

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117488 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051226
- (22) 国際出願日: 2016年1月18日(18.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-007833 2015年1月19日(19.01.2015) JP
特願 2015-123986 2015年6月19日(19.06.2015) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 末▲崎▼ 穰(SUEZAKI, Minoru); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE COLORING RESIN COMPOSITION, BLACK MATRIX, COLOR FILTER, AND DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 着色感光性樹脂組成物、ブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a photosensitive coloring resin composition that has excellent coating properties and is capable of reducing the load on the environment. The objective of the present invention is to further provide a black matrix, a color filter, and a display element which are obtained by using the photosensitive coloring resin composition. The present invention is a photosensitive coloring resin composition that contains: a water-soluble and alkali-soluble polymer compound having a segment derived from at least one substance selected from the group consisting of carboxylic acids, dicarboxylic acid anhydrides, and carboxylates; a compound having a molecular weight of 1000 or less and having a polymerizable unsaturated double bond and a hydroxyl group; a photopolymerization initiator; a black pigment; and water.

(57) 要約: 本発明は、塗工性に優れ、かつ、環境への負荷を低減することができる着色感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該着色感光性樹脂組成物を用いてなるブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子を提供することを目的とする。本発明は、カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントを有する水溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、分子量が1000以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物と、光重合開始剤と、黒色顔料と、水とを含有する着色感光性樹脂組成物である。



WO 2016/117488 A1

明 細 書

発明の名称：

着色感光性樹脂組成物、ブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、塗工性に優れ、かつ、環境への負荷を低減することができる着色感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該着色感光性樹脂組成物を用いてなるブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子等の表示素子には、表示コントラストや発色効果を高めるためにカラーフィルターのR、G、Bの着色層間の境界部分にブラックマトリックスが設けられており、該ブラックマトリックスに用いる材料として、近年、黒色の顔料や染料を含有する着色感光性樹脂組成物が用いられている。このような着色感光性樹脂組成物としては、通常、光の照射によって硬化して皮膜を形成する光硬化性樹脂を含有するものが用いられている。即ち、ガラス基板等の透明基板の表面に塗布された着色感光性樹脂組成物上に、予め光を透過する部分と透過しない部分とが設けられたマスクを乗せ、該マスクの上から光を照射し、光に照射された部分の着色感光性樹脂組成物を硬化させ、光を透過しない部分に残った未硬化の着色感光性樹脂組成物を取り除いて、所望の形状の皮膜を形成している。

[0003] 着色感光性樹脂組成物として、例えば、特許文献1、2には、バイング樹脂、重合性不飽和二重結合を分子内に少なくとも1個有する化合物、光重合開始剤、黒色顔料、溶剤、及び、特定の構造を有するチオール化合物を含有する遮光性黒色レジスト組成物が開示されており、特許文献3には、特定の構造を有する光重合性不飽和化合物、光重合開始剤、色材、及び、溶媒を含有する着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物が開示されており、特許文献4に

は、熱可塑性若しくは未架橋の高分子重合体及び／又はエチレン性不飽和結合を有する化合物、特定の光重合開始剤、顔料、並びに、溶剤を含有する感光性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2004-325734号公報
特許文献2：特開2004-325735号公報
特許文献3：国際公開第2008/139924号
特許文献4：特開2003-252918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、塗工性に優れ、かつ、環境への負荷を低減することができる着色感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該着色感光性樹脂組成物を用いてなるブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントを有する水溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、分子量が1000以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物と、光重合開始剤と、黒色顔料と、水とを含有する着色感光性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

- [0007] 特許文献1～4に開示されているような従来の着色感光性樹脂組成物は、有機溶剤を含有するものであるため、乾燥により揮発した有機溶剤が環境中に放出されるおそれがあり、作業者の健康を害したり、環境汚染の原因となったりし得るという問題があった。そこで本発明者は、このような有機溶剤に代えて水を溶剤として用いることにより、環境への負荷を低減することを考

えた。しかしながら、従来の着色感光性樹脂組成物に用いられていたアルカリ可溶性の成分や光硬化性の成分は、水に溶けない又は非常に溶け難いものであったため、均一な塗工液とすることができなかった。そこで本発明者は更に鋭意検討した結果、特定のアルカリ可溶性高分子化合物と特定の光硬化性化合物とを組み合わせることで、溶剤として水を用いた場合でも塗工性に優れる着色感光性樹脂組成物とすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも１種に由来するセグメントを有する水溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物（以下、「本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物」ともいう）を含有する。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物は、カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも１種に由来するセグメントを分子鎖中に有することにより、水溶性及びアルカリ可溶性を発揮することができる。

本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物は、水溶性であることから、溶剤である水に溶けるだけでなく、分子量が１０００以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物と水との親和性を高める役割も有する。また、アルカリ可溶性であることから、レジスト現像として一般的なアルカリ現像に用いられるアルカリ現像液に対する溶解性を有する。

なお、本明細書において、上記「水溶性」とは、ｐＨ６からｐＨ９の概ね中性の範囲で水溶液を得ることができることを意味し、上記「アルカリ可溶性」とは、ｐＨ１０からｐＨ１２のアルカリ性の範囲で水溶液を得ることができることを意味する。

[0009] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、カルボキシル基含有単官能不飽和化合物と不飽和二重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体、不飽和二重結合を有するジカルボン酸化合物と不飽和二重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体、不飽和二重結合を有す

るカルボン酸塩と不飽和二重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、及び、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

また、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物は、上記カルボキシル基含有単官能不飽和化合物と不飽和二重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体や、不飽和二重結合を有するジカルボン酸化合物と不飽和二重結合を有する単官能化合物とを共重合した共重合体を、塩基により中和してカルボン酸塩としたものであってもよい。

[0010] 上記カルボキシル基含有単官能不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられる。なかでも、架橋性及び分散安定性の観点から、メタクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレートが好ましい。

