

(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2011-99919
(P2011-99919A)

(43) 公開日 平成23年5月19日(2011.5.19)

(51) Int.Cl.		F 1	テーマコード (参考)	
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/027 515 2H048
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20 101 2H125
G02B	5/30	(2006.01)	G02B	5/30 2H149
H05B	33/12	(2006.01)	H05B	33/12 E 2H191
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14 A 3K107

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-253201 (P2009-253201)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成21年11月4日 (2009.11.4)	(72) 発明者	大畑 達寛 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	田中 俊行 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番 地 株式会社三菱化学科学技術研究センター 内
			F ターム (参考) 2H048 BA02 BA48 BB02 BB41 BB42
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】着色樹脂組成物、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 画素の透過率を低下させることなく、またコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、リターデーションを効果的に増大できるカラーフィルタ用着色樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 顔料、及び(B) バインダ樹脂を含有し、(B) バインダ樹脂が、特定構造を有するビフェニル基を有する樹脂を含有し、且つ当該ビフェニル基を有する樹脂の含有量が(B) バインダ樹脂全量に対し、1重量%以上40重量%以下であることを特徴とする着色樹脂組成物、及びその用途。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 顔料、及び(B) バインダ樹脂を含有し、

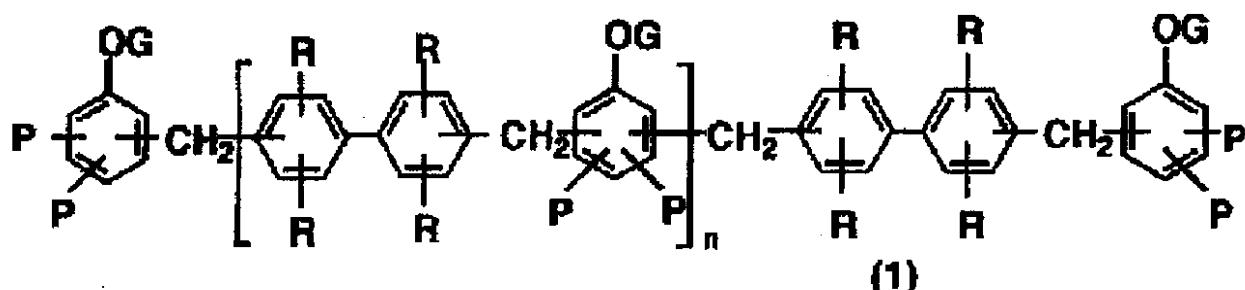
(B) バインダ樹脂が、ビフェニル基を有する樹脂を含有し、

当該ビフェニル基を有する樹脂が、(i) 及び (ii) からなる群より選択された少なくとも 1 つの化合物であり、且つ当該ビフェニル基を有する樹脂の含有量が (B) バインダ樹脂全量に対し、1 重量 % 以上 40 重量 % 以下であることを特徴とする着色樹脂組成物。

(i) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有カルボン酸 (b) とを反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、

(ii) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂 (a) と不飽和基含有カルボン酸 (b) との反応物に、多塩基酸及び / 又はその無水物 (c) を反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、

【化 1】



(式中、n は平均値を示し、0 ~ 20 の数を示す。P 及び R は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 シクロアルキル基、又はアリール基のいずれかを表す。尚、1 分子中に存在する複数の P、R は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。G はグリシジル基を表す。)

【請求項 2】

(B) バインダ樹脂が、前記ビフェニル基を有する樹脂以外に、アルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の着色樹脂組成物。

【請求項 3】

(C) 分散剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の着色樹脂組成物。

【請求項 4】

(D) 重合性モノマーを更に含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂組成物。

【請求項 5】

(E) 光重合開始剤類及び / 又は熱重合開始剤類を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂組成物を用いて作製された画素を有することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のカラーフィルタを具備することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のカラーフィルタを具備することを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色樹脂組成物（以下、任意に「レジスト」と称することがある。）、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機 EL ディスプレイに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタを製造する方法としては、顔料分散法、染色法、電着法、印刷法が知られている。中でも、分光特性、耐久性、パターン形状及び精度等の観点から、平均的に優れた特性を有する顔料分散法が最も広範に採用されている。

近年、技術革新の流れは急速であり、カラーフィルタに対しては、より高透過率、且つ高コントラストが要求されてきた。高コントラストのカラーフィルタを形成するには、高度に微粒化し、且つ粒度分布を狭く制御した顔料を分散する必要があり、顔料粒径の制御の技術も急速に発展している。

10

【0003】

一方、液晶表示装置等には、全方位について視認性等の表示特性をより高めることが要求されており、カラーフィルタの厚み方向のリタデーション（光学異方性）についても、表示特性への影響を無視出来ない。液晶表示装置に用いられる他の部材に比べて、カラーフィルタのリタデーションは比較的小さいものであったために、これまでこの問題は重視されていなかったが、例えば、通常、光学設計は緑色を中心として行われるため、赤色及び青色の着色表示画素と緑色の着色表示画素のリタデーションが大きく異なると、漏れ光として視野角視認性に問題が生じてしまうことがある。

【0004】

この液晶表示装置等の位相差補償を行うために、位相差フィルムが併用される場合がある（特許文献1参照）。この位相差フィルムは、通常、ポリカーボネートフィルム等を延伸したものか、もしくは複屈折異方性を有する液晶材料をトリアセチルセルロースフィルム等に塗布したものが用いられる。しかしながら、上述した位相差フィルムでは、そのリタデーション量は面内で均一に保たれているため、実際に表示される画素ごとに最適なリタデーション量に設定されておらず、必ずしも最適な位相差補償が行われているわけではない。その理由の一つとして、液晶の位相差・屈折率そのものが透過光の波長依存性を持つため、カラーフィルタを構成する各色の表示画素色（実際には透過光の波長）に応じて位相差フィルムに要求されるリタデーション量も異なることが挙げられる。

20

【0005】

これに対し、例えば、特許文献2に記載されているように、透過光の波長に応じてリタデーションを制御し、位相差補償をより最適に行う試みの提案がなされている。しかしながら、実際には、このような試みにもかかわらず、斜め方向からの視野角補償を施された黒表示を観察すると、赤色と青色の漏れ光により赤紫色に着色されて見えるといった問題があった。

30

【0006】

他の理由として、カラーフィルタを構成する各着色表示画素自身がリタデーションを有する場合に、透過光に位相差が生じるため、液晶表示装置の視野角依存性等が大きくなり、表示特性が低下することが挙げられる。これに対しては、例えば、特許文献3ないし5に記載されているように、例えばカラーフィルタの画素にあたる着色高分子薄膜に、側鎖に平面構造基を有する高分子を含有させるか、又は着色高分子薄膜に、高分子と正負逆の複屈折率をもつ複屈折低減粒子を含有させることにより、カラーフィルタの持つリタデーション量を低減させる試みが提案されている。しかしながらこのような方法では、着色樹脂組成物への溶解性が不足し必要な量を添加できない問題や、添加により着色するために、画素の透過率が低下する問題があった。

40

【0007】

又、赤色、緑色、及び青色の各色表示画素において、リタデーションが制御されたカラーフィルタを提供するために、特許文献6及び7に記載されているように、顔料の種類の選択とそれぞれの微粒化度（顔料の一次粒径）を制御することにより、各色表示画素の厚み方向位相差値を制御する方法が提案されている。しかしながらこのような方法では、コントラスト比制御や色相制御との両立が困難となる問題があった。

