

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4793360号  
(P4793360)

(45) 発行日 平成23年10月12日 (2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年8月5日 (2011.8.5)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 3 F 7/033 (2006.01)

G O 3 F 7/033

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 O 5

G O 2 B 5/22 (2006.01)

G O 2 B 5/22

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2007-250571 (P2007-250571)  
 (22) 出願日 平成19年9月27日 (2007.9.27)  
 (65) 公開番号 特開2008-242414 (P2008-242414A)  
 (43) 公開日 平成20年10月9日 (2008.10.9)  
 審査請求日 平成21年6月9日 (2009.6.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-45992 (P2007-45992)  
 (32) 優先日 平成19年2月26日 (2007.2.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

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

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、およびこれを用いたカラーフィルタ、液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

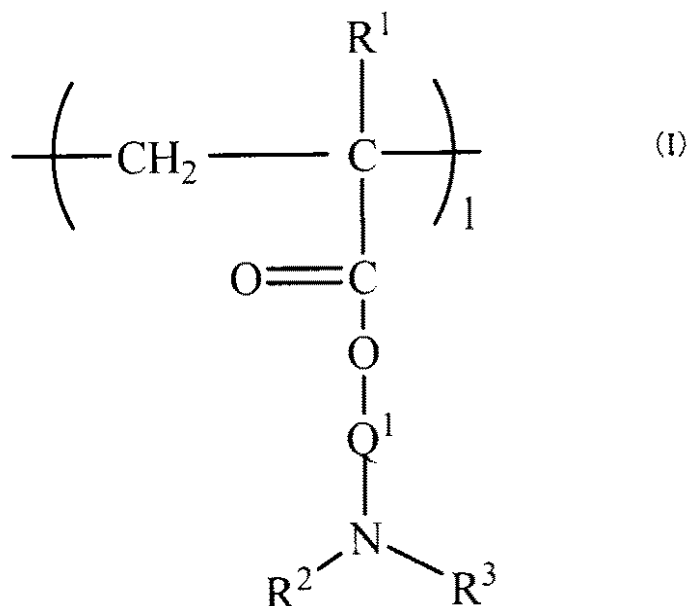
【請求項 1】

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、溶剤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、

前記顔料分散剤として、下記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と、下記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに前記構成単位 (1) が有するアミノ基と、下記一般式 (III) で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体を準備し、

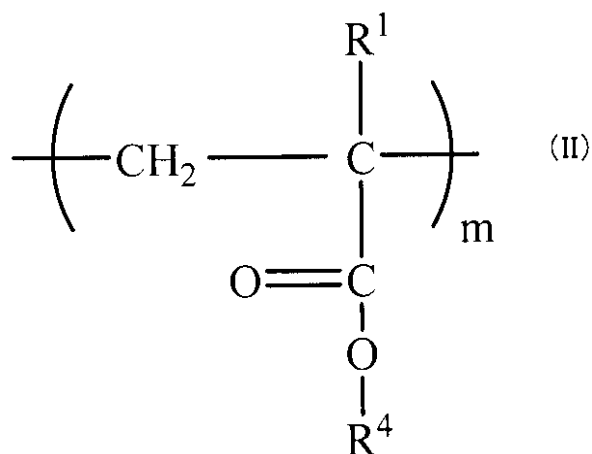
前記溶剤中に、前記顔料分散剤と、前記顔料とを添加して顔料分散液を得た後、当該顔料分散液に少なくとも前記アルカリ可溶性樹脂と、前記多官能性モノマーと、前記光開始剤とを混合して得られることを特徴とするカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

## 【化 1】



10

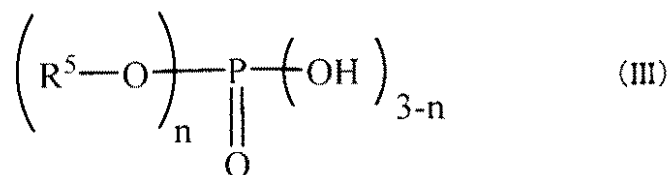
## 【化 2】



20

30

## 【化 3】



(式(I)~(III))中、 $\text{R}^1$ は、水素、またはメチル基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、水素、または炭素数が1~8の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、 $\text{Q}^1$ は、炭素数1~8のアルキレン基、 $-(\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O})_x-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-$ および $-(\text{CH}_2)_y-\text{O})_z-(\text{CH}_2)_y-$ からなる群から選択される置換基である。また、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。

40

また、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、炭素数が1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-(\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O})_x-\text{R}^8$ および $-(\text{CH}_2)_y-\text{O})_z-\text{R}^8$ からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が1~4の直鎖または分枝のアルキル基で置換することができる。

ここで、 $\text{R}^8$ は水素、または炭素数が1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、および $-\text{CH}_2\text{COOR}^9$ からなる群から選択さ

50

れる置換基である。R<sup>8</sup>が水素以外である場合、R<sup>8</sup>中の炭素原子上の水素は、炭素数が1～4の直鎖または分枝のアルキル基またはF、Cl、Brで置換することができる。また、R<sup>9</sup>は水素、または炭素数が1～5のアルキル基である。

また、xは0～18の整数であり、yは1～5の整数であり、zは0～18の整数である。l、mは1～200の整数であり、nは1～2の整数である。)

#### 【請求項2】

前記酸性リン酸エステルに含まれるR<sup>5</sup>が、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$ または $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$ であり、かつR<sup>8</sup>が $-CO-CH=CH_2$ または $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることを特徴とする請求項1に記載のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物。

10

#### 【請求項3】

前記顔料の粒径が、10nm～100nmの範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2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4】

請求項1から請求項3までのいずれかの請求項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た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5】

請求項4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】

20

#### 【0001】

本発明は、顔料分散性、およびアルカリ現像性に優れたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物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。

30

#### 【0003】

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

#### 【0004】

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、およ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が用いられた光硬化性レジスト組成物としては、顔料分散剤として側鎖に4級アンモニウム塩基を有するAブロックと4級アンモニウム塩基を有さないBブロックからなるA-Bブロック共重合体及び/又はB-A-Bブロック共重合体を用いたカラーフィルタ用組成物が開示されている(特許文献1)。

40

#### 【0005】

50

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

しかしながら、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、生産性および品質の低下が生じるといった問題があった。

【 0 0 0 6 】

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 1 7 1 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、顔料分散性、およびアルカリ現像性に優れたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を提供することを主目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

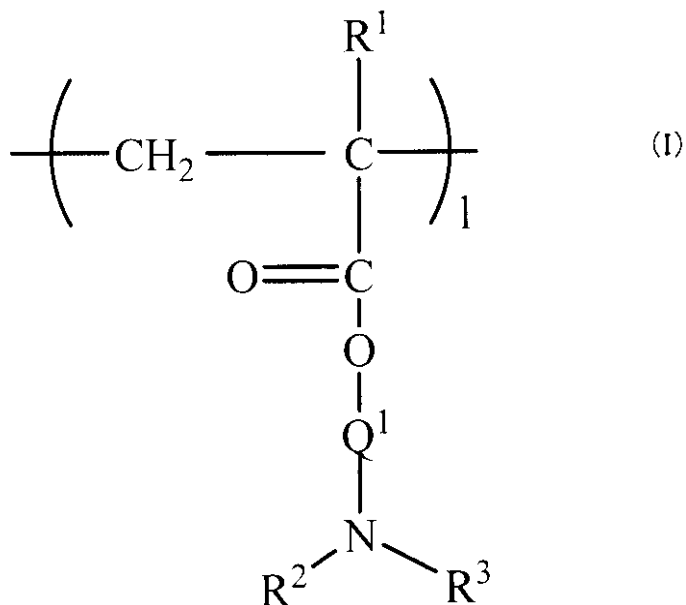
20

上記課題を解決するために、本発明は、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、溶剤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、前記顔料分散剤として、下記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と、下記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有し、さらに前記構成単位 (1) が有するアミノ基と、下記一般式 (III) で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体を準備し、前記溶剤中に、前記顔料分散剤と、前記顔料とを添加して顔料分散液を得た後、当該顔料分散液に少なくとも前記アルカリ可溶性樹脂と、前記多官能性モノマーと、前記光開始剤とを混合して得られ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を提供する。