[0011] 上記不飽和二重結合を有するジカルボン酸化合物としては、例えば、無水マレイン酸等が挙げられる。

[0012] 上記不飽和二重結合を有するカルボン酸塩としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等をアンモニア等の弱塩基で中和処理して得たカルボン酸塩化合物等が挙げられる。

[0013] 上記不飽和二重結合を有する単官能化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体が挙げられる。

なお、本明細書において上記「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタク

リルを意味する。

[0014] 上記塩基としては、アミン類が好ましい。

上記アミン類としては、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アンモニア等が挙げられる。

[0015] また、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物は、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン等の芳香族ビニル系単量体や、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、ナフチルマレイミド、 o -クロロフェニルマレイミド等の芳香族置換マレイミドや、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のアルキル置換マレイミド等に由来するセグメントを有してもよい。

[0016] 更に、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物は、現像時の溶解性を制御する等の目的で水酸基を有する単官能不飽和化合物に由来するセグメントを有してもよい。

上記水酸基を有する単官能不飽和化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。

[0017] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物としては、なかでも、側鎖に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する（メタ）アクリル共重合体が好適である。

なお、本明細書において上記「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0018] 上記側鎖に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する（メタ）アクリル共重合体としては、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位とからなる主鎖を有し、（メタ）アクリロイル基含有イソ

シアネート化合物がそのイソシアネート基を介して、上記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合、及び／又は、上記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合を形成している重合体が好適である。

[0019] 上記側鎖に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する（メタ）アクリル共重合体は、イソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）が1.0～2.0となるように上記（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物の仕込み量を調整して得られたものであることが好ましい。

上記イソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）を1.0以上となるように調整することにより、得られる（メタ）アクリル共重合体の側鎖に高い比率で（メタ）アクリロイル基を導入することが可能となり、感度の高いものとすることができる。また、酸性官能基を有する構成単位の含有割合を適宜調整できることから、得られる（メタ）アクリル共重合体の水溶性とアルカリ可溶性（現像性）とを自由に調整できる。また、上記側鎖に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する（メタ）アクリル共重合体は、上記イソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）を1.0以上に調整することに加え、水酸基を有する構成単位の含有割合を、仕込み量で14モル%以上として得られたものであることがより好ましい。上記イソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）を1.0以上に調整することによりイソシアネート基の導入率を高められ、更に、水酸基を有する構成単位の含有割合を仕込み量で14モル%以上とすることにより、イソシアネート基が反応する部分が増えるため、得られる（メタ）アクリル共重合体の側鎖に（メタ）アクリロイル基を多量に導入することができ、特に感度の高いものとすることができる。

一方、上記イソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）が2.0以下であることにより、得られる（メタ）アクリル共重合体中に未反応の（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物が多量に残ることを抑制し、より物性に優れるものとなる。

[0020] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物における、カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種

に由来するセグメントの含有割合の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は40重量%である。上記カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントの含有割合が10重量%以上であることにより、水溶性やアルカリ可溶性を十分に付与できる。上記カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントの含有割合が40重量%以下であることにより、現像時の膨潤や溶解が著しくなることを抑制し、より微細なパターンを形成することができる。上記カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントの含有割合のより好ましい下限は15重量%、より好ましい上限は30重量%である。

[0021] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物を製造する方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤及び必要に応じて分子量調整剤を用いて、上記カルボキシル基含有単官能不飽和化合物や上記不飽和二重結合を有する単官能化合物等の共重合体を構成するモノマー成分を、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合等の従来公知の方法により重合する方法が挙げられる。なかでも、溶液重合が好適である。

[0022] 上記溶液重合により本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物を製造する場合に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコール等の脂肪族アルコール類や、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類や、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類や、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類や、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類や、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類や、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性を有する有機溶剤等が挙げられる。

また、上記懸濁重合、上記分散重合、上記乳化重合等により本発明に係るア

ルカリ可溶性高分子化合物を製造する場合の媒体としては、例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の液状の炭化水素や、その他の非極性の有機溶剤等が挙げられる。

[0023] 上記溶液重合において有機溶剤を用いた場合、得られたアルカリ可溶性高分子溶液に適当量の水を加えた後に減圧等により有機溶剤を留去することが好ましい。

[0024] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物を製造する際に用いる上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ開始剤等が挙げられる。

また、上記分子量調整剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン系の連鎖移動剤等が挙げられる。

[0025] 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量の好ましい下限は3000、好ましい上限は10万である。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量が3000以上であることにより、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いてブラックマトリックスパターンを製造する際の現像性により優れるものとなる。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量が10万以下であることにより、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いてブラックマトリックスパターンを製造する際の解像度により優れるものとなる。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量のより好ましい下限は5000、より好ましい上限は5万である。

なお、本明細書において上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。また、GPCで用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0026] 本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分中における、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の含有量の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は90重量%である。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の含有量が1

0重量%以上であることにより、得られる着色感光性樹脂組成物に十分にアルカリ可溶性を付与できる。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の含有量が90重量%以下であることにより、アルカリ現像時の現像液による膨潤を抑制し、ブラックマトリックスパターンの形状をより均一なものとすることができる。本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の含有量のより好ましい下限は20重量%、より好ましい上限は60重量%である。

なお、本明細書において上記「固形分」とは、溶剤以外の成分の総和を意味する。

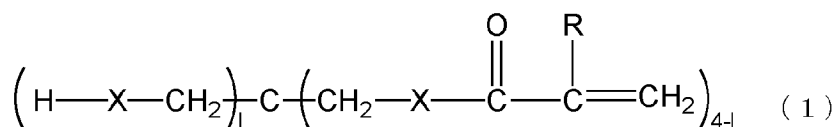
[0027] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、分子量が1000以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物（以下、「本発明に係る重合性化合物」ともいう）を含有する。本発明に係る重合性化合物を、上述した本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物と組み合わせて用いることにより、本発明の着色感光性樹脂組成物は、溶剤として水を用いるものでありながら均一な塗工液とすることができる。

