む)等から選ばれる樹脂素材を用いて形成されたフィルタが挙げられる。これらフィルタ素材のなかでも、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、ポリプロピレン(高密度ポリプロピレンを含む)が好ましい。

フィルタの孔径は、0.01 μ m～7.0 μ m程度が適しており、好ましくは0.01 μ m～2.5 μ m程度、さらに好ましくは0.01 μ m～2.0 μ m程度である。フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、後工程において均一な着色硬化性組成物の調製を阻害する、微細な異物が確実に除去され、均一及び平滑な着色硬化性組成物層の形成が可能な着色硬化性組成物となる。

【0101】

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタを用いたフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせ、第1のフィルタを複数のフィルタか

10

20

30

40

50

らなるものとして、第 1 回目のフィルタリングとしてもよい。ここでいう孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第 2 のフィルタは、上述した第 1 のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

また、例えば、第 1 のフィルタでのフィルタリングは、顔料分散物のみにたいして行い、該顔料分散物に他の成分を混合して着色硬化性組成物とした後に、第 2 のフィルタリングを行ってもよい。

10

【0102】

本発明の着色硬化性組成物は、固体撮像素子用のカラーフィルタ、液晶表示装置用のカラーフィルタ、印刷用インク、インクジェット用インク等の各種の用途に適用することができる。

<着色硬化膜>

本発明の着色硬化性組成物を硬化させて得られた着色硬化膜は、色純度が高く、薄層で高い吸光係数が得られ、堅牢性（特に耐熱性及び耐光性）が良好である。さらに、バックライトとして白色 LED を用いた場合にも、本発明の着色硬化膜によれば良好な色相の着色画素を形成しうることから、白色 LED を備える液晶表示装置に適用するカラーフィルタの着色画素形成に用いることでその効果が著しく、特に、液晶表示装置用のカラーフィルタにおける着色画素の形成に適する。

20

任意の基板又は基材上に着色硬化膜を形成する際には、着色硬化性組成物を塗布するか、或いは、基板等を着色硬化性組成物に浸漬することにより、まず、着色硬化性組成物層を形成し、該着色硬化性組成物層を硬化させればよい。また、パターン状の着色硬化膜を形成する場合、基板上にインクジェット記録方法により所望の領域のみに着色硬化性組成物を適用してもよく、捺染やオフセット印刷などの公知の印刷法を適用して所望の領域のみに着色硬化性組成物層を形成してもよいが、高精細なパターンを形成しうるという観点からは、後述する、基板上に着色硬化性組成物層を形成し、パターン状に露光した後、現像して着色硬化性組成物層の未露光部を除去する方法が好ましい。

30

【0103】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタの製造方法は、既述の本発明の着色硬化性組成物を基板上に付与して着色硬化性組成物層（着色層）を形成する工程〔以下、工程（i）とも称する〕と、前記着色硬化性組成物層（着色層）をパターン状に露光した後、未硬化部を現像液で現像除去してパターン状の着色硬化膜を形成する工程〔以下、工程（ii）とも称する〕と、を有する。

即ち、本発明の着色硬化性組成物をガラスなどの基板上に、直接又は他の層を介して、例えば、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、インクジェット塗付等の方法により付与して着色層を形成し、形成された着色層に、所定のマスクパターンを介して露光する等の方法により露光し〔工程（i）〕、露光後に未硬化部を現像液で現像除去することにより着色硬化膜が形成される〔工程（ii）〕。パターン露光は、マスクパターンを介して露光するほか、走査露光により行われてもよい。

40

得られたパターン状の着色硬化膜は例えば、カラーフィルタの画素として有用である。

【0104】

<カラーフィルタ及びその製造方法>

本発明のカラーフィルタは、基板上に、前記本発明の着色硬化性組成物により形成された着色硬化膜備えることを特徴とする。

即ち、以下に記載のカラーフィルタの製造方法により各色（例えば 3 色あるいは 4 色）のパターン状の着色硬化膜（例えば着色画素）を形成することによって、最も好適にカラーフィルタを作製することができる。

50

これにより、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタをプロセス上の困難性が少なく、高品質でかつ低コストに作製することができる。

本発明のカラーフィルタの製造方法では、前記工程（ｉｉ）で形成されたパターン状の着色領域に対して紫外線を照射する工程〔以下、工程（ｉｉｉ）とも称する。〕及び／又は、紫外線が照射された着色領域に対して加熱処理を行なう工程〔以下、工程（ｉｖ）とも称する。〕から選ばれる少なくとも１つの工程を、更に有する態様が好ましい。