【 0 0 0 9 】

【化 1】

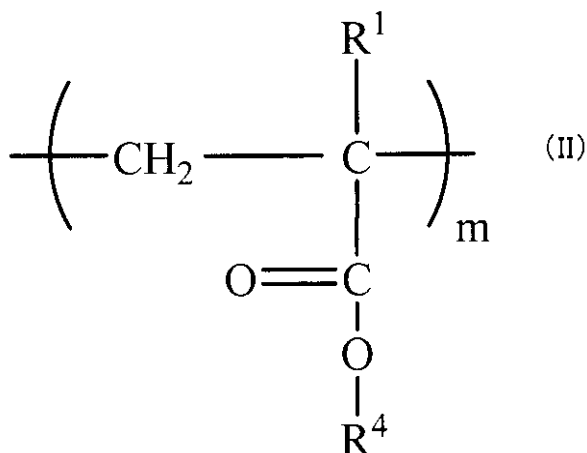
30



40

【 0 0 1 0 】

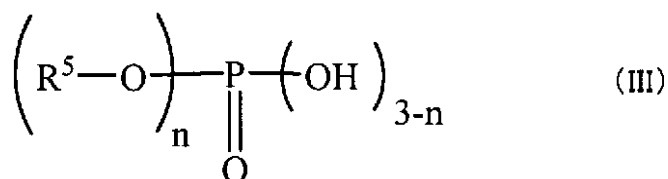
## 【化 2】



10

## 【0011】

## 【化 3】



20

## 【0012】

(式(I)～(III))中、 $\text{R}^1$ は、水素、またはメチル基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、水素、または炭素数が1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、 $\text{Q}^1$ は、炭素数1～8のアルキレン基、 $-(\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O})_x-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-$ および $-(\text{CH}_2)_y-\text{O})_z-(\text{CH}_2)_y-$ からなる群から選択される置換基である。また、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。

また、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、炭素数が1～18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、 $-(\text{CH}(\text{R}^6)-\text{CH}(\text{R}^7)-\text{O})_x-\text{R}^8$ および $-(\text{CH}_2)_y-\text{O})_z-\text{R}^8$ からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が1～4の直鎖または分枝のアルキル基で置換することができる。

30

ここで、 $\text{R}^8$ は水素、または炭素数が1～18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、および $-\text{CH}_2\text{COOR}^9$ からなる群から選択される置換基である。 $\text{R}^8$ が水素以外である場合、 $\text{R}^8$ 中の炭素原子上の水素は、炭素数が1～4の直鎖または分枝のアルキル基またはF、Cl、Brで置換することができる。また、 $\text{R}^9$ は水素、または炭素数が1～5のアルキル基である。

また、 $x$ は0～18の整数であり、 $y$ は1～5の整数であり、 $z$ は0～18の整数である。1、 $m$ は1～200の整数であり、 $n$ は1～2の整数である。)

40

## 【0013】

本発明によれば、上記顔料分散剤が、上記一般式(I)で表される構成単位(1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体であることにより、塩形成部位を形成する上記構成単位(1)の上記顔料への吸着性を強め、構成単位(2)が上記溶剤との相溶性に優れることにより、上記溶剤中での上記顔料の安定化を図ることができるため、上記顔料の分散性および安定性に優れたものとすることができる。

50

また、上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される酸性リン酸エステルを有することにより、上記構成単位(1)に含まれるアミノ基と上記酸性リン酸エステル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。

#### 【0014】

本発明においては、上記酸性リン酸エステルに含まれる $R^5$ が、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$ または $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$ であり、かつ $R^8$ が $-CO-CH=CH_2$ または $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることが好ましい。

上記酸性リン酸エステルに含まれる $R^5$ が $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$ または $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$ であり、かつ $R^8$ が $-CO-CH=CH_2$ または $-CO-C(CH_3)=CH_2$ であることにより、上記酸性リン酸エステルは、(メタ)アクリロイル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(メタ)アクリロイル基同士および/または上記(メタ)アクリロイル基と、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および多官能性モノマー等とを容易に重合させることができ、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からである。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からである。

また、着色層形成に用いる前に、上記酸性リン酸エステルが有する、(メタ)アクリロイル基同士を、重合させることができるからである。上記(メタ)アクリロイル基同士が、重合していることにより、着色層形成の現像時において、未露光箇所の上記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たものとすることができるからである。

#### 【0015】

本発明においては、上記顔料の粒径が、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。上記顔料の粒径が、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内であることにより、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たカラーフィルタを用いることにより、高コントラストでかつ高品質な液晶表示装置を低コストで生産することができるからである。

#### 【0016】

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

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組成物の残渣が少ない高品質なカラーフィルタとすることができる。

#### 【0017】

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

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明は、顔料分散性、およびアルカリ現像性に優れたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を提供するといった効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

本発明は、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物および、それを用いたカラーフィルタおよび液晶表示装置に関するものである。以下、本発明の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、および液晶表示装置について説明する。

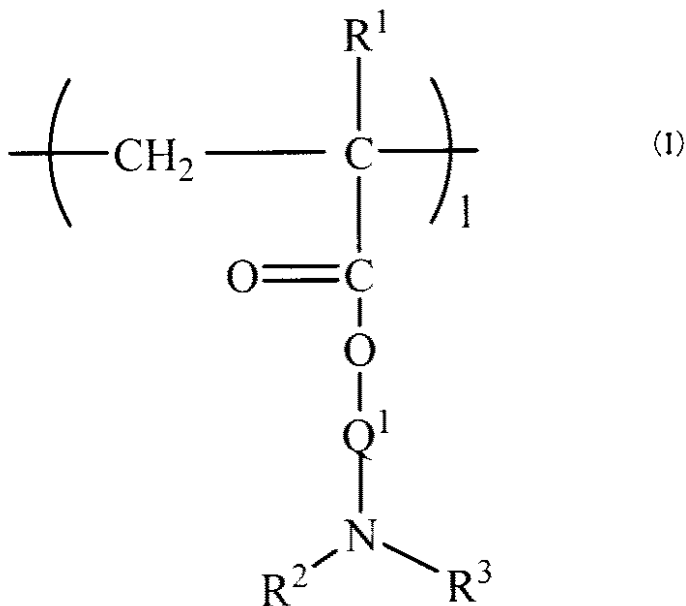
## 【0020】

## A．カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物

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。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、溶剤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、上記顔料分散剤が、下記一般式（Ⅰ）で表される構成単位（１）と、下記一般式（Ⅱ）で表される構成単位（２）とを有し、さらに上記構成単位（１）が有するアミノ基と、下記一般式（Ⅲ）で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体であることを特徴とするものである。