[0028] 本発明に係る重合性化合物は、分子量が1000以下であることにより、溶剤である水に対して安定な溶液が得られるとともに、アルカリ現像時の未溶解物が発生しにくくなる。本発明に係る重合性化合物は、分子量が800以下であることが好ましく、600以下であることがより好ましい。

なお、本発明に係る重合性化合物の分子量は、変性部位や変性度が不特定の化合物等については重量平均分子量を用いて表す。

[0029] 本発明に係る重合性化合物としては、下記式（1）で表される化合物及び／又は下記式（2）で表される化合物が好適に用いられる。

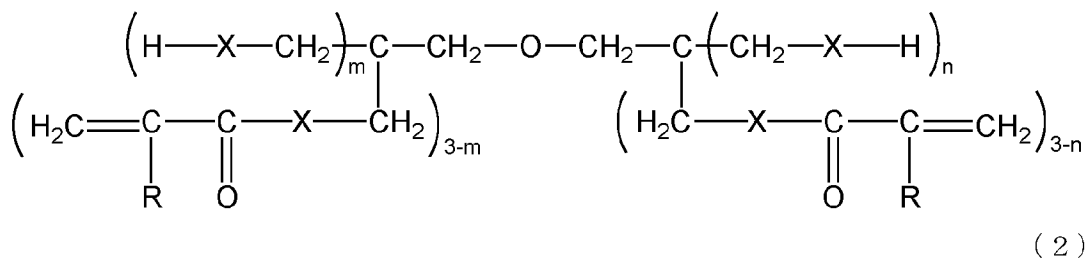
[0030] [化1]



[0031] 式（1）中、Rは、水素原子又はメチル基を表し、Xは、酸素原子、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、又は、 $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$ を表す。lは、1又は2である。

[0032]

[化2]



[0033] 式(2)中、Rは、水素原子又はメチル基を表し、Xは、酸素原子、 $-OC_2H_4O-$ 、又は、 $-OC_3H_6O-$ を表す。mは、1～3の整数であり、nは、0～3の整数であり、m+nは、1～4の整数である。

[0034] 本発明に係る重合性化合物としては、具体的には例えば、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレートや、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、重合反応の進行が速く、露光感度を向上させやすいことから、3官能以上の（メタ）アクリレートが好ましい。

これらの本発明に係る重合性化合物は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

なお、本明細書において上記「(メタ) アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0035] また、本発明に係る重合性化合物としては、エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性された多官能（メタ）アクリレートも好適に用いられる。

上記多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、上述した3官能以上の水酸基を有する（メタ）アクリレートをエチレンオキシド変性及び／又は

プロピレンオキサイド変性した化合物等が挙げられる。なかでも、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（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、又は、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートを、エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性したものであることが好ましい。

[0036] 上記多官能（メタ）アクリレートをエチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性する場合の変性度は、ベースとなる多官能（メタ）アクリレートの官能基数を n とした場合、該多官能（メタ）アクリレート 1 モルに対して、 $1.5n$ モル以下であることが好ましい。上記変性度が $1.5n$ モル以下であることにより、アルカリ現像液による膨潤を抑制し、ブラックマトリックスパターンの形状をより均一なものとすることができる。上記変性度は、 $1.0n$ モル以下であることがより好ましい。

[0037] 上記多官能（メタ）アクリレートをエチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性する方法としては、例えば、多価アルコールとエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドとを反応させ、エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性アルコールを合成した後、該エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性アルコールと（メタ）アクリル酸とをエステル化反応させる方法や、（メタ）アクリル酸とエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドとを反応させ、エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性（メタ）アクリル酸を合成した後、該エチレンオキサイド変性及び／又はプロピレンオキサイド変性（メタ）アクリル酸をアルコールとエステル化反応させる方法や、（メタ）アクリル酸、エチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド、並びに、多価アルコールを一括反応させる方法等が挙げられる。

[0038] 本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分中における、本発明に係る重合性化合物の含有量の好ましい下限は 10 重量%、好ましい上限は 90 重量%である。本発明に係る重合性化合物の含有量が 10 重量%以上であることにより

、得られる着色感光性樹脂組成物を十分に光硬化させることができ、フォトリソグラフの手法により、より容易にブラックマトリックスのパターンを形成することができる。本発明に係る重合性化合物の含有量が90重量%以下であることにより、得られる着色感光性樹脂組成物を用いてブラックマトリックスを製造する際に使用するアルカリ現像液への溶解性が不足することなく、製造するブラックマトリックスのパターンの現像性により優れるものとなる。本発明に係る重合性化合物の含有量のより好ましい下限は20重量%、より好ましい上限は80重量%である。

[0039] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、本発明に係る重合性化合物に加えて、現像性等を損なわない範囲で水酸基を有さない重合性不飽和二重結合を有する化合物（以下、「その他の重合性化合物」ともいう）を含有してもよい。

[0040] 上記その他の重合性化合物のうち2官能のものとしては、例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートや、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、3-メチルー1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2-ブチルー2-エチルー1,3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート等が挙げられる。

[0041] 上記その他の重合性化合物のうち3官能以上のものとしては、例えば、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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ヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] 本発明の着色感光性樹脂組成物が上記その他の重合性化合物を含有する場合

、該その他の重合性化合物の含有量は、本発明に係る重合性化合物と該その他の重合性化合物との合計量の40重量%未満であることが好ましい。上記その他の重合性化合物の含有量が40重量%未満であることにより、より均一な塗膜を得ることができる。上記その他の重合性化合物の含有量のより好ましい上限は30重量%である。