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、より具体的に説明する。

【０１０５】

- 工程（ｉ） -

本発明のカラーフィルタの製造方法では、まず、支持体上に直接又は他の層を介して、既述の本発明の着色硬化性組成物を所望の方法により付与して、着色硬化性組成物からなる塗布膜（着色硬化性組成物層）を形成し、その後、必要に応じて、予備硬化（プリベーク）を行ない、該着色硬化性組成物層を乾燥させる。

10

支持体としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば、シリコン基板や、プラスチック基板等が挙げられる。また、これらの支持体上には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されていたり、密着促進等のために透明樹脂層が設けられたりしていてもよい。また、支持体上には必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

20

また、プラスチック基板は、その表面に、ガスバリアー層及び耐溶剤性層から選ばれる少なくとも１つの層を、さらに有していることが好ましい。

【０１０６】

このほか、支持体として、薄膜トランジスター（ＴＦＴ）方式カラー液晶表示装置の薄膜トランジスター（ＴＦＴ）が配置された駆動用基板（以下、「ＴＦＴ方式液晶駆動用基板」という。）を用い、この駆動用基板上にも、本発明の着色硬化性組成物を用いてなる着色パターンを形成し、カラーフィルタを作製することができる。

ＴＦＴ方式液晶駆動用基板における基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。例えば、ＴＦＴ方式液晶駆動用基板の表面に、窒化ケイ素膜等のパッシベーション膜を形成した基板を用いることができる。

30

【０１０７】

本発明の着色硬化性組成物を支持体上に付与する方法としては、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、バー塗布、インクジェット等の塗布方法が挙げられる。

【０１０８】

工程（ｉ）において、本発明の着色硬化性組成物を支持体上に付与する方法としては、特に限定されるものではないが、スリット・アンド・スピン法、スピネス塗布法等のスリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法という）が好ましい。

40

スリットノズル塗布法において、スリット・アンド・スピン塗布法とスピネス塗布法は、塗布基板の大きさによって条件は異なるが、例えば、スピネス塗布法により第五世代のガラス基板（１１００ｍｍ×１２５０ｍｍ）に着色硬化性組成物を塗布する場合、スリットノズルからの着色硬化性組成物の吐出量は、通常、５００マイクロリットル／秒～２０００マイクロリットル／秒、好ましくは８００マイクロリットル／秒～１５００マイクロリットル／秒であり、また、塗工速度は、通常、５０ｍｍ／秒～３００ｍｍ／秒、好ましくは１００ｍｍ／秒～２００ｍｍ／秒である。

また、工程（ｉ）で用いられる着色硬化性組成物の固形分濃度（着色硬化性組成物塗布液における固形分濃度）としては、通常、１０質量％～２０質量％、好ましくは１３質量％～１８質量％である。

50

【0109】

工程(i)において、通常は、着色硬化性組成物層の形成後にプリベーク処理を施す。必要によっては、プリベーク前に真空処理を施すこともできる。真空乾燥の条件は、真空度が、通常、 13.33 Pa (0.1 torr) \sim 133.32 Pa (1.0 torr)、好ましくは 26.66 Pa (0.2 torr) \sim 66.66 Pa (0.5 torr)程度である。

また、プリベーク処理は、ホットプレート、オープン等を用いて $50 \sim 140$ の温度範囲で、好ましくは $70 \sim 110$ 程度であり、 $10\text{ 秒} \sim 300\text{ 秒}$ の条件にて行うことができる。なお、プリベーク処理には、加熱処理にさらに高周波処理などを併用してもよい。また、着色硬化性組成物層の乾燥を行う場合、プリベーク処理に代えて高周波処理を単独で行うことも可能である。

10

【0110】

また、着色硬化性組成物により形成される着色硬化性組成物層の厚みは、目的に応じて適宜選択される。液晶表示装置用カラーフィルタにおいては、 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m} \sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。また、固体撮像素子用カラーフィルタにおいては、 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。

なお、着色硬化性組成物層の厚みは、プリベーク後の膜厚である。

20

【0111】

- 工程(ii) -

続いて、支持体上に前述のようにして形成された着色硬化性組成物からなる塗布膜(着色硬化性組成物層)に対し、パターン露光が行われる、パターン露光は、例えばフォトリソグラフィを介した露光として行なわれる。

露光に適用し得る光もしくは放射線としては、g線、h線、i線、j線、KrF光、ArF光が好ましく、特にi線が好ましい。照射光にi線を用いる場合、 $100\text{ mJ/cm}^2 \sim 10000\text{ mJ/cm}^2$ の露光量で照射することが好ましい。

【0112】

また、その他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザー光源、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

30

【0113】

～レーザー光源を用いた露光工程～

レーザー光源を用いた露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いることが好ましい。

照射光は、波長が $300\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ の範囲である波長の範囲の紫外光レーザーが好ましく、さらに好ましくは $300\text{ nm} \sim 360\text{ nm}$ の範囲の波長である紫外光レーザーがレジストの感光波長に合致しているという点で好ましい。