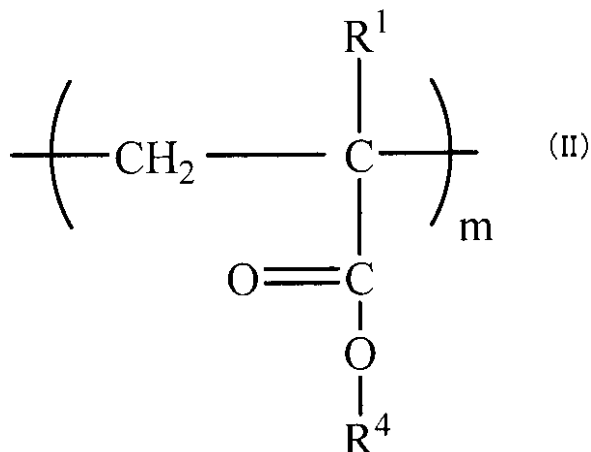
## 【0021】

## 【化４】



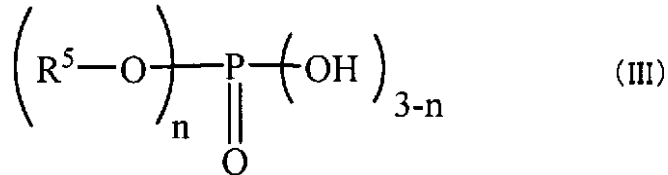
## 【0022】

## 【化５】



## 【0023】

## 【化 6】



## 【 0 0 2 4 】

(式(I)～(III))中、 $R^1$ は、水素、またはメチル基であり、 $R^2$ および $R^3$ は、水素、または炭素数が1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、 $Q^1$ は、炭素数1～8のアルキレン基、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-CH(R^6)-CH(R^7)-$ および $-(CH_2)_y-O)_z-(CH_2)_y-$ からなる群から選択される置換基である。また、 $R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。

10

また、 $R^4$ および $R^5$ は、炭素数が1～18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$ および $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$ からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が1～4の直鎖または分枝のアルキル基で置換することができる。

ここで、 $R^8$ は水素、または炭素数が1～18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、および $-CH_2COOR^9$ からなる群から選択される置換基である。 $R^8$ が水素以外である場合、 $R^8$ 中の炭素原子上の水素は、炭素数が1～4の直鎖または分枝のアルキル基またはF、Cl、Brで置換することができる。また、 $R^9$ は水素、または炭素数が1～5のアルキル基である。

20

また、 $x$ は0～18の整数であり、 $y$ は1～5の整数であり、 $z$ は0～18の整数である。1、 $m$ は1～200の整数であり、 $n$ は1～2の整数である。)

## 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、上記一般式(I)で表される構成単位(1)と、上記一般式(II)で表される構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体であることにより、塩形成部位を形成する上記構成単位(1)の上記顔料への付着性を強め、構成単位(2)が、上記溶剤との可溶性を有することにより、上記溶剤中での上記顔料の安定化を図ることができるため、上記顔料の分散性および安定性に優れたものとする

30

ことができる。また、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステルを有することにより、上記構成単位(1)に含まれるアミノ基と上記酸性リン酸エステル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たことにより、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。

40

## 【 0 0 2 6 】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物は、顔料と、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、光重合開始剤と、溶剤とを有するものである。以下、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の各構成について説明する。

## 【 0 0 2 7 】

## 1. 顔料分散剤

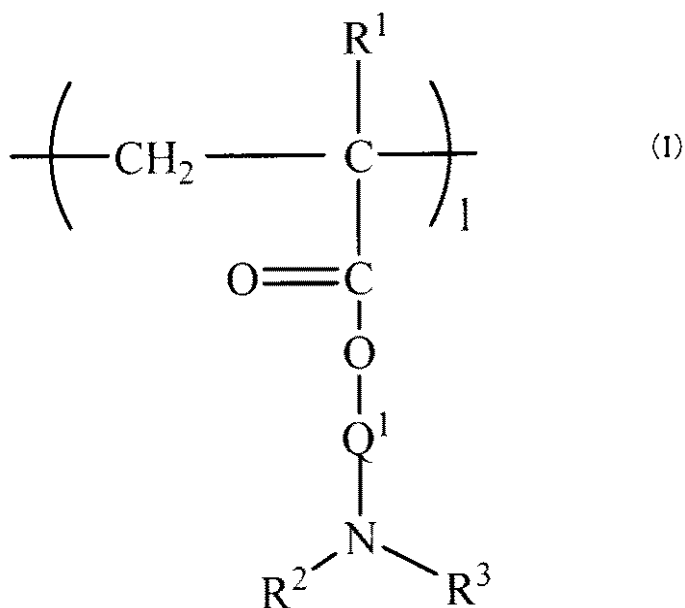
まず、本発明に用いられる顔料分散剤について説明する。本発明に用いられる顔料分散剤は、下記一般式(I)で表される構成単位(1)と、下記一般式(II)で表される構

50

成単位(2)とを有し、さらに上記構成単位(1)が有するアミノ基と、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したブロック共重合体である。以下このような顔料分散剤について説明する。

【0028】

【化7】

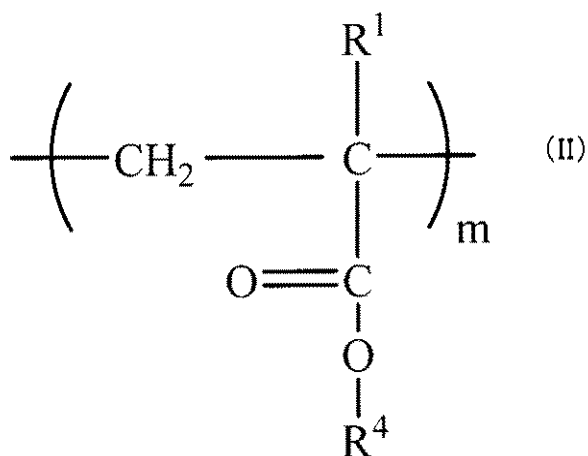


10

20

【0029】

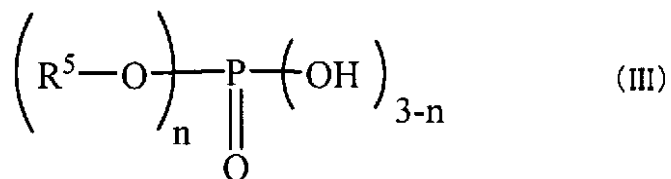
【化8】



30

【0030】

【化9】



40

【0031】

(式(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)中、 $\text{R}^1$ は、水素、またはメチル基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、水素、または炭素数が1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、 $\text{Q}^1$ は、炭素数1～8のアルキレン基、 $-(\text{CH}(\text{R}^6) - \text{CH}(\text{R}^7) - \text{O})_x - \text{CH}(\text{R}^6) - \text{CH}(\text{R}^7) -$ および $-(\text{CH}_2)_y - \text{O})_z - (\text{CH}_2)_y -$ からなる群から選択される置換基である。また、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である

50

。

また、 $R^4$  および  $R^5$  は、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$  および  $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$  からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が 1 ~ 4 の直鎖または分枝のアルキル基で置換することができる。