また、本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分中における、上記その他の重合性化合物の含有量の好ましい下限は5重量%、好ましい上限は50重量%である。上記その他の重合性化合物の含有量をこの範囲とすることにより、得られる着色感光性樹脂組成物の感度、現像性、及び、解像性のバランスがとりやすくなる。上記その他の重合性化合物の含有量のより好ましい下限は10重量%、より好ましい上限は40重量%である。

[0043] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンジル、チオキサントン、及び、これらの誘導体等、従来公知の光重合開始剤が挙げられる。

具体的には例えば、(4-(メチルフェニルチオ)フェニル)フェニルメタノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-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ン-1-オン、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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ

パンー1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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)、O-アセチル-1-(6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)エタノンオキシム、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、O-ベンゾイル安息香酸メチル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、チオキサンテン、2-クロロチオキサンテン、2,4-ジエチルチオキサンテン、2-メチルチオキサンテン、2-イソプロピルチオキサンテン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(O-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アセトフェノン、2,2-

ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ジベンゾスベロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、p-メトキシトリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-(フラン-2-イル)エテニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン等が挙げられる。なかでも、感度の観点から、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤及び／又はオキシムエステル系光重合開始剤を含有することが好ましい。これらの光重合開始剤は

、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0044] 本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分中における、上記光重合開始剤の含有量の好ましい下限は０．５重量％、好ましい上限は２０重量％である。上記光重合開始剤の含有量をこの範囲とすることにより、十分な硬化性が得られ、良好なブラックマトリックスパターンを形成することができる。上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は１重量％、より好ましい上限は１０重量％である。

[0045] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、黒色顔料を含有する。

上記黒色顔料は特に限定されず、ブラックマトリックスに用いられる従来公知の黒色顔料を使用することができる。具体的には例えば、チタンブラック、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、アニリンブラック、ペリレン系顔料等が挙げられる。また、チタン、マンガン、鉄、銅、コバルト等の複合酸化物等も適宜用いることができる。なかでも、塗膜中の分散性の観点から、チタンブラックを含有することが好ましく、チタンブラック及びカーボンブラックを含有することがより好ましい。

[0046] 上記チタンブラックは、より均一に分散させて遮光性を向上させる観点から、表面処理がなされたものであることが好ましい。ブラックマトリックスに用いられる従来公知の黒色顔料では、溶媒として水を用いた場合に凝集を生じやすく、局所的に黒色顔料濃度の低い部分、いわゆる光学的なピンホールが発生し、遮光性が低下する場合があるが、表面処理がなされたチタンブラックを用いることによって分散性が向上し、光学的なピンホールの発生が抑制され、均一で高度な遮光性を有する高品質のブラックマトリックスを形成することができる。

[0047] 上記チタンブラックを表面処理する方法としては、例えば、予め表面処理剤を用いて粉体状のチタンブラックの表面に表面処理を施しておく方法や、チタンブラックの水分散液に表面処理剤を添加して処理する方法等が挙げられる。

[0048] 上記表面処理剤は、チタンブラックの表面と反応して分散性を向上できるも

のであれば特に限定されないが、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等のカップリング剤が好ましく、チタネート系カップリング剤がより好ましい。上記チタネート系カップリング剤として市販されているものとしては、例えば、プレニアクト（登録商標）44、プレニアクト（登録商標）ET（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。

[0049] 上記表面処理剤の添加量は、チタンブラック100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が5重量部である。上記表面処理剤の添加量が0.1重量部以上であることにより、表面を十分に処理することができ、より分散性の改善効果を発揮できる。上記表面処理剤の添加量が5重量部以下であることにより、上記表面処理剤が相分離することを抑制し、より均一な塗膜を得ることができる。上記表面処理剤の添加量のより好ましい下限は0.3重量部、より好ましい上限は2重量部である。

[0050] 上記チタンブラックの平均一次粒子径の好ましい下限は20nm、好ましい上限は200nmである。上記チタンブラックの平均一次粒子径がこの範囲であることにより、塗膜中に容易に均一に分散させることができる。上記チタンブラックの平均一次粒子径のより好ましい下限は50nm、より好ましい上限は150nmである。

なお、本明細書において上記平均一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された、体積基準積算粒度分布における積算粒度で50%の粒子径（D50）を意味する。

[0051] 上記カーボンブラックは、より均一に分散させて遮光性を向上させる観点から、親水性表面処理がなされたものであることが好ましい。親水性表面処理がなされたカーボンブラックを上記チタンブラックと組み合わせて含有することにより、光学的なピンホールの発生が抑制され、均一で高度な遮光性を有する高品質のブラックマトリックスを形成することができる。

[0052] 上記親水性表面処理としては、例えば、種々の酸化剤を用いた酸化処理や、ジアゾニウム塩のカップリング反応により、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、リン酸エステル基等の酸性基を導入する処理等が挙げられる。

なかでも、親水性基としてカルボキシル基と水酸基とを導入する処理が好ましい。

- [0053] 上記酸化剤を用いた酸化処理方法としては、未処理のカーボンブラックを、高温下で遊離酸素と接触させて酸化する方法や、オゾン、 NO_2 等によって酸化する方法や、臭素及び水によって常圧下又は加圧下で処理する方法や、過酸化水素水、硝酸、硫酸等の酸化性の溶液で酸化する方法や、これらの方法を組合せた方法等が挙げられる。また、表面を酸化処理したカーボンブラックを更に対イオンで中和してもよい。
- [0054] 上記親水性表面処理がなされたカーボンブラックとして市販されているものとしては、例えば、AquaBlack（登録商標）162、AquaBlack（登録商標）164（いずれも東海カーボン社製）、CAB-O-JET200、CAB-O-JET300、CAB-O-JET400（いずれもキャボット・スペシャリティ社製）等が挙げられる。
- [0055] 上記カーボンブラックの平均粒子径の好ましい下限は50nm、好ましい上限は180nmである。上記カーボンブラックの平均粒子径がこの範囲であることにより、塗膜中に容易に均一に分散させることができる。上記カーボンブラックの平均粒子径のより好ましい下限は60nm、より好ましい上限は150nm、更に好ましい下限は70nm、更に好ましい上限は120nmである。
- [0056] 上記黒色顔料として上記チタンブラックと上記カーボンブラックとの両方を含有する場合、上記カーボンブラックの含有量は、上記チタンブラック100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記カーボンブラックの含有量が1重量部以上であることにより、上述した光学的なピンホールを十分に抑制できる。上記カーボンブラックの含有量が10重量部以下であることにより、現像性等を損なうことなく十分な遮光性を発揮できる。上記カーボンブラックの含有量のより好ましい下限は2重量部、より好ましい上限は7重量部である。
- [0057] 本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分中における上記黒色顔料の含有量は