具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーのNd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)や、エキシマレーザーのXeCl(308 nm)、XeF(353 nm)を好適に用いることができる。

40

被露光物(パターン)の露光量としては、 $1\text{ mJ/cm}^2 \sim 100\text{ mJ/cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{ mJ/cm}^2 \sim 50\text{ mJ/cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

【0114】

本発明に使用可能な露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、LE5565A(日立ハイテクノロジーズ社製)、Callisto(ブイテクノロジ株式会社製)やEGIS(ブイテクノロジ株式会社製)やDF2200G(大日本スクリーン株式会社製)などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

本発明の製造方法を液晶表示装置用のカラーフィルタの製造に適用する際には、プロキ

50

シミテイ露光機、ミラープロジェクション露光機により、主として、h線、i線を使用した露光が好ましく用いられる。また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、ステッパー露光機にて、主として、i線を使用することが好ましい。なお、TFT方式液晶駆動用基板を用いてカラーフィルタを製造する際には、用いられるフォトマスクは、画素（着色パターン）を形成するためのパターンの他、スルーホール或いはコの字型の窪みを形成するためのパターンが設けられているものが使用される。

【0115】

また、発光ダイオード（LED）及びレーザーダイオード（LD）を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学（株）は、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性放射線を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性放射線源は、UV-LEDであり、特に好ましくは、340～370nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

10

【0116】

紫外光レーザーは平行度が良好なので、露光の際にマスクを使用せずとも、パターン状に露光ができる。しかし、マスクを用いてパターンを露光した場合、さらにパターンの直線性が高くなるのでより好ましい。

20

【0117】

上記のようにして露光された着色硬化性組成物層は加熱することができる。

また、露光は、着色硬化性組成物層中の色材の酸化褪色を抑制するために、チャンバー内に窒素ガスを流しながら行なうことができる。

【0118】

続いて、露光後の着色硬化性組成物層に対して、現像液にて現像が行なわれる。これにより、ネガ型もしくはポジ型の着色パターン（レジストパターン）を形成することができる。現像では、露光後の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化部のみを基板上に残存させる。

現像液は、未硬化部における着色硬化性組成物の塗布膜（着色硬化性組成物層）を溶解する一方、硬化部を溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性水溶液を用いることができる。

30

現像に用いられる有機溶剤としては、本発明の着色硬化性組成物を調製する際に使用できる既述の溶剤が挙げられる。

【0119】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。

40

現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度は、好ましくはpH11～13、更に好ましくはpH11.5～12.5となるように調整するのがよい。

アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

【0120】

現像温度としては、通常は20～30の温度範囲の現像液を用いて行われることが好ましく、現像時間としては20秒～90秒であることが好ましい。

現像は、ディップ方式、シャワー方式、スプレー方式などいずれの方法で現像液を適用

50

してもよく、れにスウィング方式、スピン方式、超音波方式などを組み合わせてもよい。現像液に触れる前に、被現像面を予め水等で湿しておいて、現像ムラを防ぐ方法をとることもできる。また、露光後の着色硬化性組成物層を備える基板を傾斜させて現像処理することもできる。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する場合には、現像浴内を攪拌しつつ現像処理するパドル現像を用いてもよい。

【0121】

現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去するリンス処理を経て、乾燥を施した後、硬化を完全なものとするために、加熱処理（ポストバーク）が施される。

リンス処理は、通常は純水で行なうが、省液のために、最終洗浄で純水を用い、洗浄初期は使用済の純水を使用したり、また、基板を傾斜させて洗浄したり、超音波照射を併用したりする方法を用いてもよい。

【0122】

リンス処理後、水切り、乾燥をした後には通常、約150～250の加熱処理を行なわれる。この加熱処理（ポストバーク）は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式或いはバッチ式で行なうことができる。

【0123】

以上の各工程を、所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返し行うことにより、複色の着色された硬化膜（着色パターン）が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

【0124】

- 工程（iii） -

本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、着色硬化性組成物を用いて形成されたパターン状の着色領域（着色画素）に対して、紫外線照射による後露光を行なうこともできる。

【0125】

- 工程（iv） -

上記のような紫外線照射による後露光が行なわれたパターン状の着色領域に対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色領域を加熱処理（いわゆるポストバーク処理）することにより、着色領域を更に硬化させることができる。この加熱処理は、例えば、ホットプレート、各種ヒーター、オープンなどにより行なうことができる。