ここで、 $R^8$  は水素、または炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、および  $-CH_2COOR^9$  からなる群から選択される置換基である。 $R^8$  が水素以外である場合、 $R^8$  中の炭素原子上の水素は、炭素数が 1 ~ 4 の直鎖または分枝のアルキル基または F、Cl、Br で置換することができる。また、 $R^9$  は水素、または炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基である。

10

また、 $x$  は 0 ~ 18 の整数であり、 $y$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $z$  は 0 ~ 18 の整数である。 $l$ 、 $m$  は 1 ~ 200 の整数であり、 $n$  は 1 ~ 2 の整数である。)

### 【0032】

#### (i) 構成単位

本発明に用いられるブロック共重合体は、上記一般式 (I) で表される構成単位 (1) と、上記一般式 (II) で表される構成単位 (2) とを有するものである。

### 【0033】

上記置換基  $R^2$  および  $R^3$  としては、水素、または炭素数が 1 ~ 8 の直鎖、分岐または環状のアルキル基であれば特に限定されるものではない。このような置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。本発明においては、なかでもメチル基またはエチル基を用いることが好ましい。

20

### 【0034】

また、本発明においては、上記置換基  $R^2$  および  $R^3$  が、同一の置換基からなるものであってもよく、異なる置換基であってもよい。

### 【0035】

本発明に用いられる置換基  $Q^1$  は、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-CH(R^6)-CH(R^7)-$  および  $-(CH_2)_y-O)_z-(CH_2)_y-$  からなる群から選択される置換基である。また、 $R^6$  および  $R^7$  は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。また、 $x$  は 0 ~ 18 の整数であり、 $y$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $z$  は 0 ~ 18 の整数である。

30

### 【0036】

本発明に用いられる炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等を挙げることができる。

### 【0037】

また、本発明に用いられる  $x$ 、 $y$ 、 $z$  は、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-$ 、 $-(CH_2)_y-O)_z-$  および  $-(CH_2)_y-O)_z-(CH_2)_y-$  のそれぞれのユニットの繰り返し数を示し、 $x$  は 0 ~ 18 の整数であり、 $y$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $z$  は 0 ~ 18 の整数である。

40

本発明において、 $x$  は、0 ~ 4 の範囲内であることが好ましく、特に 0 ~ 2 の範囲内であることが好ましい。

また、 $y$  は、1 ~ 4 の範囲内であることが好ましく、特に 2 ~ 3 の範囲内であることが好ましい。

また、 $z$  は、0 ~ 4 の範囲内であることが好ましく、特に 0 ~ 2 の範囲内であることが好ましい。 $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、上記範囲内であることにより、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物における顔料の分散安定性を優れたものとすることができるからである。

。

### 【0038】

本発明に用いられる  $Q^1$  としては、なかでも、アルキレン基 (メチレン基、エチレン基

50

、プロピレン基等)を用いることが好ましく、特に、炭素数が1~2の範囲のアルキレン基である、メチレン基またはエチレン基であることが好ましい。炭素数が大きく、嵩高いものであると、上記顔料の分散安定性が低くなるおそれがあるからである。

#### 【0039】

本発明に用いられる置換基 $R^4$ は、炭素数が1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$ および $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$ からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が1~4の直鎖または分枝のアルキル基で置換することができる。また、 $R^6$ および $R^7$ は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。

ここで、 $R^8$ は水素、または炭素数が1~18の直鎖、分枝または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ビフェニル基、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、および $-CH_2COOR^9$ からなる群から選択される置換基である。 $R^8$ が水素以外である場合、 $R^8$ 中の炭素原子上の水素は、炭素数が1~4の直鎖または分枝のアルキル基またはF、Cl、Brで置換することができる。また、 $R^9$ は水素、または炭素数が1~5のアルキル基である。

また、上記において、 $R^4$ および $R^8$ が芳香環を有する場合において、芳香環中の水素が置換される位置としては、通常、芳香環中において置換可能な水素が存在する箇所であれば特に限定されるものではない。

#### 【0040】

上記置換基 $R^4$ および $R^8$ に含まれる炭素数が1~18の直鎖、分枝または環状のアルキル基としては、具体的には、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、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、ステアリル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基を挙げることができる。

#### 【0041】

本発明において、上記置換基 $R^4$ としては、なかでも、後述する溶剤との溶解性に優れたものを用いることが好ましく、具体的には、上記ブロック共重合体を構成する構成単位等によっても異なるが、上記溶剤が、テトラヒドロフラン、トルエン等である場合には、メチル基、エチル基、ベンジル基等を用いることが好ましく、上記溶剤が、ペンタン、ヘキサン等のより極性の低いものである場合には、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等を用いることが好ましい。

ここで、上記置換基 $R^4$ をこのように設定する理由は、上記置換基 $R^4$ を含む構成単位(2)が、上記溶剤に対する可溶性を有し、上記構成単位(1)のアミノ基と、後述する酸性リン酸エステル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、およ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。

#### 【0042】

さらに、上記置換基としては、上記ブロック共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、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。

#### 【0043】

本発明に用いられる構成単位(1)のユニット数 $l$ および構成単位(2)のユニット数 $m$ の比率 $l/m$ としては、0.01~1の範囲内であることが好ましく、なかでも0.05~0.5の範囲内であることが好ましい。上記範囲より小さいと上記構成単位(1)が有するアミノ基が形成する塩形成部位の割合が少なく、後述する顔料に対する吸着性が低下するからであり、上記範囲より大きいと、上記構成単位(2)による上記溶剤との可溶性が低くなり、顔料の分散性、および安定性が低下する可能性があるからである。

#### 【0044】

本発明に用いられるブロック共重合体における、上記構成単位(1)のユニット数1および構成単位(2)のユニット数mは、それぞれ1~200の整数であれば特に限定されるものではないが、上記1としては、1~20の範囲内であることが好ましく、なかでも1~10の範囲内であることが好ましく、さらに、上記mとしては、1~200の範囲内であることが好ましく、なかでも20~100の範囲内であることが好ましい。

また、上記ブロック共重合体の分子量は、500~20000の範囲内であることが好ましく、なかでも1000~15000の範囲内であることが好ましく、特に3000~12000の範囲内であることが好ましい。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可能であるからである。

なお、上記分子量とは、重量平均分子量(Mw)のことであり、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0.01M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)およびMw1090000(東ソー(株)製)とし、測定カラムをTSK-GEL ALPHA-Mx2本(東ソー(株)製)として行われたものである。

#### 【0045】

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

#### 【0046】

##### (ii) 酸性リン酸エステル

本発明に用いられる酸性リン酸エステルは、上記一般式(III)に表されるものであり、上記構成単位(1)が有するアミノ基と塩を形成することができるものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0047】

本発明においては、上記酸性リン酸エステルを用いることにより、上記顔料分散剤を、後述する顔料の分散性およ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。

#### 【0048】

上記一般式(III)に含まれるnは、1~2の整数であり、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステルが有する上記置換基R<sup>5</sup>のユニット数を示すものである。本発明において、nは、1~2の整数であれば特に限定されるものではなく、nが1であるものであってもよく、nが2であるものであってもよく、nが1であるものと、nが2であるものとの両方を含むものであってもよい。