50

【0008】

一方、特定色のリタデーションを各色のバランスを取るために、意図的に大きくすることを目的とする場合も想定されるが、以上の公知技術では、リタデーションを変化させる方向としては、小さくする（即ち、位相差を無くす）ものが多い。又、特許文献8に記載のようなリタデーションを増大させる化合物は現像溶解性や、画素形成能に支障があり、添加量が増える程、悪影響が強くなるといった問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平10-153802号公報
 【特許文献2】特開2005-148118号公報
 【特許文献3】特開2000-136253号公報
 【特許文献4】特開2000-187114号公報
 【特許文献5】特開2003-344655号公報
 【特許文献6】特開2008-152140号公報
 【特許文献7】特開2007-293061号公報
 【特許文献8】特開2008-185986号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

20

本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、その目的は下記の通りである。

(1) 現像溶解性や画素形成能に優れ、画素のコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、リタデーションを増大の方向へ調整しうる着色樹脂組成物を提供すること。
 (2) このような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造可能とすること。
 (3) このようなカラーフィルタを備えることにより、斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ELディスプレイを提供すること。

【課題を解決するための手段】

【0011】

30

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、(B)バインダ樹脂に特定構造を有する樹脂を特定量で含有させることにより、カラーフィルタ用画素においてリタデーションを増大可能である事を見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の要旨は以下に存する。

(1) (A)顔料、及び(B)バインダ樹脂を含有し、(B)バインダ樹脂が、ビフェニル基を有する樹脂を含有し、当該ビフェニル基を有する樹脂が、(i)及び(ii)からなる群より選択された少なくとも1つの化合物であり、且つ当該ビフェニル基を有する樹脂の含有量が(B)バインダ樹脂全量に対し、1重量%以上40重量%以下であることを特徴とする着色樹脂組成物。

【0012】

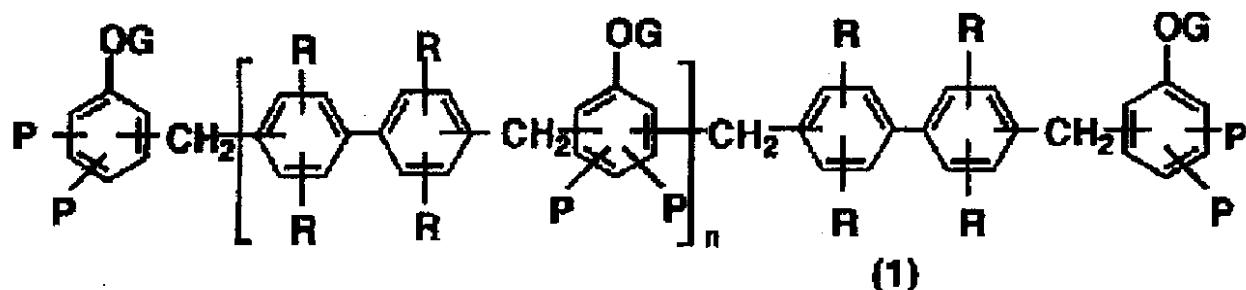
40

(i) 下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)とを反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、

(ii) 下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)との反応物に、多塩基酸及び/又はその無水物(c)を反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、

【0013】

【化1】



10

【0014】

(式中、nは平均値を示し、0~20の数を示す。P及びRは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10シクロアルキル基、又はアリール基のいずれかを表す。尚、1分子中に存在する複数のP、Rは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。Gはグリシジル基を表す。)

(2)(B)バインダ樹脂が、前記ビフェニル基を有する樹脂以外に、アルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする前記(1)に記載の着色樹脂組成物。

(3)(C)分散剤を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の着色樹脂組成物。

(4)(D)重合性モノマーを更に含有することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

(5)(E)光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類を含有することを特徴とする前記(1)~(4)のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

(6)前記(1)~(5)のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物を用いて作製された画素を有することを特徴とするカラーフィルタ。

(7)前記6に記載のカラーフィルタを具備することを特徴とする液晶表示装置。

(8)前記(6)に記載のカラーフィルタを具備することを特徴とする有機ELディスプレイ。

【発明の効果】

【0015】

本発明の着色樹脂組成物を用いることにより、画素のコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、リタデーションを増大の方向へ調整することができる。又、このような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造することができ、引いては斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ELディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のカラーフィルタを備えた有機EL素子の一例を示す断面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明の構成要件及び実施の形態等について詳細に説明するが、これらは本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に限定されるものではない。

尚、「(メタ)アクリル」等は「アクリル及びメタクリルのうち少なくとも一つ」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリレート及びメタクリレートのうち少なくとも一つ」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸及びメタクリル酸のうち少なくとも一つ」を意味するものとする。

【0018】

又、「全固体分」とは、顔料分散液または着色樹脂組成物に含まれる、後記する溶媒成分以外の全成分を意味するものとする。

本発明において、特に断りの無い限り、重量平均分子量とは、GPC(ゲルパーキエー

40

50

ションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)を指す。
「C.I.」は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0019】

本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表される値である。尚、測定方法については後述する。一方、「酸価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定することで算出する。

更に本発明において、カラーフィルタ用画素の「リターデーション(retardation)」とは、以下の式で表される R_{th} を意味する。

【0020】

【数1】

$$R_{th} = \left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) \times d$$

【0021】

上記式中、 n_x 及び n_y は、直交する任意の面内2方向における屈折率、 n_z は膜厚方向における屈折率を表し、dは膜厚を表す。尚、カラーフィルタ用画素の場合、通常は面内等方性であるため、 n_x と n_y は面内のいずれの方向に設定しても R_{th} の値に影響はないと考えられる。

<着色樹脂組成物>

本発明の着色樹脂組成物の各構成成分を以下に説明する。本発明に係る着色樹脂組成物は、(A)顔料、及び(B)バインダ樹脂を必須成分とし、更に要すれば、上記成分以外の添加物等を含有していてもよい。

【0022】

<(A)顔料>

本発明の着色樹脂組成物は、(A)顔料を必須成分とし、例えばカラーフィルタの画素等を形成する場合には、赤色顔料、青色顔料、緑色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料等各種の色の顔料を使用することができる。

又、その化学構造としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料が挙げられる。これらの他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「C.I.」は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0023】

赤色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276等を挙げることができる。これら

10

20

30

40

50

の中で、好ましくはC.I.ピグメントレッド48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントレッド177、209、224、242、254等である。

【0024】

青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントブルー15:6等である。 10

【0025】

緑色顔料としては、C.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントグリーン7、36、58等である。

黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180、185等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントイエロー83、138、139、150、180等である。 20 30

【0026】

紫色顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントバイオレット19、23等であり、更に好ましくはC.I.ピグメントバイオレット23等である。

【0027】

オレンジ顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79等を挙げることができる。これらの中で、好ましくはC.I.ピグメントオレンジ38、71等である。 40

【0028】

又、本発明の着色樹脂組成物に用いる(A)顔料は、フタロシアニン骨格を有するものを含有することが好ましい。中でも、特に臭素化亜鉛フタロシアニンを使用することが好ましい。

通常の亜鉛フタロシアニンは1分子中に16個の水素原子を有しており、これらの水素原子を臭素原子乃至塩素原子で置換したものが、本発明で特に好ましく使用される臭素化亜鉛フタロシアニン顔料である。中でも、1分子中に臭素原子を平均13個以上含有する 50