加熱処理の際の温度としては、100～300であることが好ましく、更に好ましくは、150～250である。また、加熱時間は、10分～120分程度が好ましい。

【0126】

このようにして得られたパターン状の着色領域（着色硬化膜）は、カラーフィルタにおける画素を構成する。複数の色相の画素を有するカラーフィルタの作製においては、上記の工程（i）、工程（ii）、及び必要に応じて工程（iii）や工程（iv）を所望の色数に合わせて繰り返せばよい。

なお、単色の着色硬化性組成物層の形成、露光、現像が終了する毎に（1色毎に）、前記工程（iii）及び／又は工程（iv）を行なってもよいし、所望の色数の全ての着色硬化性組成物層の形成、露光、現像が終了した後に、一括して前記工程（iii）及び／又は工程（iv）を行なってもよい。

【0127】

本発明のカラーフィルタの製造方法により得られた着色硬化膜、或いは、本発明の着色硬化性組成物により形成された着色硬化膜を備えるカラーフィルタ（本発明のカラーフィルタ）は、本発明の着色硬化性組成物を用いていることから、画像表示したときの彩色が鮮やかでコントラストが高く、堅牢性（特に耐熱性及び耐光性）に優れる。さらに、後述するように、公知のCCFLのみならず、白色LEDをバックライトとして用いた場合に

10

20

30

40

50

においても、良好な色相を再現しうるという優れた効果を奏する。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示装置や固体撮像素子に用いることが可能であり、特に液晶表示装置の用途に好適である。液晶表示装置に用いた場合、染料を着色剤として用い、良好な色相を達成しながら、分光特性及びコントラストに優れた画像の表示が可能となり、更には、白色LEDに対する適性に優れたものとなる。

【0128】

本発明の着色硬化性組成物の用途としては、上記において主にカラーフィルタの着色パターンの形成用途を中心に説明したが、カラーフィルタを構成する着色パターン（画素）を隔離するブラックマトリックスの形成にも適用することができる。

基板上のブラックマトリックスは、カーボンブラック、チタンブラックなどの黒色顔料の遮光顔料を含有する着色硬化性組成物を用い、塗布、露光、及び現像の各工程を経て、その後、必要に応じて、ポストバークすることにより形成することができる。

【0129】

本発明の着色硬化性組成物を基板上に付与して着色層を形成する場合、着色層の乾燥厚みとしては、一般に $0.3\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5\mu\text{m} \sim 3.5\mu\text{m}$ であり、最も望ましくは $1.0\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ である。

【0130】

<表示装置（液晶表示装置、有機EL表示装置）>

本発明のカラーフィルタは、特に、液晶表示装置、および有機EL表示装置等に代表される表示装置用のカラーフィルタとして好適である。このようなカラーフィルタを備えた液晶表示装置および有機EL表示装置は、高品位の画像を表示することができる。

【0131】

表示装置の定義や各表示装置の説明は、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置、に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0132】

本発明のカラーフィルタは、なかでも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に用いたときにその効果が著しい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、本発明のカラーフィルタは、IPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。

【0133】

また、本発明のカラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color-filter On Array）方式にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあつては、カラーフィルタ層に対する要求特性は前述のような通常の要求特性に加え、層間絶縁膜に対する要求特性、即ち低誘電率及び剥離液耐性が必要である。本発明のカラーフィルタは、紫外光レーザーによる露光方法に加え、本発明が規定する画素の色相や膜厚を選択することによって、露光光である紫外光レーザーの透過性を高めるものと考えられる。これによって、着色画素の硬化性が向上し、欠けや剥がれ、ヨレのない画素を形成できるので、TFT基板上に直接または間接的に設けた着色層の、特に剥離液耐性が向上し、COA方式の液晶表示装置に有用である。低誘電率の要求特性をより向上させるためには、カラーフィルタ層の上にさらに、樹脂被膜を設けてもよい。

【0134】

COA方式により形成される着色層には、着色層上に配置されるITO電極と着色層の下方の駆動用基板の端子とを導通させるために、一辺の長さが $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 程度の矩

形のスルーホールあるいはコの字型の窪み等の導通路を形成する必要であり、導通路の寸法（即ち、一辺の長さ）を $5\mu\text{m}$ 以下にすることが特に好ましいが、硬化性が良好な着色層を有する本発明のカラーフィルタを用いることにより、 $5\mu\text{m}$ 以下の導通路を容易に形成することも可能である。

既述の画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - （東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページなどに記載されている。

【0135】

本発明の液晶表示装置、および有機EL表示装置は、本発明のカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなどさまざまな部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置および有機EL表示装置に適用することができる。

これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研 2003年発行）」に記載されている。

【0136】

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380（2005）（A. Konno et. al）や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18～24ページ（島康裕）、同25～30ページ（八木 隆明）などに記載されている。