、30重量%を超え70重量%以下であることが好ましい。上記黒色顔料の含有量を30重量%を超えるものとするにより、遮光性に優れたブラックマトリックスを形成することができる。上記黒色顔料の含有量が70重量%以下であることにより、得られる着色感光性樹脂組成物の感度、硬化後の塗膜の耐熱性、及び、耐薬品性が良好に保たれる。上記黒色顔料の含有量は、40重量%以上であることがより好ましく、50重量%以上であることが更に好ましい。

[0058] 上記黒色顔料の含有量が上述した好ましい範囲内であることにより、より遮光性に優れる着色感光性樹脂組成物を得ることができる。具体的には、上記黒色顔料の含有量を、30重量%を超えるものとするにより、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて厚さ5 μ mのブラックマトリックスを形成した場合における光学密度（OD値）を2.0以上の好ましい値とすることができる。上記OD値は、3.0以上であることがより好ましく、4.0以上であることが更に好ましい。

なお、上記OD値は、透過濃度計を用いて測定することができる。

[0059] また、本発明の着色感光性樹脂組成物は、高抵抗値化や色調の調整のために、遮光性能を低下させない範囲で、上記黒色顔料に加えて有機顔料や染料等の他の着色剤を含有してもよい。具体的には例えば、カーボンブラックに由来する赤みがかった色調を抑え、全体としてより好ましい黒色にするために、御国色素社製の「バイオレット分散液（バイオレット顔料10%含有）」、御国色素社製の「ブルー顔料分散液CFブルー（ブルー顔料20%含有）」等を含有してもよい。

[0060] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、溶剤として水を含む。

上記水を溶剤として用いることにより、着色感光性樹脂組成物を塗工する際及び乾燥する際の有機化学物質の排出等の環境への負荷を低減することができる。

[0061] 本発明の着色感光性樹脂組成物における水の含有量は特に制限されず、塗布方法等に適した粘度となるように適宜設定されるが、固形分の濃度が1～5

0重量%以下となる量であることが好ましく、10～40重量%以下となる量であることがより好ましい。

[0062] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、黒色顔料の分散性を向上すること等を目的として、上記水に加えて有機溶剤等のその他の溶剤を含有してもよいが、環境への負荷を低減するという本発明の目的から、その他の溶剤を含有しないことが好ましい。上記その他の溶剤を含有する場合、その含有量は、溶剤全体の30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。

[0063] 上記その他の溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類や、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等の有害性の低い有機溶剤が挙げられる。

[0064] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、酸素による反応障害を軽減するために反応助剤を含有してもよい。上記反応助剤を水素引き抜き型の光重合開始剤と併用することにより、光照射したときの硬化速度を向上させることができる。

[0065] 上記反応助剤としては、例えば、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンテトラミン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン系反応助剤や、トリ-*n*-ブチルホスフィン等のホスフィン系反応助剤や、*s*-ベンジルイソチウロニウム-*p*-トルエンスルフィネート等のスルホン酸系反応助剤等を用いることができる。これらの反応助剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、カップリング剤、熱重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増感剤、硬化促進剤、光架橋剤、光増感剤、分散剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。

上記分散剤としては、ウレタン樹脂系分散剤等の高分子分散剤が好ましく用いられる。

[0067] 本発明の着色感光性樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物と、本発明に係る重合性化合物と、上記光重合開始剤と、上記黒色顔料と、上記水と、必要に応じて用いられる添加剤等とを、攪拌機を用いて混合する方法等が挙げられる。また、均一な混合物となるよう、攪拌後、フィルターを用いて濾過を行うことが好ましい。

[0068] 本発明の着色感光性樹脂組成物は、カラーフィルターを構成するブラックマトリックス材料として好適に用いられる。本発明の着色感光性樹脂組成物からなるブラックマトリックスもまた、本発明の1つである。また、本発明のブラックマトリックスを有するカラーフィルターもまた、本発明の1つである。

[0069] 本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて本発明のブラックマトリックスを形成する方法の一例を以下に説明する。

まず、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート等からなる基板上に、本発明の着色感光性樹脂組成物を、ロールコーター、リバースコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の接触型塗布装置や、スピンコーター、スリットコーター、カーテンフローコーター等の非接触型塗布装置を用いて塗布する。

次いで、塗布された着色感光性樹脂組成物を、例えば、真空乾燥装置を用いて室温にて減圧乾燥し、その後、ホットプレートやオーブンにて80℃以上120℃以下、好ましくは90℃以上100℃以下の温度にて60秒以上180秒以下乾燥する方法等により乾燥させて塗膜を形成する。

得られた塗膜に、ネガ型のマスクを介して紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して部分的に露光する。照射するエネルギー線量は、用いる本発明の着色感光性樹脂組成物の組成によっても異なるが、100～2000 mJ/cm²であることが好ましい。

露光後の塗膜を、アルカリ水溶液により現像することによって所望の形状に

パターンニングする。上記アルカリ水溶液による現像方法としては、例えば、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液として用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げられる。

現像後のパターンに対して、必要に応じて、220℃～250℃程度、好ましくは230℃～240℃程度でポストバークを行う。この際、形成されたパターンを全面露光することが好ましい。