#### 【0049】

上記一般式(III)に含まれる置換基R<sup>5</sup>は、炭素数が1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、-(CH(R<sup>6</sup>))-CH(R<sup>7</sup>)-O<sub>x</sub>-R<sup>8</sup>および-((CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O)<sub>z</sub>-R<sup>8</sup>からなる群から選択される置換基であり、芳香環中の水素は、炭素数が1~4の直鎖または分枝のアルキル基で置換

することができる。また、 $R^6$  および  $R^7$  は、それぞれ独立に水素、またはメチル基である。

ここで、 $R^8$  は水素、または炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分枝または環状のアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ピフェニル基、 $-CH_2CHO$ 、 $-CH_2CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、および  $-CH_2COOR^9$  からなる群から選択される置換基である。 $R^8$  が水素以外である場合、 $R^8$  中の炭素原子上の水素は、炭素数が 1 ~ 4 の直鎖または分枝のアルキル基または F、Cl、Br で置換することができる。また、 $R^9$  は水素、または炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基である。

また、上記において、 $R^5$  および  $R^8$  が芳香環を有する場合において、芳香環中の水素が置換される位置としては、通常、芳香環中において置換可能な水素が存在する箇所であれば特に限定されるものではない。

10

#### 【0050】

上記一般式 (I I I) に含まれる置換基  $R^5$  および  $R^8$  に用いられる、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分枝または環状のアルキル基としては、具体的には、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、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、ステアリル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基を挙げることができる。

20

#### 【0051】

本発明においては、上記酸性リン酸エステルに含まれる  $R^5$  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、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$  または  $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$  であり、かつ  $R^8$  が  $-CO-CH=CH_2$  または  $-CO-C(CH_3)=CH_2$  であることが好ましく、なかでも、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$  または  $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$  であり、かつ  $R^8$  が  $-CO-CH=CH_2$  または  $-CO-C(CH_3)=CH_2$  であることが好ましく、特に 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ことが好ましい。

30

#### 【0052】

上記酸性リン酸エステルに含まれる  $R^5$  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、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$  または  $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$  であり、かつ  $R^8$  が  $-CO-CH=CH_2$  または  $-CO-C(CH_3)=CH_2$  であることにより、顔料分散性およびアルカリ現像性に優れたものとするためであり、 $-(CH(R^6)-CH(R^7)-O)_x-R^8$  または  $-(CH_2)_y-O)_z-R^8$  であり、かつ  $R^8$  が  $-CO-CH=CH_2$  または  $-CO-C(CH_3)=CH_2$  であることにより、上記酸性リン酸エステルは、(メタ)アクリロイル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(メタ)アクリロイル基同士および/または上記(メタ)アクリロイル基と、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および多官能性モノマー等とを容易に重合させることができ、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からである。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からである。

40

#### 【0053】

また、上記酸性リン酸エステルが、(メタ)アクリロイル基を含むことになるため、着色層形成に用いる前に、上記酸性リン酸エステルが有する、(メタ)アクリロイル基同士を、重合させることができるからである。上記(メタ)アクリロイル基同士が重合して、分散剤

50

が高分子量化されることにより、着色層形成の現像時において、未露光箇所の上記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からである。

【0054】

ここで、上記(メタ)アクリロイル基同士が、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、上記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、上記顔料分散剤は、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。

10

一方、上記(メタ)アクリロイル基同士が、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、上記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、未露光箇所の上記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のである。

【0055】

さらに、上記R<sup>5</sup>が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ことにより、容易に重合にすることができ、かつ顔料分散性およびアルカリ現像性に優れたものとすることができるからである。

20

【0056】

本発明に用いられる酸性リン酸エステルの含有量としては、上記顔料分散剤の顔料分散性等を阻害しないものであれば特に限定されるものではないが、上記構成単位(1)に含まれるアミノ基に対して、0.1mol当量~4.0mol当量の範囲内であることが好ましく、なかでも、0.5mol当量~2.0mol当量の範囲内であることが好ましく、特に1.0mol当量~1.5mol当量の範囲内であることが好ましい。上記範囲であることにより、顔料の分散安定性に優れたものとすることができるからである。

【0057】

30

(iii) ブロック共重合体

本発明に用いられるブロック共重合体は、上記構成単位(1)と、上記構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステルとが塩を形成したものであれば特に限定されるものではない。

本発明においては、このようなブロック共重合体を、上記顔料分散剤として用いることにより、顔料分散性およびアルカリ現像性に優れたものとすることができる。

【0058】

本発明において顔料分散剤として用いられる上記ブロック共重合体の含有量としては、用いる顔料の種類、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中の固形分濃度等に応じて設定するものであるが、後述する顔料100重量部に対して、通常、5重量部~200重量部の範囲であり、なかでも10重量部~100重量部内であることが好ましく、さらに20重量部~80重量部の範囲内であることが特に好ましい。上記範囲より少ないと、顔料を均一に分散させることが困難となるおそれがあり、上記範囲より多いと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し、十分な硬度を持った着色層の形成が困難になるおそれがあるからである。

40

【0059】

本発明に用いられるブロック共重合体の製造方法としては、上記構成単位(1)と、上記構成単位(2)とを有し、かつ上記構成単位(1)が有するアミノ基と、上記一般式(III)で表される酸性リン酸エステル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特に限定されるものではない。本発明においては、例えば、上記構成単位(1

50

）および構成単位（２）を公知の重合手段を用いて重合した後、後述する溶剤中に溶解または分散し、次いで上記溶剤中に上記酸性リン酸エステルを添加し、攪拌することにより製造することができる。

#### 【００６０】

また、上記重合手段としては、上記構成単位（１）および構成単位（２）を所望のユニット比で重合し、所望の分子量とすることができるものであれば特に限定されるものではなく、ビニル基を有する化合物の重合に一般的に用いられる方法を用いることができ、例えばアニオン重合やリビングラジカル重合等を用いることができる。本発明においては、なかでも、資料 *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5706 (1983) O. W. Webster ら、に開示されているグルーフトランスファー重合 (GTP) のようにリビング的に重合が進行する方法を用いることが好ましい。分子量、分子量分布等を所望の範囲とすることが容易であるので、上記顔料分散剤の分散性、アルカリ現像性等の特性を均一にすることができるからである。

#### 【００６１】

##### ２．溶剤

本発明に用いられる溶剤としては、カラーフィルタ用ネガ型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剤であれば特に限定されるものではない。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、*i*-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；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などのカルピトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；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溶剤；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などのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；*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溶剤； $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；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溶剤；*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溶剤などの有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中では、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などのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；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溶剤等を好適に用いることができる。

中でも、本発明に用いられる溶剤としては、*MBA*（酢酸-3-メトキシブチル）、*PGEA*（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、*PGE*（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であることが、顔料分散剤の溶解性や塗布適性の点から好ましい。

#### 【００６２】

これらの溶剤は単独もしくは２種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【００６３】

本発明に用いられる溶剤の含有量としては、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の各構成を均一に溶解または分散することができるものであれば特に限定されるものではない。本発明においては、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物中の溶剤を除いた成分が、５質量％～４０質量％の範囲内、なかでも１０質量％～３０質量％の

範囲内となるように溶剤を配合するものであることが好ましい。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からである。

【0064】

また、本発明において、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の製造を、溶剤中に、上記顔料分散剤および顔料を添加し、顔料分散液を作製した後、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とを添加・混合することにより行う場合、上記顔料分散液中の上記溶剤の含有量としては、60質量%～90質量%の範囲内であることが好ましい。上記範囲より少なすぎると、粘度が上昇し、顔料分散性や顔料分散経時安定性が低下しやすいからである。また、上記範囲より多すぎると、顔料濃度が低下し、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、目標とする色度座標に達成することが困難な場合があるからである。