【0137】

本発明のカラーフィルタを液晶表示装置に用いると、バックライトとして冷陰極管の三波長管や赤、緑、青のLED光源（RGB-LED）と組み合わせたときに高いコントラストを実現できる。本発明の着色硬化性組成物を用いて得られた着色画素を有するカラーフィルタは、 450nm 近辺と 550nm 近辺の波長に発光スペクトルを有するLED光源をバックライトとする場合に、特に好ましい色相が得られ、高い色再現性が得られる。

特に好ましいバックライトとしては、 $430\text{nm} \sim 470\text{nm}$ の範囲内に発光強度のピーク波長を有するLED光源が挙げられる。

即ち、本発明の着色硬化性組成物を用いて得られた着色画素を有するカラーフィルタと、 $430\text{nm} \sim 470\text{nm}$ の範囲内に発光強度のピーク波長を有するLEDバックライトと、を備える液晶表示装置は、特に良好な画像を提供しうる液晶表示装置となる。

【0138】

また、本発明の着色硬化性組成物を用いて得られた着色画素を有するカラーフィルタと、 $430\text{nm} \sim 470\text{nm}$ の範囲内に発光強度のピーク波長を有する蛍光体と、を備える有機EL表示装置は、輝度が高く、色再現性の良好な画像を提供しうる表示装置となる。

【0139】

$430\text{nm} \sim 470\text{nm}$ の範囲内に発光強度のピーク波長を有するLEDバックライトとしては、Y蛍光体：YAG系蛍光体、TAG系蛍光体、 β -サイアロン蛍光体、G蛍光体： β -サイアロン蛍光体、シリケート系蛍光体、BSS蛍光体、BSOON蛍光体、R蛍光体：CASN蛍光体、SCASN蛍光体などが挙げられ、いずれも本発明の表示装置に適用することができる。

【実施例】

【0140】

〔実施例1～7、比較例1、2〕

- 着色硬化性組成物の調製 -

以下に示す各成分を、下記表1に示す量（数値は質量％を示す）で配合し、室温（25）にて10分間混合し、その後、10分間静置し、HDC II（日本ボール製）でフィルタリングして着色硬化性組成物を得た。なお、表1に記載される数値は各成分の含有量（質量％）を示し、「-」の記載は当該成分を含有しないことを示す。

（成分）

10

20

30

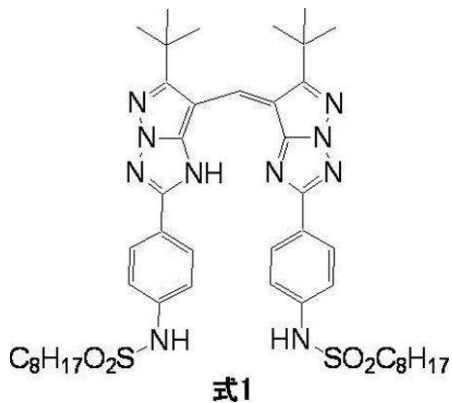
40

50

(A1) 下記式1で表される着色剤〔成分(A)〕

【0141】

【化18】



10

【0142】

前記式1で表される着色剤を含む溶液を吸光度0.8～1.0となる濃度にPGMEAを用いて調整し、CARY5/UV-可視分光光度計(市販品：バリアン製)を用いて測定したところ、最大吸収ピーク波長は、450nmであった。

(B1) C.I.ピグメント・グリーン58を14.9部とアクリル系顔料分散剤〔メチルメタクリレート/メタクリル酸(80/20)〔質量比〕共重合体(重量平均分子量：12,000)〕7.1部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート78.0部と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液。〔成分(B)〕

20

前記で得たC.I.ピグメントグリーン58の顔料分散液をさら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(以下、PGMEAと記載)で希釈し、吸光度0.8～1.0となる濃度に調整して、CARY5/UV-可視分光光度計(市販品：バリアン製)を用いて測定したところ、最大吸収ピーク波長は、661nmであった。

(B2) C.I.ピグメント・イエロー150を12.8部とアクリル系顔料分散剤〔メチルメタクリレート/メタクリル酸(80/20)〔質量比〕共重合体(重量平均分子量：12,000)〕7.2部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート80.0部と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液〔成分(B)〕

30

(C1) 光重合性化合物：カヤラドDPHA(日本化薬(株)製；〔成分(C)〕

(D1) 光重合開始剤：2-(ベンゾイルオキシイミノ)-1-[4'-(フェニルチオ)フェニル]-1-オクタノン(チバスペシャリティケミカルズ(株)製；IRGACURE OXE 01)〔成分(D)〕