臭素化亜鉛フタロシアニンが、極めて高い透過率を示し、カラーフィルタの画素を形成するのに適している点から特に好ましい。更には、1分子中に臭素原子を13~16個有し、且つ1分子中に塩素を含まないか又は平均3個以下有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましく、特に1分子中に臭素原子を平均14~16個有し、且つ1分子中に塩素原子を含まないか、又は平均2個以下有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましい。

【0029】

係る臭素化亜鉛フタロシアニン顔料としては、例えば、特開2004-70342号公報、及び特開2004-70343号公報等に記載されているような特定の色相を有するフタロシアニン緑色顔料等が挙げられる。中でも、特にC.I.ピグメントグリーン58が好ましい。又、このような臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、特開昭50-130816号公報等に開示されている公知の製造方法で製造できる。

10

【0030】

尚、本発明の着色樹脂組成物に用いる(A)顔料として臭素化亜鉛フタロシアニンを使用した場合、単独で使用してもよいが、臭素化率乃至は塩素化率の異なる臭素化亜鉛フタロシアニンや、本発明の効果を損なわない範囲で、中心金属が他の金属に置換された臭素化フタロシアニンなどと混合して用いることができる。塩素化率及び臭素化率を変えることや、中心金属を変えることにより顔料としての色調が変わり、再現できる色相のバリエーションが増えることが期待できる。

【0031】

一方、本発明の着色樹脂組成物に使用できる無機顔料として、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等が挙げられる。

20

上記の各種の顔料は、複数種を併用することもできる。例えば、色度の調整のために、顔料として、緑色顔料と黄色顔料とを併用したり、青色顔料と紫色顔料とを併用したりすることができる。

【0032】

本発明の着色樹脂組成物を使用してカラーフィルタの樹脂ブラックマトリックスを形成する場合には、黒色顔料を使用することができる。黒色顔料を単独で使用してもよく、赤色、緑色、青色等の顔料を混合して使用してもよい。又、無機顔料であっても有機顔料であってもよい。

30

単独使用可能な黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、チタンブラック等が挙げられる。これらの中では、遮光率、画像特性の観点からカーボンブラック、チタンブラックが好ましい。

【0033】

又、本発明に係る(A)顔料は、その平均一次粒径が、通常100nm以下、好ましくは40nm以下、より好ましくは10nm以上30nm以下である。本発明は、高度に微粒化された顔料を含む組成物の場合に特に有効であるため、平均一次粒径10nm以上30nm以下である顔料を含む場合が特に好ましい。

使用する(A)顔料の平均一次粒径を上記範囲とすることにより、消偏特性を良好に保ち、高いコントラストや透過率などを実現し、又、分散安定性が良好で、耐熱性や耐光性にも優れたカラーフィルタ用着色樹脂組成物を得ることができる。

40

【0034】

尚、顔料の一次粒径は次の方法で求めることができる。

先ず、顔料をクロロホルム中に超音波分散し、コロジオン膜貼り付けメッシュ上に滴下して、乾燥させ、透過電子顕微鏡(TEM)観察により、顔料の一次粒子像を得る。尚、有機顔料及びチタンブラック顔料の場合は、個々の顔料粒子の粒径を、同じ面積となる円の直径に換算した面積円相当径として、複数個(通常200~300個程度)の顔料粒子についてそれぞれ粒径を求める。得られた一次粒径の値を用い、下式の計算式の通り個数平均値を計算し平均粒径を求める。

【0035】

【数2】

個々の顔料粒子の粒径: $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_i, \dots, X_m$

$$\text{平均粒径} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m}$$

【0036】

こうして得られた(A)顔料は、単独で使用してもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で1種又は2種以上の種類を混合して用いることができる。

本発明の着色樹脂組成物における(A)顔料の含有量は、固形分全量に対し、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下であり、又、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上である。(A)顔料の量が多すぎると、顔料の分散状態が維持されにくく、凝集や沈降が生じ、結果として増粘や輝度、コントラストの低下という問題が生じる可能性があり、又、少なすぎると、色濃度が薄く、カラーフィルタとして充分に機能しないという問題が生じる可能性がある。

【0037】

尚、後述するカラーフィルタの各色の画素毎に、これを形成する着色樹脂組成物中の顔料含有量を最適な範囲に調整することも好ましい。

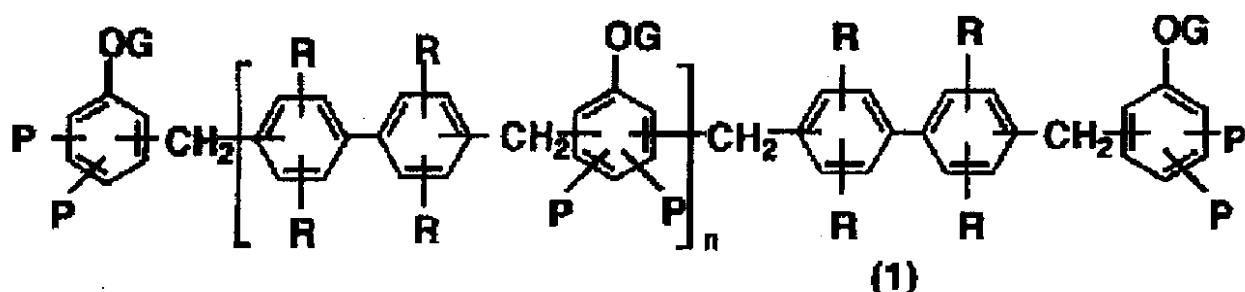
<(B)バインダ樹脂>

本発明の着色樹脂組成物に用いる(B)バインダ樹脂は、ビフェニル基を有する樹脂を含有し、当該ビフェニル基を有する樹脂が、(i)及び(ii)からなる群より選択された少なくとも1つの化合物であり、且つ当該ビフェニル基を有する樹脂の含有量が(B)バインダ樹脂全量に対し、1重量%以上40重量%以下であることを特徴とする。

(i)下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)とを反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、
(ii)下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)との反応物に、多塩基酸及び/又はその無水物(c)を反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物、

【0038】

【化2】



【0039】

(式中、nは平均値を示し、0~20の数を示す。P及びRは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10シクロアルキル基、又はアリール基のいずれかを表す。尚、1分子中に存在する複数のP、Rは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。Gはグリシジル基を表す。)

本発明の着色樹脂組成物において、上記特定構造を有する樹脂を上記特定量で含有することにより、当該組成物を用いて形成されるカラーフィルタ用画素のリターデーションを増大の方向へ調整することが可能となる。