10

【0065】

3. 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特に限定されるものではなく、種々の有機又は無機着色剤を、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0066】

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。

20

【0067】

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。

30

【0068】

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、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。

【0069】

40

また、本発明に用いられる顔料の粒径としては、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特に限定されるものではなく、用いる顔料の種類によっても異なるが、10nm～100nmの範囲内であることが好ましく、特に10nm～50nmの範囲内であることが好ましい。上記顔料の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し、さらに低コストで生産することができるからである。また従来の顔料分散剤であれば上記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ものであるため、そのような問題を生じるおそれが少ない。したがって、上

50

記顔料の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からである。

なお、上記粒径の測定法としては、レーザー法により測定した平均粒径の値とする。平均粒径とは、一般に粒子の粒度を示すために用いられるものであり、レーザー法とは、粒子を溶媒中に分散し、その分散溶媒にレーザー光線を当てて得られた散乱光を補足し、演算することにより、平均粒径、粒度分布等を測定する方法である。なお、上記平均粒径は、レーザー法による粒径測定機として、日機装社製 粒度分布測定装置 マイクロトラックUPA EX150を使用して測定した値である。

【0070】

本発明に用いられる顔料の含有量としては、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特に限定されるものではなく、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上記顔料以外の固形分に対して、20質量%～100質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも30質量%～80質量%の範囲内であることが好ましい。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からである。

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

【0071】

また、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の製造を、溶剤中に、上記顔料分散剤および顔料を添加し、顔料分散液を作製した後、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とを添加・混合することにより行う場合においては、上記顔料分散液中における上記顔料の含有量としては、上記溶剤中で均一に分散することができるものであれば特に限定されるものではなく、用途等によって異なるものであるが、1質量%～60質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも、1質量%～30質量%の範囲内であることが好ましく、特に1質量%～15質量%の範囲内であることが好ましい。上記範囲より多いと、上記顔料を均一に分散することが困難となるおそれがあるからである。

【0072】

#### 4. アルカリ可溶性樹脂

次に、本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物に含有されるアルカリ可溶性樹脂について説明する。

本発明に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特に限定されるものではなく、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、-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種以上からなるポリマー又はコポリマーも例示できる。また、上記の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させ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。

【0073】

上記例示の中でも、上記の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有するポリマー等は、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ましく用いることができる。

【0074】

上記アルカリ可溶性樹脂の含有量としては、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重量部に対して、通常、10重量部～1000重量部の範囲内、好ましくは20重量部～500重量部の範囲内である。アルカリ可溶性樹脂の含有量が少なすぎると、十分なアルカリ現像性が得られない場合があるからである。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からである。

【0075】

5. 多官能性モノマー

本発明に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特に限定されるものではなく、通常、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物が用いられる。本発明においては、なかでも、上記エチレン性不飽和二重結合を2以上有する多官能性モノマーであることが好ましく、特に上記エチレン性不飽和二重結合を有する化合物として、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する、多官能(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0076】

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(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、プロピレンジ(メタ)アクリレート、グリセロール(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。

【0077】

また、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ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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、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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジ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モノヒドロキシペンタ(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、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、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)アクリレート等の三官能以上の(メタ)アクリレートが挙げられ

10

20

30

40

50

る。

これらの中でも、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）アクリレートを用いることが好ましい。

#### 【0078】

これらの多官能（メタ）アクリレートは、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0079】

特に、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ことが好ましい。

#### 【0080】

本発明に用いられる多官能性モノマーの含有量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、5重量部～500重量部であることが好ましく、より好ましくは20重量部～300重量部の範囲内である。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るからである。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可能性があるからである。

#### 【0081】

### 6．光開始剤

本発明に用いられる光開始剤としては、一般的なものを用いることができ、具体的にベンゾフェノン、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チアゾール化合物、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-ブタジエン)-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-ブチキシエチル-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

10

20

30

40

50

- ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [ 4 - ( 4 - モルフォリニル ) フェニル ] - 1 - ブタノン、 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [ ( 4 - メチルフェニル ) メチル ] - 1 - [ 4 - ( 4 - モルホリニル ) フェニル ] - 1 - ブタノン、 - ジメトキシ - フェニル アセトフェノン、フェニルビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) フォスフィンオキサイド、 2 - メチル - 1 - [ 4 - (メチルチオ) フェニル ] - 2 - ( 4 - モルフォリニル ) - 1 - プロパノン、 1 , 2 - オクタジオン、 1 - [ 4 - (フェニルチオ) フェニル ] - , 2 - ( o - ベンゾイルオキシム ) ] 等の光開始剤が挙げられる。本発明では、これらの光開始剤を単独で、または、2 種以上を混合して使用することができる。

#### 【 0 0 8 2 】

このような光開始剤の含有量は、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の多官能性モノマー 1 0 0 重量部に対して、 0 . 0 1 重量部 ~ 1 0 0 重量部の範囲内であることが好ましく、中でも 5 重量部 ~ 6 0 重量部の範囲内であることが好ましい。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るからであり、上記範囲より多いと、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の固形成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からである。

#### 【 0 0 8 3 】

#### 7 . 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は、上述した顔料分散剤と、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、溶剤とを有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、添加剤を含むものであっても良い。

#### 【 0 0 8 4 】

本発明に用いられる添加剤としては、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。

#### 【 0 0 8 5 】

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

#### 【 0 0 8 6 】

また、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。

#### 【 0 0 8 7 】

本発明のカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の製造方法としては、上述した顔料分散剤と、顔料と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とが、溶剤中に均一に溶解または分散したものとすることができるものであれば特に限定されるものではなく、公知の混合手段を用いて混合することができる。

また、上記製造方法における、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の各構成の混合順番としては、溶剤中に、上記顔料分散剤と、顔料と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とを同時に投入し混合するものであってもよく、また、溶剤中に、上記顔料分散剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とを添加し混合した後、顔料を添加するものであってもよい。本発明においては上記混合順番のいずれも好適に用いることができるが、なかでも、溶剤中に、上記顔料分散剤および顔料を添加し、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、アルカリ可溶性樹脂と、多官能性モノマーと、光開始剤とを添加し混合したものであることが好ましい。

顔料の凝集を効果的に防ぎ、均一に分散させることが容易だからである。

【0088】

このような顔料分散液の調整方法としては、上記の顔料分散剤、顔料、及び、必要に応じてその他の成分を、任意の順序で上記溶剤に混合し、公知の分散機を用いて分散させることによって顔料分散液を調製することができる。分散処理を行うための分散機としては、2本ロール、3本ロール等のロールミル、ボールミル、振動ボールミル等のボールミル、ペイントシェーカー、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0.03mm~2mmが好ましく、より好ましくは0.1mm~1mmである。また、分散後、5.0μm~0.2μmのメンブランフィルターで濾過することが好ましい。顔料の分散性に優れた顔料分散液が得られるからである。この顔料分散液は、顔料分散性に優れたカラーフィルター用ネガ型レジスト組成物を調製するための予備調製物として用いられる。