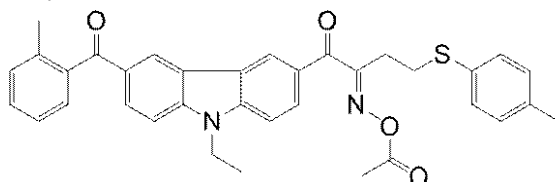
(D2) 光重合開始剤：下記化合物〔成分(D)〕

(D3) 光重合開始剤：下記化合物〔成分(D)〕

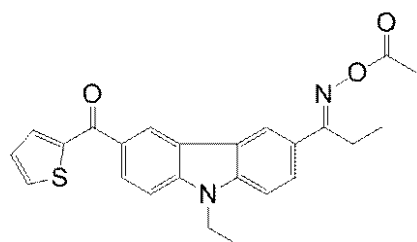
【0143】

40

【化 19】



D-2



D-3

10

【0144】

(D4) 光重合開始剤：IRGACURE 369 (BASF 製：アシルアミノ系化合物)〔成分(D)〕

(E1) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート〔溶剤〕

(E2) 3-エトキシプロピオン酸エチル〔溶剤〕

20

(E3) ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)〔多官能メルカプト化合物〕

(F1) バインダー樹脂：アリルメタクリレート/メタクリル酸(80:20(モル比))

(G1) 4-メトキシフェノール

(H1) 界面活性剤：メガファック F781-F (DIC 製)

【0145】

【表 1】

成分	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
A1	1.74	-	4.88	-	2.01	1.74	1.74	1.74	1.74
B1	31.01	31.95	22.76	23.98	23.43	31.01	31.01	31.01	31.01
B2	-	6.96	-	15.99	9.06	-	-	-	-
C1	4.18	4.41	3.35	4.34	3.95	4.18	4.18	4.18	3.67
D1	1.04	1.09	0.83	1.08	0.98	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	1.04	-	-	1.04
D3	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-
D4	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-
E1	34.61	28.61	41.05	27.99	33.67	34.61	34.61	34.61	34.61
E2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2
E3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51
F1	2.19	1.74	1.91	1.39	1.66	2.19	2.19	2.19	2.19
G1	0.0021	0.0022	0.0017	0.0022	0.002	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
H1	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

30

40

【0146】

- 着色硬化性組成物の評価 -

1. 着色硬化膜の形成

ガラス(コーニング社製; EAGLE-XG(0.7mm))上に、上記で得た実施例1の着色硬化性組成物をスピンコート法で塗布した後、80℃、2分間で揮発成分を揮発させて塗布膜1を形成した。

冷却後、この塗布膜1にi線〔波長365nm〕を照射して露光した。i線の光源には超高圧水銀ランプを用い、平行光としてから照射した。照射光量は50mJ/cm²とし

50

た。次いで、230 で20分間のポストバークを行ない、膜厚2 μm の着色硬化膜を得た。また、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、及び実施例4～実施例7の各着色硬化性組成物についても同様にして、塗布膜を形成し、露光して、着色硬化膜2～着色硬化膜9を作製した。

即ち、実施例2及び実施例3の着色硬化性組成物により着色硬化膜2及び着色硬化膜3を、比較例1及び比較例2の着色硬化性組成物により着色硬化膜4及び着色硬化膜5を、実施例4～実施例7の着色硬化性組成物により着色硬化膜6～着色硬化膜9をそれぞれ作製した。

【0147】

2. 色度の評価

上記で得られた着色硬化膜1～着色硬化膜9の各々について、下記の方法により評価した。

光源にLEDバックライト(LS-XL2370KF、サムスン社製)、及びCCFLバックライト(LC-32GH5採用品、シャープ(株)製)を使用し、オリンパス(株)製の顕微分光光度測定装置OSP-SP200を用いて測定し、 x 、 y を目標に調整した際の明度を Y 値で評価した。 $x=0.30$ 、 $y=0.60$ がHDTV規格の緑色の色度であり、 x 、 y がこの数値であるとき、 Y が高いほど液晶ディスプレイとして良好な性能を示す。

3. コントラスト・輝度の評価

得られた着色硬化膜を2枚の偏光フィルムの間に挟み、2枚の偏光フィルムの偏光軸が平行な場合、及び垂直な場合の輝度の値を色彩輝度計(トプコン(株)製、型番:BM-5A)を使用して測定し、2枚の偏光フィルムの偏光軸が平行な場合の輝度を垂直な場合の輝度で除して、得られた値をコントラストとして求めた(表2～表4中、CRと記載)。コントラスト(CR)の欄に記載される数値が高いほど、液晶ディスプレイ用カラーフィルタとして良好な性能を示す。