【0040】

上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)は、例えば、下記一般式(2)で表さ

10

20

30

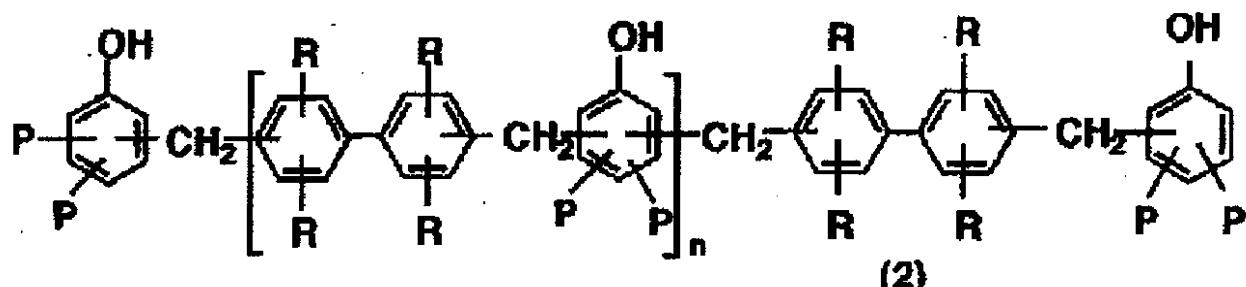
40

50

れる化合物とエピハロヒドリンとを、アルカリ金属水酸化物の存在下に反応させることにより得ることができる。

【0041】

【化3】



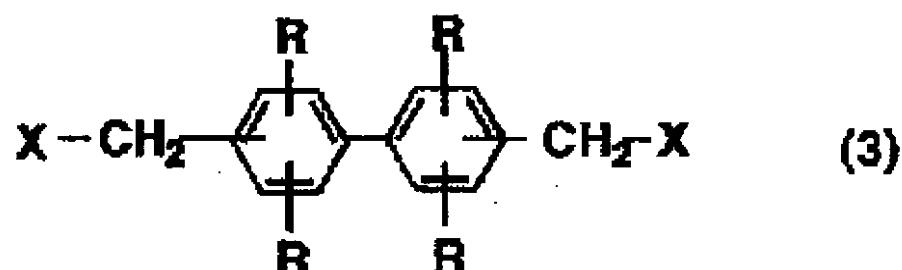
【0042】

(式中、n、P、Rは一般式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

上記一般式(2)で表される化合物は、例えば下記一般式(3)で表される化合物とフェノール類とを酸触媒の存在下で縮合反応させることにより得ることができる。

【0043】

【化4】



【0044】

(式中、Xはハロゲン原子、水酸基、又は低級アルコキシ基を表す。Rは一般式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

上記一般式(3)のXにおいて、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等が、低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、t-ブチル基等が、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等が、それぞれ好ましいものとして挙げられる。

【0045】

一方、フェノール類とは、フェノール性水酸基を1分子中に1個有する芳香族化合物であり、その具体例としては、

フェノール、

クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール等を代表例とするアルキルフェノールの各種o-、m-、p-異性体、

ビニルフェノール、アリルフェノール、プロペニルフェノール、エチニルフェノール等を代表例とするアルケニルフェノールの各種o-、m-、p-異性体、

シクロペンチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、シクロヘキシルクレゾール等を代表例とするシクロアルキルフェノール、

又はフェニルフェノール等の置換フェノール類が挙げられる。

【0046】

これらフェノール類は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記縮合反応を行う場合、フェノール類の使用量は一般式(3)で表される化合物1モル

10

20

30

40

50

ルに対して好ましくは0.5～2.0モル、特に好ましくは2～1.5モルである。

又、係る縮合反応においては酸触媒を用いるのが好ましく、酸触媒としては種々のものが使用できるが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などが好ましく、特にp-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸が好ましい。上記縮合反応は無溶剤下で、或いは有機溶剤の存在下で行うことができる。

【0047】

反応温度は40～180の範囲が好ましく、反応時間は1～8時間が好ましい。

反応終了後、中和処理或は水洗処理を行って生成物のpH値を3～7、好ましくは5～7に調節する。水洗処理は常法に従って行えばよい。

上記中和処理或いは水洗処理を行った後、減圧加熱下で未反応のジヒドロキシベンゼン類及び溶剤を留去して生成物の濃縮を行って、前記一般式(2)で表される化合物を得ることができる。

【0048】

前記一般式(2)で表される化合物から、前記一般式(1)で表される本発明に係るエポキシ樹脂(a)を得る方法としては様々な方法が採用できる。

例えば、一般式(2)で表される化合物と過剰のエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン等のエビハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を予め添加し、又は添加しながら20～120の温度で1～10時間反応させることにより、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)を得ることができる。

【0049】

一方、不飽和基含有カルボン酸(b)としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられ、具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の1位ハロアルキル、アルコキシリ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイロキシブチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシブチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイロキシブチルヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシブチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシブチルマレイン酸(メタ)、アクリル酸に-カブロラクトン、-ブロピオラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである単量体、或いはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレートに(無水)コハク酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸などの酸(無水物)を付加させた単量体、(メタ)アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。

【0050】

これらのうち、感度の点から、特に好ましいものは(メタ)アクリル酸である。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

尚、エポキシ樹脂(a)中のエポキシ基と不飽和基含有カルボン酸(b)とを反応させる方法としては公知の手法を用いることができる。例えば、エポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルホスフィン等を触媒として、有機溶剤中、反応温度50～150で数～数十時間反応させることにより、エポキシ樹脂にカルボン酸を付加することができる。

【0051】

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に不飽和基含有カルボン酸(b)を付加させる割合は、通常 90 ~ 100 モル% である。保存安定性の点から、未反応のエポキシ基は少ないほうが好ましい。又、不飽和基含有カルボン酸(b)はエポキシ樹脂(a)のエポキシ基 1 当量に対して、通常 0.8 ~ 1.5 当量、特に 0.9 ~ 1.1 当量の割合で反応させることが好ましい。

【 0052 】

本発明におけるビフェニル基を有する樹脂のうち、(i)は、上述の一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)とを反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物である。

一方、(i i)は、上述する一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)との反応物に、下記の多塩基酸及び / 又はその無水物(c)を反応させて得られるビフェニル構造を有するエチレン性不飽和化合物である。

【 0053 】

エポキシ樹脂(a)と不飽和基含有カルボン酸(b)との反応物の水酸基に付加させる多塩基酸及び / 又はその無水物(c)としては、様々なものが使用でき、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸、メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸等の二塩基性カルボン酸又はその無水物 ; トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸等の多塩基性カルボン酸又はその無水物等が挙げられる。中でも好ましくは、テトラヒドロ無水フタル酸又は無水コハク酸が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を併用してもよい。

【 0054 】

多塩基酸及び / 又はその無水物(c)の付加率は、エポキシ樹脂(a)に不飽和基含有カルボン酸(b)を付加させたときに生成される水酸基の、通常 10 ~ 100 モル% 、好ましくは 20 ~ 100 モル% 、より好ましくは 30 ~ 100 モル% である。この付加率が多すぎると、現像時の残膜率が低下することがあり、少なすぎると溶解性が不足したり、基板への密着性が不足することがある。

【 0055 】

前記エポキシ樹脂(a)に、不飽和基含有カルボン酸(b)を付加させた後、多塩基酸及び / 又はその無水物(c)を付加させる方法としては、公知の方法を用いることができる。

又、本発明においては、このようにして多塩基酸及び / 又はその無水物(c)を付加後、生成したカルボキシル基の一部にエポキシ基含有化合物(d)を付加させてもよい。

【 0056 】

本発明において、含有量が前記特定の範囲に制御されたビフェニル基を有する樹脂を使用することにより、リタデーション増大が達成される理由について、その詳細は不明であるが、次の通り推定できる。

一般に顔料には、その製造方法にもよるが、結晶性や粒子形状に起因する異方性が多少なりとも存在する。顔料の分散体(「分散液」ということもある。)においては、例えば顔料を取り巻くバインダ樹脂等が、顔料に吸着するための官能基や、吸着部位ではないが顔料と相互作用を生じる官能基を有し、顔料と連動して挙動するため、顔料と同様に多少配向し異方性を示すことが考えられる。これら多数の極微な異方性が系中に存在するものの、分散液や組成物の塗布膜は、通常、全体として等方性を示す。が、カラーフィルタ用画素形成工程の、特にポストベーク工程では、膜厚方向に若干の収縮圧力がかかり、極微な異方性を持つ物質に一定の方向性が加わるため、僅かではあるが、位相差が生じると考えられる。又、材料による収縮率の僅かな違いも位相差として発現する可能性があると考えられる。