以上により、所定のパターン形状を有するブラックマトリックスを形成することができる。

[0070] また、上述した本発明のブラックマトリックスを形成する方法の操作を、赤色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物、緑色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物、及び、青色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物についても行い、各色の画素パターンを形成することで、本発明のカラーフィルターを形成することができる。

上記赤色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物、上記緑色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物、及び、上記青色顔料が分散された着色感光性樹脂組成物は、従来公知のものを使用することができる。

なお、本発明のカラーフィルターは、本発明のブラックマトリックスによって区画された各領域に赤色、緑色、及び、青色の各色のインクをインクジェットノズルから吐出し、溜められたインクを熱又は光で硬化させる方法によっても製造することもできる。

[0071] 本発明のカラーフィルターを有する表示素子もまた、本発明の1つである。本発明の表示素子としては、液晶表示素子等が挙げられる。

上記液晶表示素子は、基板上に本発明のカラーフィルターを形成した後、電極、スペーサー等を順次形成し、これを電極等を形成した別の基板と貼り合わせ、得られた空セルに所定量の液晶を注入、封止する方法等、従来公知の方法により製造することができる。

発明の効果

[0072] 本発明によれば、塗工性に優れ、かつ、環境への負荷を低減することができる着色感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該着色感光性樹脂組成物を用いてなるブラックマトリックス、カラーフィルター、及び、表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0073] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0074] (表面処理チタンブラックAの作製)

チタンブラック(三菱マテリアル社製、「13M-C」)100重量部を純水100重量部に投入し、ディスパーで攪拌して均一な分散とした後、攪拌を行いながら、チタネート系カップリング剤(味の素ファインテクノ社製、「プレナクト44」)1.0重量部を加えてさらに30分間攪拌を続け、表面処理チタンブラックAの水分散液を得た。

[0075] (表面処理チタンブラックBの作製)

チタネート系カップリング剤の添加量を0.2重量部に変更したこと以外は、「(表面処理チタンブラックAの作製)」と同様にして、表面処理チタンブラックBの水分散液を得た。

[0076] (表面処理チタンブラックCの作製)

チタネート系カップリング剤(味の素ファインテクノ社製、「プレナクト44」)1.0重量部に代えて、チタネート系カップリング剤(味の素ファインテクノ社製、「プレナクトET」)0.5重量部を用いたこと以外は「(表面処理チタンブラックAの作製)」と同様にして、表面処理チタンブラックCの水分散液を得た。

[0077] (実施例1)

(1) 本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物Aの調製

容量1000mLの四つ口セパラブルフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、及び、滴下漏斗を備えた反応装置を準備した。該フ

ラスコ中にテトラヒドロフラン50重量部を入れ、窒素ガスを導入してバブリングし、溶存酸素を除去した。アクリル酸20重量部、メタクリル酸メチル60重量部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル30重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.3重量部、及び、テトラヒドロフラン50重量部を予め混合してモノマー溶液を調製し、上記テトラヒドロフランの入ったフラスコ内を攪拌しながら該モノマー溶液を1時間かけて滴下し、その後80℃にて3時間還流して共重合反応を行い、樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液から共重合樹脂をメタノールで単離し、精製した後、減圧乾燥して樹脂固形物を得た。

次に、得られた樹脂固形物20gに対して1mol/Lのアンモニア水37重量部と水43重量部とを添加し、中和しつつ80℃で加熱攪拌して溶解し、水溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物（本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物A）の水溶液を得た。

[0078] (2) 着色感光性樹脂組成物の調製

得られた本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物Aの水溶液100重量部（固形分率20.6重量%）に、本発明に係る重合性化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレート20重量部、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤として2-メチルー1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（BASF社製、「IRGACURE 907」）1重量部、黒色顔料としてチタンブラック（三菱マテリアル社製、「13M-C」）30重量部及び表面にカルボキシル基を導入する親水性表面処理がなされた自己分散型カーボンブラック（東海カーボン社製、「Aqua-Black 162」、19.2重量%水分散液）1重量部、カップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM-403」）1重量部、及び、水200重量部を加え、攪拌機で2時間混合した後、孔径5 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、着色感光性樹脂組成物を調製した。

[0079] (3) 塗膜の形成

得られた着色感光性樹脂組成物を、スピンコート法により150mm×150mmのガラス基板上に塗布した後、66Paで30秒間減圧乾燥し、次いで100℃で180秒間プリベークして約5.0μmの膜厚を有する塗膜を得た。

[0080] (実施例2～14)

表1、2に記載された配合比の各材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして、着色感光性樹脂組成物を調製し、塗膜を得た。

なお、表中における「アクリット3401MA」及び「アクリット3401MA変性（アクリット3SQ-424）」は、本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物の水溶液である。

[0081] (比較例1)

(1) 水溶性でないアルカリ可溶性高分子化合物Aの調製

容量1000mLの四つ口セパラブルフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、及び、滴下漏斗を備えた反応装置を準備した。該フラスコ中にテトラヒドロフラン50重量部を入れ、窒素ガスを導入してバブリングし、溶存酸素を除去した。アクリル酸20重量部、メタクリル酸メチル20重量部、メタクリル酸-nブチル30重量部、アクリル酸-2-エチルヘキシル30重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.3重量部、及び、テトラヒドロフラン50重量部を予め混合してモノマー溶液を調製し、上記テトラヒドロフランの入ったフラスコ内を攪拌しながら該モノマー溶液を1時間かけて滴下し、その後80℃にて3時間還流して共重合反応を行い、樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液から共重合樹脂をメタノールで単離し、精製した後、減圧乾燥して樹脂固形物を得た。

次に、得られた樹脂固形物20gに対して1mol/Lのアンモニア水37重量部と水43重量部とを添加し、中和しつつ80℃で加熱攪拌して溶解しようとしたが溶解できなかった。そこで、得られた樹脂固形物20gに対して、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重量部を加えてアルカリ可溶性高分子化合物（水溶性でないアルカリ可溶性高分子化合物