4. 耐熱性の測定

上記コントラストの測定に用いたサンプルを強制的に230 のオーブンで1時間加熱処理し、加熱前後の色差を測定し、耐熱性の指標とした。なお色度は顕微分光光度計(オリンパス光学社製;OSP100又は200)により測定し、F10光源視野2度の結果として計算して、 xyz 表色系の xyY 値で表す。また、色度の差は、 $L^*a^*b^*$ 表色系の色差で表す。この色差が小さいほど耐熱性が高いことを意味する。

5. パターニング適性の評価

前記着色硬化性組成物を、線幅20 μm のパターンが形成されたマスクを介して前記と同様の条件でi線(波長365nm)を照射して露光した。その後、現像液(炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウムの水溶液(濃度2.4%))にて現像し、水洗した後、形成されたパターン状の着色硬化膜を光学顕微鏡により200倍の倍率で細線を観察し、設計値どおりのパターンが形成されているか否かを以下の基準で評価した。Cランクはカラーフィルタレジストとして実用性能上問題となるレベルである。

AA: 線幅19 μm 以上。

A: 線幅17 μm 以上、19 μm 未満。

B: 線幅15 μm 以上、17 μm 未満。

C: 線幅15 μm 未満。

【0148】

10

20

30

40

【表 2】

	着色剤濃度	相対 蛍光強度	LS-XL2370KF (SEC:LED)				LC-32GH5 (SC:CCFL)			パターンニング 適正	耐熱性 ΔEab
			x	y	Y	CR	x	y	Y		
実施例1	40%	1.2	0.3	0.6	61.3	23000	0.271	0.576	60.9	AA	2.1
比較例1	36%	0.5	0.3	0.6	59.7	22500	0.272	0.578	59.3	A	2.3
実施例2	52%	1.1	0.327	0.614	65.9	22000	0.3	0.6	64.7	AA	2.2
比較例2	37%	0.5	0.327	0.612	62.7	23500	0.3	0.6	61.5	A	2.1
実施例3	43%	1.1	0.327	0.613	94.1	23000	0.3	0.6	62.9	AA	2.2
実施例4	40%	1.2	0.3	0.6	61.7	23000	0.271	0.576	60.9	AA	2.1
実施例5	40%	1.1	0.3	0.6	61.6	23000	0.271	0.576	61	AA	2.1
実施例6	40%	1.1	0.3	0.6	61.9	23000	0.271	0.576	61	B	2.1
実施例7	40%	0.9	0.3	0.6	61.9	23500	0.271	0.576	61.1	AA	2.1

【0149】

表2に明らかなように、本発明の実施例1～3の着色硬化性組成物により得られた着色硬化膜1～着色硬化膜3、着色硬化膜6～着色硬化膜9は、いずれも、CCFLバックライトとの組合せで、HDTV規格のG色度となり、その際の輝度は高く、コントラストにも優れ、パターンニング適性も良好である。なかでも、実施例1は、LEDバックライトとの組合せで、HDTV規格のG色度となり、特にパターンニング適性も優れる。これは、良

10

20

30

40

50

好な輝度と色相を達成するのに必要な着色剤の濃度が低く抑えられるためと推定される。

一方、本発明に係る（Ａ）特定着色剤を用いず、公知の黄色着色剤（Ｂ２）を用いた比較例１はＬＥＤバックライトとの組合せで、ＨＤＴＶ規格のＧ色度となるものの、その際の輝度は低い。また、比較例２はＣＣＦＬバックライトとの組合せで、ＨＤＴＶ規格のＧ色度となるものの、その際の輝度は低く、いずれもカラーフィルタの着色画素としての性能は不十分であることがわかる。

また全体として本発明にかかる着色硬化性組成物を用いたカラーフィルタは耐熱性高く、 $E a b$ 値は低いことがわかる。

【０１５０】

〔実施例８～実施例１０〕

前記実施例１～実施例３において用いた（Ａ）特定着色剤を、下記式２で示す化合物に換えた以外は、それぞれ実施例１～実施例３と同様にして実施例８～実施例１０の着色硬化性組成物を得て、同様の評価を行った。結果を下記表３に示す。

なお、下記式２で示す化合物の最大ピーク波長を前記式１で示す化合物と同様にして測定したところ、４６０ｎｍであった。

【０１５１】

【化２０】



【０１５２】

10

20

30

【表 3】

	着色剤濃度	相対蛍光強度	LS-XL2370KF (SEC;LED)				LC-32GH5 (SC;CCFL)			パターニング適正	耐熱性 ΔEab
			x	y	Y	CR	x	y	Y		
実施例8	39%	1.2	0.3	0.6	61.3	23000	0.271	0.576	60.8	A	2.7
実施例9	50%	1.1	0.327	0.614	65.9	21500	0.3	0.6	64.8	B	2.8
実施例10	41%	1.1	0.327	0.613	64	22500	0.3	0.6	62.9	A	2.7