【 0057 】

本発明の着色樹脂組成物に用いる(B)バインダ樹脂とは、ビフェニル基を有する特定

10

20

30

40

50

化合物を含有することが必須である。ビフェニル基は、重合性液晶化合物等にも含有される官能基であり、その添加量が僅かであってもリタデーションの増大を起こすことができる。一方、リタデーションの増大を起こすことにより、カラーフィルタ用画素の輝度、透過率を低下させてしまう恐れもあるので、前記特定化合物の添加量を適切に調節することが必要である。

【0058】

尚、リタデーション増大のために、一般的な重合性液晶化合物そのものを添加するという考え方もあるが、近年、カラーフィルタ用着色樹脂組成物に対し、薄膜での高色濃度化等が要求されている中、画像形成に寄与しない化合物の添加量を増やすと、現像特性等の画素形成能が低下することが懸念される。又、現像特性の点からは、(B)バインダ樹脂が酸基を有することも好ましい。

10

【0059】

本発明において、ビフェニル基を有する樹脂の含有量は、(B)バインダ樹脂全量に対し、通常、0.1重量%以上70重量%以下であり、又、0.1重量%以上50重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、1重量%以上40重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以上40重量%以下である。ビフェニル基を有する樹脂の含有量が(B)バインダ樹脂全量に対し、多すぎると、輝度、透過率を低下させてしまい、又、逆に少なすぎると、リタデーションの増加は、所期の領域に達することができない。

20

【0060】

又、本発明において、ビフェニル基を有する樹脂の分子量は、通常、重量平均分子量で500以上50,000以下であるが、1,000以上40,000以下であることが好ましく、より好ましくは2,000以上10,000以下である。本発明におけるビフェニル基を有する樹脂の分子量をこれら特定範囲に制御することにより、リタデーションを十分に増大でき、又、分散液の粘度が高くなりすぎると、分散液の粘度が高くなりすぎると、リタデーションの増加は、所期の領域に達することができない。

20

【0061】

又、本発明におけるビフェニル基を有する樹脂の二重結合当量は、1,000以下であることが好ましい。より好ましくは600以下である。二重結合当量をこれらの範囲とすることにより、リタデーションを十分に増大できる。

30

更に、ビフェニル基を有する樹脂の酸価については、150以下であるのが好ましい。より好ましくは110以下である。酸価をこれらの範囲にすることで分散液の粘度が高くなりすぎると、分散液の粘度が高くなりすぎると、リタデーションの増加は、所期の領域に達することができない。

【0062】

尚、本発明において、着色樹脂組成物の増粘を抑制する点から、前記(i)の化合物を含有することが好ましいが、アルカリ現像性を考慮すると、前記(ii)の化合物を含有することが好ましい。

本発明の着色樹脂組成物に使用する(B)バインダ樹脂は、上述した特定構造を有するビフェニル基を有する樹脂以外の樹脂(以下、「その他のバインダ樹脂」と称することがある。)をも含有する。その他のバインダ樹脂としては、本発明の効果を損なわない限り、特に制限無く上述した特徴を持った樹脂と併用することができる。

40

【0063】

例えば、特開昭60-184202号公報等に記載された所謂リフトオフ方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物や、特開2004-220036号公報等に記載されたインクジェット方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物などに含まれる樹脂、或いは後述する光重合性樹脂等が挙げられる。

その他のバインダ樹脂としては、着色樹脂組成物を、どのような手段により硬化させ、カラーフィルタを作製するかにより、適したタイプの樹脂を選択すればよい。尚、着色樹脂組成物が光重合性組成物である場合には、後述する光重合開始剤類を併用することができる。

【0064】

本発明の着色樹脂組成物は、フォトリソグラフィ法、又はインクジェット方式による力

50

ラーフィルタの製造に用いられることが好ましく、その他のバインダ樹脂は光重合性（フォトリソグラフィ法又はインクジェット方式の場合）、又は熱硬化性（インクジェット方式）であることが好ましい。

又、特に光重合性樹脂の場合、更にカルボキシル基等を有するアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像性の点から好ましい。

【0065】

以下、本発明の着色樹脂組成物が光重合性樹脂組成物である場合、及び熱硬化性樹脂組成物である場合を例に、詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の着色樹脂組成物が光重合性樹脂組成物の場合、前記特定構造を有するビフェニル基を有する樹脂以外の（B）バインダ樹脂（以下、（B'）バインダ樹脂と称することがある。）としては、例えば、特開平7-207211号、特開平8-259876号、特開平10-300922号、特開平11-140144号、特開平11-174224号、特開20000-56118号、特開2003-233179号、特開2007-270147号などの各公報等に記載された様々な高分子化合物を使用することができるが、好ましくは、

（B' - 1）：エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体に対し、当該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは当該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂、

（B' - 2）：主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂、

（B' - 3）：前記カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂、

（B' - 4）：（メタ）アクリル系樹脂等が挙げられる。

中でも、（B' - 1）樹脂が特に好ましい。

以下、これらの各樹脂について説明する。

【0066】

<（B' - 1）エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体に対し、当該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは当該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂>

本発明の着色樹脂組成物に用いる（B'）バインダ樹脂の中でも、特に好ましい（B'）バインダ樹脂の一つとして、「エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体に対し、当該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは当該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂」（以下、（B' - 1）樹脂と称することがある。」が挙げられる。

【0067】

より具体的には、「エポキシ基含有（メタ）アクリレート5～90モル%と、他のラジカル重合性单量体10～95モル%との共重合体に対し、当該共重合体が有するエポキシ基の10～100モル%に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは当該付加反応により生じた水酸基の10～100モル%に、更に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂」が挙げられる。

【0068】

（B' - 1）樹脂を構成する「エポキシ基含有（メタ）アクリレート」としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、（3,4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等が例示できる。中でもグリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。これらのエポキシ基含有（メタ）アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】

10

20

30

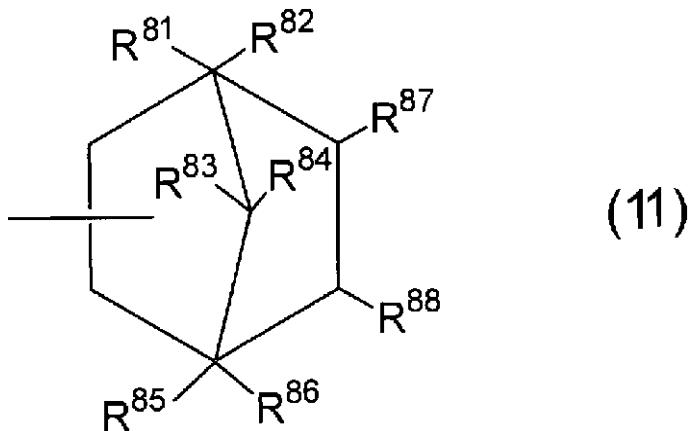
40

50

上記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと共に重合させる他のラジカル重合性单量体としては、下記一般式(11)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0070】

【化5】



【0071】

上記一般式において、R⁸¹～R⁸⁸は各々独立して、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示すが、R⁸⁷及びR⁸⁸は互いに連結して環を形成していてよい。