A) の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液を作製した。

[0082] (2) 着色感光性樹脂組成物の調製

得られた水溶性でないアルカリ可溶性高分子化合物Aの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液を用いたこと以外は実施例1と同様に、着色感光性樹脂組成物を調製することを試みたが、塗工液とできる均一な組成物を得ることができなかった。

[0083] (比較例2～4)

表3に記載された配合比の各材料を用いたこと以外は実施例1と同様に、着色感光性樹脂組成物を調製することを試みたが、比較例2、3では塗工液とできる均一な組成物を得ることができなかった。

[0084] <評価>

実施例及び比較例で得られた各着色感光性樹脂組成物及び塗膜について、以下の評価を行った。結果を表1～3に示した。

なお、比較例1～3では塗工液とできる均一な組成物を得ることができなかったため、以下の評価は行わなかった。

[0085] (遮光性)

実施例及び比較例4で得られた各塗膜について、透過濃度計(エックスライト社製、「Model 361T」)を用いてOD値を測定した。

OD値が4.0以上であった場合を「○」、OD値が3.0以上4.0未満であった場合を「△」、OD値が3.0未満であった場合を「×」として遮光性を評価した。

[0086] (現像性)

実施例及び比較例4で得られた各塗膜上に、4 μ mから20 μ mまで2 μ m刻みの線幅で露光可能なラインパターンを有するネガ型フォトマスクを設置し、プロキシミティ200 μ mで露光装置(大日本科研社製、「MA-10型」)を用いて波長365nmの紫外線を1000mJ/cm²の露光量で露光した。

その後、現像装置（アクセス社製）を用いて0.05重量%の水酸化カリウム水溶液のシャワーにより40秒間の現像を行い、続けて純水のシャワーにより30秒間リンスしてブラックマトリックスの現像パターンを得た。

10 μm 及び20 μm の線幅における現像パターンを確認し、10 μm の線幅でブラックマトリックスパターンが得られた場合を「○」、10 μm の線幅ではブラックマトリックスパターンが得られなかったものの、20 μm の線幅ではパターンが得られた場合を「△」、20 μm の線幅でもパターンが得られなかった場合を「×」として現像性を評価した。

[0087] （感度）

上記「（現像性）」の評価において、露光量を500 mJ/cm^2 に変更して露光を行って現像パターンを得た。

20 μm の線幅における現像パターンを確認し、500 mJ/cm^2 の露光量で20 μm の線幅のパターンが得られた場合を「○」、1000 mJ/cm^2 の露光量では20 μm の線幅のパターンが得られたものの、500 mJ/cm^2 の露光量では20 μm の線幅のパターンが得られなかった場合を「△」、1000 mJ/cm^2 の露光量でも20 μm の線幅のパターンが得られなかった場合を「×」として感度を評価した。

[0088]

[表1]

[illegible]

[0089] [表2]

		実施例			
		11	12	13	14
組成 (重量部)	本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物A (水溶液、固形分率20.6重量%)	100	—	—	—
	アクリリット3401MA変性(アクリリット3SQ-424) (大成ファインケミカル社製、水溶液、固形分率25.0重量%)	—	100	100	100
	ペンタエリスリトールトリアクリレート (分子量298)	20	25	25	—
	エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (エチレンオキサイド10mol附加変性、分子量965)	—	—	—	25
	1-(4-(フェニルチオ)フェニル)- 1,2-オクタンジオン2-(O-ベンジルオキシム) (BASF社製、「IRGACURE OXE01」)	1.4	—	1.7	1.7
	1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)- 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (BASF社製、「IRGACURE2959」)	—	4	—	—
	表面処理チタンブラックA (水分散液、固形分率50.2重量%)	68	—	—	—
	表面処理チタンブラックB (水分散液、固形分率50.0重量%)	—	60	—	—
	表面処理チタンブラックC (水分散液、固形分率50.1重量%)	—	—	80	80
	自己分散型カーボンブラック (東海カーボン社製、「Aqua-Black162」、19.2重量%水分散液)	—	1	—	—
	水	—	20	20	20
	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM-503」)	1.5	—	—	—
評価	3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM-5103」)	—	2	2	2
	遮光性	○	○	○	○
	現像性	○	○	○	○
	感度	○	△	○	○

[0090]

[表3]

		比較例			
		1	2	3	4
組成 (重量部)	本発明に係るアルカリ可溶性高分子化合物A (水溶液、固形分率20.6重量%)	—	100	100	100
	その他の アルカリ可溶性 高分子化合物	100	—	—	—
	本発明に係る 重合性化合物	20	—	—	—
	その他の 重合性化合物	ペンタエリスリトールトリアクリレート (分子量298)	—	—	—
		ペンタエリスリトールテトラアクリレート (分子量352.3)	20	—	—
		ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (分子量578)	—	20	—
		エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (エチレンオキサイド20mol付加変性、分子量1405)	—	—	20
	光重合開始剤	2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフオロプロパノ-1-オン (BASF社製、「IRGACURE907」)	1	1	—
		1-(4-(フェニルチオ)フェニル)- 1,2-オクタジエン-2-オン(ベンゾイルオキシム) (BASF社製、「IRGACURE OXE01」)	—	—	1.4
		チタンブラック (三菱マテリアル社製、「13M-C」)	30	30	—
黒色顔料	表面処理チタンブラックA (水分散液、固形分率50.2重量%) 自己分散型カーボンブラック (東海カーボン社製、「Aqua-Black162」、19.2重量%水分散液)	—	—	—	68
		1	1	1	—
		200	200	200	—
評価	溶剤	水			
	カップリング剤	3-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM-403」)	1	1	—
		3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、「KBM-503」)	—	—	1.5
	遮光性	—	—	—	○
	現像性	—	—	—	×
	感度	—	—	—	△