【0153】

表3に明らかなように、実施例8～実施例10の着色硬化性組成物を用いた着色硬化膜は、いずれも、CCFLバックライトとの組合せで、HDTV規格のG色度となり、その際の輝度は高く、コントラストにも優れ、パターニング適性も実用上問題のないレベルであった。なお、実施例1～実施例3と実施例8～実施例10との対比において、溶解性に

10

20

30

40

50

優れる上記式 1 で示される (A) 特定着色剤を用いた場合、上記式 2 で示される (A) 特定着色剤を用いた場合に比較し、パターンニング適性及び耐熱性がより良好であることが分かる。

【 0 1 5 4 】

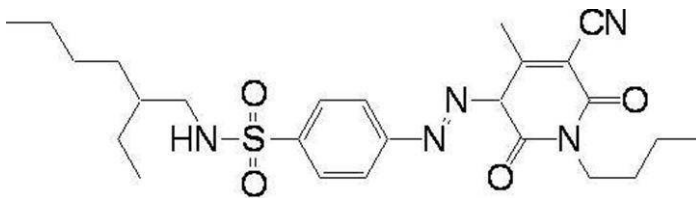
〔 比較例 4 ～ 8 〕

上記実施例 1 ～ 3、比較例 1, 2 で用いた (A) 特定着色剤又は比較着色剤 (B 2) に換えて、下記着色剤 (ソルベントイエロー 162 : SY - 162) を用いた他は、それぞれ実施例 1 ～ 3、比較例 1, 2 と同様にして着色硬化性組成物を得て、同様の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。なお、ソルベントイエロー 162 の最大ピーク波長を前記式 1 で示す化合物と同様にして測定したところ、425 nm であった。

10

【 0 1 5 5 】

【 化 2 1 】



SY-162

20

【 0 1 5 6 】

【表 4】

	着色剤濃度	相対 蛍光強度	LS-XL2370KF (SEC;LED)				LC-32GH5 (SC;CCFL)			パターンニング 適正	耐熱性 ΔE_{ab}
			x	y	Y	CR	x	y	Y		
比較例3	33%	1.0	0.3	0.6	60.4	23500	0.271	0.576	58.9	A	5.5
比較例4	36%	0.5	0.3	0.6	59.7	22500	0.272	0.578	59.3	A	2.3
比較例5	44%	0.8	0.327	0.614	63.6	22000	0.3	0.6	62.3	A	6.3
比較例6	37%	0.5	0.327	0.612	62.7	23500	0.3	0.6	61.5	A	2.1
比較例7	35%	0.9	0.327	0.613	62.4	22000	0.3	0.6	61.3	A	5.9

【0157】

表4に明らかなように、ソルベントイエロー162を黄色着色剤として用いた場合には、着色剤に起因する低い蛍光強度、高い溶解性、色価の高さゆえに色材濃度を低く抑えつつ高コントラストでパターンニング適性も良好であるが、吸収曲線の形状を観察すると吸収のスソ切れが劣る、即ち、極大吸収波長及びピーク高さはほぼ同様であっても、吸収曲線が本発明に係る(A)特定着色剤が極大吸収中心にシャープな吸収曲線の形状を示すのに

10

20

30

40

50

対して、極大吸収から遠い波長領域においてもある程度の吸収が認められ、吸収曲線の波長、特に両端部の吸収がより大きく、本発明に係る（Ａ）特定着色剤と対比して、輝度（Ｙ値）が低下する特徴を持つ。また耐熱性が低く、 $E a b$ 値は大きくなる傾向を持つことがわかる。

耐熱性を向上させる目的で、ソルベントイエロー１６２に換えて、顔料であるピグメント・イエロー１５０やピグメント・イエロー１３８等の顔料分散体物を着色剤として用いた場合には、輝度はさらに大きく低下する傾向にあり、本発明に係る（Ａ）特定着色剤を黄色着色剤として用いたカラーフィルタは、他の着色剤染料或いは顔料を用いた場合に比較し、高コントラスト、高輝度であり、更には、耐熱性をも達成されているという非常に優れた特性を与えることが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/031 (2006.01)	G 0 3 F 7/031	
C 0 9 B 47/04 (2006.01)	C 0 9 B 47/04	

(72)発明者 藤田 明德
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 両角 一真
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H048 BA45 BA47 BA48 BB02 BB42 CA04 CA09 CA14
2H125 AC03 AC36 AD02 AD06 AM23P AM32P AN22P AN39P AN56P AN58P
AN72P AN94P BA01P BA09P BA13P BA16P BA17P BA32P BA35P CA17
CB06 CC01 CC13 CD23P CD40

【要約の続き】

【選択図】なし