一般式(11)において、R⁸⁷とR⁸⁸が連結して形成される環は、脂肪族環であるのが好ましく、飽和又は不飽和の何れでもよく、又、炭素数が5～6であるのが好ましい。

【0072】

中でも、一般式(11)で表される構造としては、下記式(1a)、(1b)、又は(1c)で表される構造が好ましい。

(B')バインダ樹脂にこれらの構造を導入することによって、本発明の着色樹脂組成物をカラーフィルタや液晶表示素子に使用する場合に、当該着色樹脂組成物の耐熱性を向上させたり、当該着色樹脂組成物を用いて形成された画素の強度を増すことが可能である。

【0073】

尚、一般式(11)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

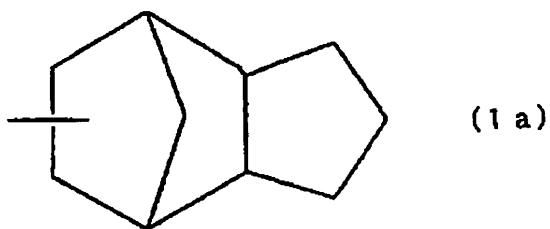
【0074】

10

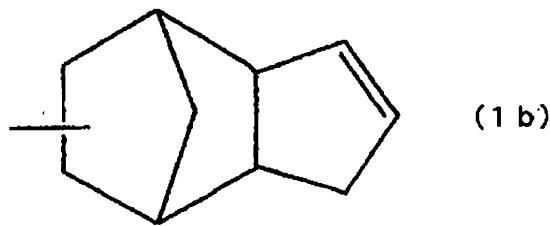
20

30

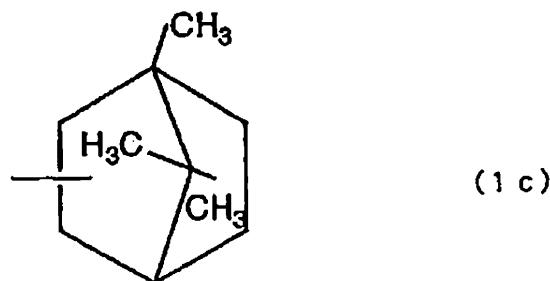
【化 6】



10



20



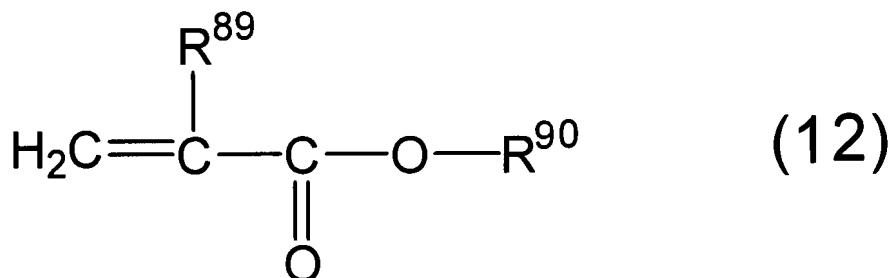
〔 0 0 7 5 〕

前記一般式(11)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートとしては、当該構造を有する限り様々なものが使用できるが、特に下記一般式(12)で表されるものが好ましい。

30

〔 0 0 7 6 〕

【化 7】



40

【 0 0 7 7 】

上記式(12)中、 R^8 ~ R^9 は水素原子又はメチル基を示し、 R^9 ~ R^{10} は前記一般式(11)で表される構造を示す。

前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体において、前記一般式(1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位は、「他のラジカル重合性单量体」に由来する繰返し単位中、5~90モル%含有するものが好ましく、10~70モル%含有するものが更に好ましく、15~50モル%含有するものが特に好ましい。

〔 0 0 7 8 〕

50

尚、前記一般式(11)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート以外の、「他のラジカル重合性单量体」としては、特に限定されるものではない。

具体的には、例えば、スチレン、スチレンの-、o-、m-、又はp-位がアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基などで置換された誘導体等のビニル芳香族類；ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジエン類；(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-n-プロピル、(メタ)アクリル酸-i s o -プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-s e c -ブチル、(メタ)アクリル酸-t e r t -ブチル、(メタ)アクリル酸ベンチル、(メタ)アクリル酸ネオベンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(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ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニノニル、(メタ)アクリル酸ピペロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-i s o -プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、(メタ)アクリル酸3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジ-i s o -プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミド等の(メタ)アクリル酸アミド；(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクリロイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等のビニル化合物類；シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸エステル類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等のモノマレイミド類；N-(メタ)アクリロイルフタルイミド等が挙げられる。

【0079】

これら「他のラジカル重合性单量体」の中で、着色樹脂組成物に優れた耐熱性及び強度を付与させるためには、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、及びモノマレイミドから選択された少なくとも一種を使用することが有効である。特に「他のラジカル重合性单量体」に由来する繰返し単位中、これらスチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、及びモノマレイミドから選択された少なくとも一種に由来する繰返し単位の含有割合が、1~70モル%であるものが好ましく、3~50モル%であるものが更に好ましい。

【0080】

尚、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、前記他のラジカル重合性单量体との共重合反応には、様々な溶液重合法が適用される。使用する溶媒はラジカル重合に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機溶媒を使用することができる。

又、共重合反応に使用されるラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を開始できるものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機過酸化物触媒やアゾ化合物触媒を使用することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

本発明の着色樹脂組成物に(B' - 1)バインダ樹脂を更に含有する場合、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと前記他のラジカル重合性单量体との共重合体としては、エポキシ基含有(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位5~90モル%と、他のラジカル重合性单量体に由来する繰返し単位10~95モル%と、からなるものが好ましく、前者20~80モル%と、後者80~20モル%とからなるものが更に好ましく、前者30~70モル%と、後者70~30モル%とからなるものが特に好ましい。

【0082】

エポキシ基含有(メタ)アクリレートが少なすぎると、後述する重合性成分及び多塩基酸無水物の付加量が不十分となる場合があり、一方、エポキシ基含有(メタ)アクリレートが多すぎて、他のラジカル重合性单量体が少なすぎると、耐熱性や強度が不十分となる可能性がある。

10

続いて、エポキシ樹脂含有(メタ)アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体のエポキシ基部分に、不飽和一塩基酸(重合性成分)と、多塩基酸無水物とを反応させる。

20

【0083】

エポキシ基に付加させる「不飽和一塩基酸」としては、様々なものを使用することができ、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。

具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、又はp-ビニル安息香酸、-位がハロアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はシアノ基などで置換された(メタ)アクリル酸等のモノカルボン酸等が挙げられる。中でも好ましくは(メタ)アクリル酸である。これらの1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0084】

このような成分を付加させることにより、本発明で用いる(B')バインダ樹脂に重合性を付与することができる。

30

これらの不飽和一塩基酸は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基の10~100モル%に付加させるが、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%に付加させる。不飽和一塩基酸の付加割合が少なすぎると、着色樹脂組成物の経時安定性等に関して、残存エポキシ基による悪影響が懸念される。尚、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

30

【0085】

更に、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加させたときに生じる水酸基に付加させる「多塩基酸無水物」としては、様々なものが使用できる。

例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の三塩基以上の酸の無水物が挙げられる。中でも、テトラヒドロ無水フタル酸及び無水コハク酸が好ましい。これらの多塩基酸無水物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0086】