10

【0089】

また、本発明に用いられる顔料分散剤に含まれる酸性リン酸エステルが、(メタ)アクリロイル基を有するものである場合には、例えば、溶剤中に上記顔料分散剤を添加した後、あるいは、溶剤中に上記顔料分散剤と顔料とを分散させた後に光照射をして上記顔料分散剤同士を重合してもよい。上記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からである。

20

【0090】

B. カラーフィルタ

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成された着色層を有することを特徴とするものである。

【0091】

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とを有するものである。

【0092】

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、優れた生産性の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組成物の残渣が少ない高品質なカラーフィルタとすることができる。

30

以下、このようなカラーフィルタについて説明する。

【0093】

1. 着色層

本発明のカラーフィルタに用いられる着色層は、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成されたものであれば、特に限定されるものではないが、通常、後述する透明基板上の遮光部の開口部に形成され、上記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なるものである。

40

【0094】

また、本発明に用いられる着色層の配列としては、特に限定されるものではなく、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。

【0095】

上記着色層の厚みは、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、適宜制御されるものであるが、通常、1μm~5μmの範囲内であることが好ましい。

50

## 【0096】

本発明に用いられる着色層の形成方法としては、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、後述する透明基板上に塗布し、乾燥させ、露光および現像を行うことにより、着色層をパターン状に形成することができる。

## 【0097】

なお、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物については、上記「A．カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物」の項に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。

## 【0098】

上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えばスプレーコート法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法等を挙げることができる。

10

## 【0099】

上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を塗布した後は、溶剤を除去するために塗膜を乾燥させる。例えばホットプレートやオーブン等を用いて塗膜を加熱することによって乾燥させることができる。

## 【0100】

次に、塗膜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およ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。

また、露光に使用される光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線、電子線等が挙げられる。露光量は、使用する光源や塗膜の厚みなどによって適宜調整される。

20

## 【0101】

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、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。

## 【0102】

露光後は、現像液を用いて現像し、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。

30

また、現像方法は一般的な方法を採用することができる。現像条件としても一般的な条件であればよい。

現像後は、通常、現像液の洗浄、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物の塗膜の乾燥が行われ、着色層が形成される。

## 【0103】

また、現像後に、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されるものではなく、塗膜の用途に応じて適宜選択される。

## 【0104】

## 2．カラーフィルタ

40

本発明のカラーフィルタは、上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を用いて形成された着色層を有するものであるが、通常、透明基板、遮光部を有するものである。

## 【0105】

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

## 【0106】

上記遮光部のパターン形状としては、特に限定されるものではなく、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。

## 【0107】

50

上記遮光部としては、例えば、黒色顔料をバインダ樹脂中に分散また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、 $\text{CrO}_x$  膜 ( $x$  は任意の数) および  $\text{Cr}$  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  $\text{CrO}_x$  膜 ( $x$  は任意の数)、 $\text{CrN}_y$  膜 ( $y$  は任意の数) および  $\text{Cr}$  膜が 3 層積層されたものであってもよい。

【0108】

上記遮光部が黒色着色剤をバインダ樹脂中に分散また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特に限定されるものではなく、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

【0109】

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。

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、黒色着色剤およ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

【0110】

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特に限定されるものではなく、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。

【0111】

30

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

【0112】

本発明に用いられ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特に限定されるものではなく、一般的なカラーフィルタに用いられる透明基板を用いることができる。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。

【0113】

40

上記透明基板の厚みは、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。

【0114】

本発明のカラーフィルタは、上記透明基板、遮光部および着色層以外にも、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。

【0115】

C. 液晶表示装置

次に、本発明の液晶表示装置について説明する。本発明の液晶表示装置は上記カラーフィルタを有することを特徴とするものである。

50

## 【 0 1 1 6 】

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 とを有するものである。

## 【 0 1 1 7 】

本発明によれば、上記カラーフィルタが用いられていることにより、高品質かつ優れた生産性の液晶表示装置とすることができる。

## 【 0 1 1 8 】

本発明の液晶表示装置は、少なくとも上記本発明に係るカラーフィルタが用いられているものである。

以下、本発明の液晶表示装置について説明する。

## 【 0 1 1 9 】

本発明の液晶表示装置は、上記カラーフィルタが用いられていることを特徴とするものである。したがって、本発明に用いられるカラーフィルタとしては、上記「B. カラーフィルタ」の項において説明したものと同様であるため、ここでの説明は省略する。

## 【 0 1 2 0 】

本発明の液晶表示装置の駆動方式としては、特に限定されるもので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、および、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。

## 【 0 1 2 1 】

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。

## 【 0 1 2 2 】

本発明における液晶層は、カラーフィルタおよび対向基板間に設けられるものである。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、およびこれらの混合物を用いることができる。

## 【 0 1 2 3 】

図 2 に示すように本発明の液晶表示装置は、通常、上記カラーフィルタが用いられたカラーフィルタと、上記対向基板と、上記液晶層とを有するものとされるが、本発明の液晶表示装置はこのような構成に限られるものではなく、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。

## 【 0 1 2 4 】

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

真空注入方式では、例えば、あらかじめカラーフィルタおよ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、カラーフィルタおよび対向基板を減圧下で重ね合わせ、シール剤を介して接着させることにより、液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

## 【 0 1 2 5 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と、実質的に同一の構成を有し、同様

10

20

30

40

50

な作用効果を奏するものは、いかなる場合であっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【実施例】

##### 【0126】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明する。

##### 【0127】

#### 1. ブロック共重合体Aの製造

冷却管、添加用ポート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた500ml丸底4口セパラブルフラスコに、テトラヒドロフラン（THF）250重量部および開始剤のジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール5.81重量部を添加用ポートを介して加え、十分に窒素置換を行った。触媒のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1Mアセトニトリル溶液0.5重量部をシリンジを用いて注入し、第1モノマーのメタクリル酸メチル100重量部を添加用ポートを用い、60分かけて滴下した。反応フラスコを氷浴で冷却することにより、温度を40℃未満に保った。1時間後、第2モノマーであるメタクリル酸ジメチルアミノエチル33.3重量部を20分かけて滴下した。1時間反応させた後、メタノール1重量部を加えて反応を停止させた。得られたブロック共重合体THF溶液はヘキサン中で再沈殿させ、濾過、真空乾燥により精製を行い、ブロック共重合体Aを得た。このようにして得られたブロック共重合体Aを、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）にて、N-メチルピロリドン、0.01M臭化リチウム添加/ポリスチレン標準の条件で確認したところ、メタクリル酸メチル（MMA）およびメタクリル酸ジメチルアミノエチル（DMAEMA）の構成割合MMA/DMAEMAが、3/1であり、重量平均分子量 $M_w$ ：4500、平均分子量 $M_n$ ：5330、多分散度：1.18であった。

##### 【0128】

#### 2. ブロック共重合体Bの製造

ジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール2.32重量部、テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1Mアセトニトリル溶液0.2重量部、メタクリル酸メチル120重量部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル13.3重量部、メタノール0.5重量部とした以外は、上記ブロック共重合体Aと同様の方法によってブロック共重合体Bを得た。このようにして得られたブロック共重合体Bを、上記ブロック共重合体Aと同様の方法で確認したところ、MMAおよびDMAEMAの構成割合MMA/DMAEMAが、9/1であり、重量平均分子量 $M_w$ ：9940、平均分子量 $M_n$ ：11800、多分散度：1.19であった。