産業上の利用可能性

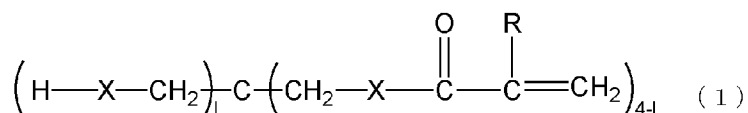
[0091] 本発明によれば、塗工性に優れ、かつ、環境への負荷を低減することができる着色感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該着色感光性樹脂組成物を用いてなるブラックマトリックス、カラーフィルタ、及び、表示素子を提供することができる。

請求の範囲

【請求項1】 カルボン酸、ジカルボン酸無水物、及び、カルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種に由来するセグメントを有する水溶性かつアルカリ可溶性の高分子化合物と、分子量が1000以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物と、光重合開始剤と、黒色顔料と、水とを含有することを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

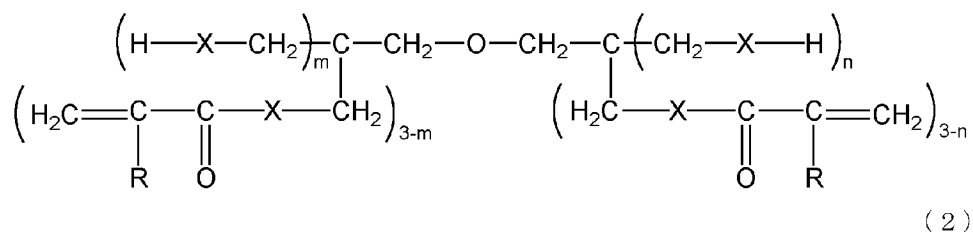
【請求項2】 分子量が1000以下であり、重合性不飽和二重結合及び水酸基を有する化合物は、下記式(1)で表される化合物及び／又は下記式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の着色感光性樹脂組成物。

【化1】



式(1)中、Rは、水素原子又はメチル基を表し、Xは、酸素原子、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、又は、 $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$ を表す。lは、1又は2である。

【化2】



式(2)中、Rは、水素原子又はメチル基を表し、Xは、酸素原子、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、又は、 $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$ を表す。mは、1～3の整数であり、nは、0～3の整数であり、m+nは、1～4の整数である。

【請求項3】 光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤及び／又はオキシムエステル系光重合開始剤を含有することを特徴とする請

求項 1 又は 2 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項4] 黒色顔料は、チタンブラックを含有することを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項5] チタンブラックは表面処理がなされたものであることを特徴とする請求項 4 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項6] 黒色顔料は、チタンブラック及びカーボンブラックを含有することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項7] カーボンブラックは、親水性表面処理がなされたものであることを特徴とする請求項 6 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項8] チタンブラック 100 重量部に対して、カーボンブラックを 1～10 重量部含有することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項9] 固形分中における黒色顔料の含有量が、30 重量%を超え 70 重量%以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の着色感光性樹脂組成物からなることを特徴とするブラックマトリックス。

[請求項11] 請求項 10 記載のブラックマトリックスを有することを特徴とするカラーフィルター。

[請求項12] 請求項 11 記載のカラーフィルターを有することを特徴とする表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/033(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-228775 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 December 2014 (08.12.2014), claims; examples (Family: none)	1-3, 9-12 4-8
X Y A	JP 2000-122271 A (Konica Corp.), 28 April 2000 (28.04.2000), claims; examples (Family: none)	1 3 2, 4-12
Y	JP 9-54431 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 February 1997 (25.02.1997), claims; examples (Family: none)	4-6, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051226

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/133148 A1 (Toray Industries, Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims; examples & JP 5333670 B & US 2014/0011125 A1 claims; examples & CA 2830592 A & CN 103443155 A & SG 193935 A & KR 10-2014-0043319 A & TW 201245306 A1	4, 6-7
Y	JP 7-199465 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 August 1995 (04.08.1995), claims; examples II, IV & US 6010824 A claims; examples II, IV	3
Y	JP 2011-33793 A (Fujifilm Corp.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims; examples 7-1 to 7-15 (Family: none)	3
A	JP 2011-90089 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 May 2011 (06.05.2011), examples 3 to 4 (Family: none)	1-12
A	JP 9-178923 A (Chisso Corp.), 11 July 1997 (11.07.1997), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2011-123369 A (Fujifilm Corp.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; examples 15 to 16 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/033(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-228775 A（凸版印刷株式会社）2014.12.08, [特許請求の範囲], [実施例]（ファミリーなし）	1-3, 9-12 4-8
X Y A	JP 2000-122271 A（コニカ株式会社）2000.04.28, [特許請求の範囲], [実施例]（ファミリーなし）	1 3 2, 4-12
Y	JP 9-54431 A（日本化薬株式会社）1997.02.25, [特許請求の範囲], [実施例]（ファミリーなし）	4-6, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

28.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 裕勝

2H

5262

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/133148 A1 (東レ株式会社) 2012.10.04, 請求の範囲, 実施例 & JP 5333670 B & US 2014/0011125 A1 Claims, Examples & CA 2830592 A & CN 103443155 A & SG 193935 A & KR 10-2014-0043319 A & TW 201245306 A1	4, 6-7
Y	JP 7-199465 A (東京応化工業株式会社) 1995.08.04, [特許請求の範囲], 実施例 II、IV & US 6010824 A Claims, Example II, IV	3
Y	JP 2011-33793 A (富士フイルム株式会社) 2011.02.17, [特許請求の範囲], 実施例 7-1 ~ 7-15 (ファミリーなし)	3
A	JP 2011-90089 A (凸版印刷株式会社) 2011.05.06, 実施例 3-4 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-178923 A (チッソ株式会社) 1997.07.11, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-123369 A (富士フイルム株式会社) 2011.06.23, [特許請求の範囲], 実施例 15-16 (ファミリーなし)	1-12