このような成分を付加させることにより、(B')バインダ樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。又、インクジェット方式のカラーフィルタ製造時に、(画素バンク内ブラックマトリックスで囲まれた画素形成用エリア内での)組成物の濡れ拡がり性(以下、単に「組成物の濡れ拡がり性」と称することがある。)向上が期待できる。

これらの多塩基酸無水物は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基に、不飽和一塩基酸を付加させることにより生じる水酸基の10~100モル%に付加させるが、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%に付加させる。この範囲での付加割合の調整が、組成物の濡れ拡がり性の制御に有効であると考えられる。又、この付加割合が多すぎると、現像時の残膜率が低下する場合があり、少なすぎると溶解性が不十分となる可能性がある。尚、当該水酸基に多塩基酸無水物を付加させる方法としては、公知の

50

方法を採用することができる。

【0087】

更に、本発明の着色樹脂組成物を光重合性の組成物とする場合には、光に対する感度を向上させるために、前述の多塩基酸無水物を付加させた後、生成したカルボキシル基の一部にグリシジル(メタ)アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。又、現像性を向上させるために、生成したカルボキシル基の一部に、重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。又、この両方を付加させてもよい。

【0088】

重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物の具体例としては、フェニル基やアルキル基を有するグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。市販品として、例えば、ナガセ化成工業社製の商品名「デナコールEX-111」、「デナコールEX-121」、「デナコールEX-141」、「デナコールEX-145」、「デナコールEX-146」、「デナコールEX-171」、「デナコールEX-192」等がある。

【0089】

尚、このような樹脂の構造に関しては、例えば特開平8-297366号公報や、特開2001-89533号公報に記載されている。

上述した樹脂の、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は、3000~100000が好ましく、5000~50000が特に好ましい。分子量が3000未満であると、耐熱性や膜強度に劣る可能性があり、100000を超えると現像液に対する溶解性が不足する傾向がある。又、分子量分布の目安として、重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)の比は、2.0~5.0が好ましい。

【0090】

本発明の着色樹脂組成物に使用する(B'-1)樹脂の酸価は、通常0~200mgKOH/g、好ましくは0~150mgKOH/g、更に好ましくは0~100mgKOH/gである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりするのを防ぐことができる。

<(B'-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂(以降、(B'-2)樹脂と称することがある。)>

(B'-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有していれば特に限定されず、通常、カルボキシル基を含有する重合性モノマーを重合して得られる。

【0091】

カルボキシル基含有重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルアジピン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシブチルフタル酸等のビニル系モノマー；アクリル酸に-カプロラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-バレオラクトン等のラクトン類を付加させたものであるモノマー；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにコハク酸、マレイン酸、フタル酸、或いはそれらの無水物等の酸或いは無水物を付加させたモノマー等が挙げられる。これらは複数種使用してもよい。

【0092】

中でも好ましいのは、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコ

10

20

30

40

50

ハク酸であり、更に好ましいのは、(メタ)アクリル酸である。

又、(B'-2)樹脂は、上記のカルボキシル基含有重合性モノマーに、カルボキシル基を有さない他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

他の重合性モノマーとしては、特に限定されないが、特開2009-52010号公報に記載されているもの等が挙げられる。又、これら重合性モノマーのうち、顔料分散性に優れる点からは、特にベンジル(メタ)アクリレートを含む共重合体樹脂が好ましい。

【0093】

又、本発明の着色樹脂組成物に用いる(B'-2)樹脂の酸価は、通常30~500mg KOH/g、好ましくは40~350mg KOH/g、更に好ましくは50~300mg KOH/gである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりするのを防ぐことができる。10

又、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000~8000、好ましくは3000~5000、更に好ましくは4000~3000である。重量平均分子量が小さすぎると、着色組成物の安定性に劣る場合がある。又、逆に大きすぎると、現像液に対する溶解性が悪化する可能性がある。

【0094】

<(B'-3)(B'-2)の樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂(以降、(B'-3)樹脂と称することがある。)>

前記(B'-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂の、カルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂も特に好ましい。20

エポキシ基含有不飽和化合物としては、分子内にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0095】

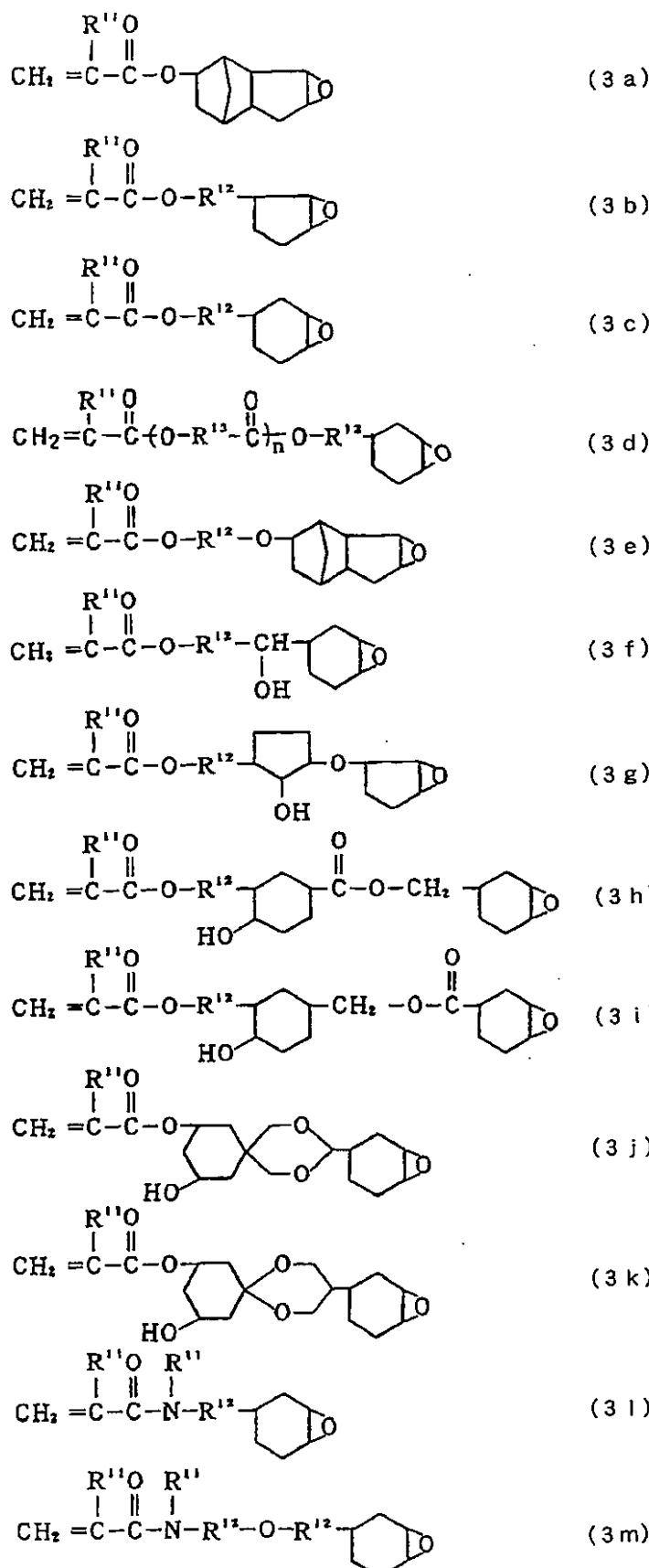
例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジル-エチルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジルエーテル、N-(3,5-ジメチル-4-グリシジル)ベンジルアクリルアミド、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等の非環式エポキシ基含有不飽和化合物も挙げることができるが、耐熱性や、顔料の分散性の観点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