##### 【0129】

#### 3. ブロック共重合体溶液の調製

100ml丸底フラスコ中で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）25.2重量部に、ブロック共重合体A1.8重量部を溶解させ、塩形成成分であるメタクリルオキシエチルアシッドホスフェート（ホスマーM：ユニケミカル社製）を0.42重量部（ブロック共重合体のDMAEMAユニットと等モル量）加え、反応温度25℃で6時間攪拌させることで、リン酸塩を形成したブロック共重合体溶液Aを得た。

同様にして、以下の表1に示すように、ブロック共重合体、塩形成成分、反応温度を変更してリン酸塩を形成したブロック共重合体溶液B～D、四級アンモニウム塩を形成したブロック共重合体溶液E～H、塩形成していないブロック共重合体溶液Iを得た。

なお、上記塩形成成分は、ブロック共重合体のDMAEMAユニットと等モル量となるように添加した。

##### 【0130】

【表 1】

ブロック共重合体 溶液	ブロック共重合体	塩形成成分	配合量(重量部)			反応温度(°C)
			ブロック共重合体	塩形成成分	溶剤(PGMEA)	
ブロック共重合体 溶液A	ブロック共重合体A	メタクリルオキシ エチルアシッドホ スフェート	1.8	0.42	25.2	25
ブロック共重合体 溶液B	ブロック共重合体A	モノブチルアシッ ドホスフェート	1.8	0.31	25.2	40
ブロック共重合体 溶液C	ブロック共重合体A	ジブチルアシッド ホスフェート	1.8	0.42	25.2	40
ブロック共重合体 溶液D	ブロック共重合体B	メタクリルオキシ エチルアシッドホ スフェート	1.8	0.19	25.2	25
ブロック共重合体 溶液E	ブロック共重合体A	塩化ベンジル	1.8	0.26	25.2	80
ブロック共重合体 溶液F	ブロック共重合体A	塩化アリル	1.8	0.16	25.2	80
ブロック共重合体 溶液G	ブロック共重合体A	臭化アリル	1.8	0.25	25.2	25
ブロック共重合体 溶液H	ブロック共重合体A	4-クロロメチル スチレン	1.8	0.31	25.2	80
ブロック共重合体 溶液I	ブロック共重合体A	-	1.8	0	25.2	-

## 【0131】

## 4. 顔料分散液の調製

次いで、調製したブロック共重合体溶液（ブロック共重合体溶液A～I）27重量部、ジケトピロロピロール系顔料（a）（PR254：平均一次粒径30nm）3重量部、0.3mmジルコニアビーズ60重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重量部と粒径0.1mmのジルコニアビーズ60重量部とをマヨネーズビンに入れ、同様に本解砕としてペイントシェーカーにて3時間分散を行い、顔料分散液A～Iを得た。

## 【0132】

## [実施例1]

10

20

30

40

50

上記で得られた顔料分散液 A 46 重量部に、バインダー成分 31 重量部（アルカリ可溶性樹脂としてアクリル共重合体（有効成分 54%）9 重量部、多官能モノマーとして光又は熱重合性モノマーであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 5 重量部、および光開始剤として 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 2 重量部、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15 重量部）、および溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 22 重量部を添加し、均一になるまで混合し、さらにメッシュサイズ 0.2  $\mu\text{m}$  である加圧ろ過装置によりろ過することでカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物 A を得た。

【0133】

[実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 5]

10

顔料分散液 A に替えて、顔料分散液 B ~ I 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 B ~ I を得た。

【0134】

[評価]

実施例および比較例により得られ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、アルカリ現像性の評価を行った。実施結果を下記表 2 に示す。

【0135】

（顔料分散安定性評価）

実施例および比較例によって調製さ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、40℃で1週間静置し、静置前後の上記顔料分散液の粒径の測定を行った。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。

20

【0136】

（アルカリ現像性評価）

上記カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を、厚み 0.7 mm で 10 mm × 10 mm のガラス基板上に、膜厚が 3.0  $\mu\text{m}$  となるようにスピンコーターを用いて塗布した後、水平台にて6分間静置し、次いで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着色層を形成した。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 0.05 質量% 水酸化カリウム水溶液中に静置し、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。

30

【0137】

【表 2】

	顔料分散液	顔料分散安定性評価		現像時間 (秒)
		安定性試験前の 粒子径(nm)	安定性試験後の 粒子径(nm)	
実施例1	顔料分散液A	42	42	35
実施例2	顔料分散液B	42	42	45
実施例3	顔料分散液C	42	42	40
実施例4	顔料分散液D	53	53	40
実施例5	複合化顔料分散液J	54	54	25
比較例1	顔料分散液E	48	66	110
比較例2	顔料分散液F	41	45	120
比較例3	顔料分散液G	42	56	110
比較例4	顔料分散液H	42	46	現像不可
比較例5	顔料分散液I	300	ゲル化	現像不可

## 【0138】

表2において、実施例1～4と比較例1～4の対比から明らかなように、実施例1～4では、アルカリ現像時間が大幅に短縮されており、アルカリ現像性に優れていることが確認できた。また、実施例1～4の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では、顔料粒子の増粒が全く起っていないことから、分散安定性に優れていることが確認できた。

また、塩形成していないブロック共重合体溶液Iを用いた比較例5は、上記顔料分散安定性評価において、1週間静置後にはゲル化していた。また、顔料分散液中の粒子の粒径が大きく、メッシュサイズ0.2 μmである加圧ろ過装置による、ろ過をすることができず、カラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物を調製することができなかった。

## 【0139】

## [実施例5]

50 ml スクリュー管に、上記で得られた顔料分散液Aを30重量部に対して、開始剤として2,2'-アゾピス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-70:和光純薬社製)を0.025重量部加え、超音波処理しながら50 で10時間反応させることにより、塩形成成分であるメタクリルオキシエチルアシッドホスフェートに含まれる二重結合部位同士が重合した複合化顔料分散液Jを得た。

次いで、顔料分散液Aに替えて、複合化顔料分散液J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Jを得た。

## 【0140】

## [評価]

実施例5により得られたカラーフィルタ用ネガ型レジスト組成物Jについて、顔料分散

安定性、アルカリ現像性の評価を行った。実施結果を上記表 2 に示す。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 1 】

【図 1】本発明のカラーフィルタの一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略図である。

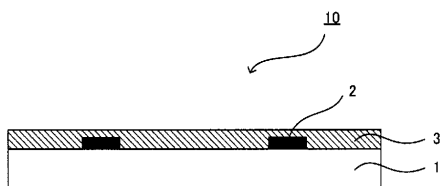
【符号の説明】

【 0 1 4 2 】

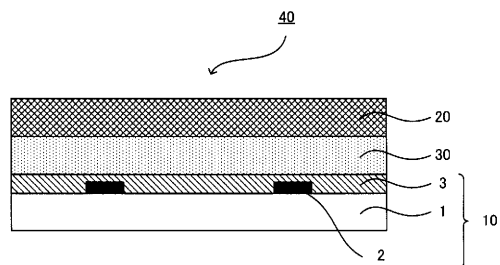
- 1 ... 透明基板
- 2 ... 遮光部
- 3 ... 着色層
- 10 ... カラーフィルタ
- 20 ... 対向基板
- 30 ... 液晶層
- 40 ... 液晶表示装置

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(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 中村 博之

(56)参考文献 特開2006-343648(JP,A)

特開2003-049110(JP,A)

特開2005-154708(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20

G03F 7/004-7/18