【0096】

ここで、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、その脂環式エポキシ基として、例えば、2,3-エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、7,8-エポキシ[トリシクロ[5.2.1.0]デシ-2-イル]基等が挙げられる。又、エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基に由来するものであるのが好ましく、好適な脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、下記一般式(3a)~(3m)で表される化合物が挙げられる。30

【0097】

【化 8】



【0098】

上記一般式(3a)～(3m)、R¹¹は水素原子又はメチル基を、R¹²はアルキレン基を、R¹³は2価の炭化水素基をそれぞれ示し、nは1～10の整数である。

一般式(3a)～(3m)における、R¹²のアルキレン基は、炭素数1～10である

ものが好ましい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示できるが、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基である。

【0099】

又、R¹～³の炭化水素基としては、炭素数が1～10であるものが好ましく、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。これら脂環式エポキシ基含有不飽和化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、一般式(3c)で表される化合物が好ましく、3,4-エポキシシクロヘキシリメチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0100】

前記(B'-2)の樹脂のカルボキシル基部分に、前記エポキシ基含有不飽和化合物を付加させるには、様々な手法を用いることができる。例えば、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン；ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；ピリジン、トリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、有機溶媒中、反応温度50～150で数時間～数十時間反応させることにより、樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物を導入することができる。

【0101】

エポキシ基含有不飽和化合物を導入したカルボキシル基含有樹脂の酸価は、通常10～200mg KOH/g、好ましくは20～150mg KOH/g、更に好ましくは30～150mg KOH/gである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりするのを防ぐことができる。

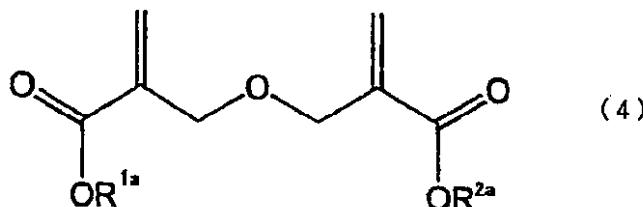
又、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～10000、好ましくは4000～50000、更に好ましくは5000～30000である。重量平均分子量が小さすぎると、着色組成物の安定性に劣る場合がある。又、逆に大きすぎると、現像液に対する溶解性が悪化する恐れがある。

<(B'-4)(メタ)アクリル系樹脂(以降、(B'-4)樹脂と称することがある。)>

(メタ)アクリル系樹脂としては、下記一般式(4)及びで表される化合物を必須とするモノマー成分を重合してなる(B'-4)樹脂を挙げることができる。

【0102】

【化9】



【0103】

上記一般式(4)中、R¹a及びR²aは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてよい炭素数1～25の炭化水素基を示す。

以下、一般式(4)の化合物について詳述する。

一般式(4)で表されるエーテルダイマーにおいて、R¹a及びR²aで表される置換基を有していてよい炭素数1～25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル

10

20

30

40

50

、*t* - アミル、ステアリル、ラウリル、2 - エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t* - ブチルシクロヘキシル、ジシクロペニタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2 - メチル - 2 - アダマンチル等の脂環式基；1 - メトキシエチル、1 - エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級又は2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。尚、R¹^a 及び R²^a は、同種の置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

【0104】

前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジエチル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(*n* - プロピル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(イソプロピル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(*n* - ブチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(イソブチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(*t* - ブチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(*t* - アミル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(ステアリル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(ラウリル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(2 - エチルヘキシル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(1 - メトキシエチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(1 - エトキシエチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジフェニル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(*t* - ブチルシクロヘキシル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(ジシクロペニタジエニル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(トリシクロデカニル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(イソボルニル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジアダマンチル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ(2 - メチル - 2 - アダマンチル) - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート等が挙げられる。

【0105】

これらの中でも特に、ジメチル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジエチル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス - 2 - プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1種のみ単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0106】

前記(B' - 4)樹脂を得る際の、モノマー成分中における前記エーテルダイマーの割合は、特に制限されないが、全モノマー成分中、通常2 ~ 60重量%、好ましくは5 ~ 55重量%、更に好ましくは5 ~ 50重量%である。エーテルダイマーの量が多すぎると、重合の際、低分子量のものを得ることが困難になったり、あるいはゲル化し易くなったりする場合があり、一方、少なすぎると、透明性や耐熱性等の塗膜性能が不充分となる場合がある。

【0107】

(B' - 4)樹脂は、酸基を有することが好ましい。酸基を有することにより、得られる着色樹脂組成物が、酸基とエポキシ基が反応してエステル結合を形成する架橋反応(以

10

20

30

40

50

下、酸-エポキシ硬化と略することがある。)により硬化が可能な着色樹脂組成物、あるいは未硬化部をアルカリ現像液で顯像可能な組成物、とすることができる。前記酸基としては、特に制限されないが、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基等が挙げられる。樹脂1分子中に含まれるこれらの酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0108】

(B'-4)樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマー、及び/又は「重合後に酸基を付与しうるモノマー」(以下「酸基を導入するためのモノマー」と称することもある。)を、モノマー成分として使用すればよい。尚、「重合後に酸基を付与しうるモノマー」をモノマー成分として使用する場合には、重合後に、後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

10

【0109】

前記酸基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー; N-ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー; 無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられるが、これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

前記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマー; グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー; 2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。

20

【0110】

これら酸基を導入するためのモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

(B'-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記酸基を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。酸基を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、良好な電気特性や現像性を得ることができる。

【0111】

又、(B'-4)樹脂は、ラジカル重合性二重結合を有するものであってもよい。

30

前記(B'-4)樹脂にラジカル重合性二重結合を導入するには、例えば「重合後にラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマー」(以下「ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマー」と称することもある。)を、モノマー成分として重合した後に、後述するようなラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行えばよい。

【0112】

重合後にラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー; 無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー; グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマー等が挙げられる。これらラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

40

【0113】

(B'-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、良好な製版特性が得られ、欠けが少なく、所望のテーパー角を有する画素を得ることができる。

【0114】

(B'-4)樹脂は、またエポキシ基を有することが好ましい。エポキシ基を導入するには、例えば、エポキシ基を有するモノマー(以下「エポキシ基を導入するためのモノマ

50

ー」と称することもある。)を、モノマー成分として重合すればよい。

前記エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらエポキシ基を導入するためのモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0115】

(B'-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記エポキシ基を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%であるのがよい。エポキシ基を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、露光感度や色特性の低下を招くことなく、耐熱性等を向上させることができる。

10

【0116】

(B'-4)樹脂を得る際のモノマー成分は、上記必須のモノマー成分のほかに、必要に応じて、他の共重合可能なモノマーを含んでいてもよい。

他の共重合可能なモノマーとしては、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n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソブレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。

20

【0117】

これら中でも、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。これら共重合可能な他のモノマーは、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

前記(B'-4)(メタ)アクリル系樹脂を得る際のモノマー成分が、前記共重合可能な他のモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95重量%以下が好ましく、85重量%以下がより好ましい。含有割合が多すぎると、現像性が悪化する可能性がある。

30

【0118】

(B'-4)樹脂の重量平均分子量は、特に制限されないが、好ましくはGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が2000~200000、より好ましくは4000~100000である。重量平均分子量が200000を超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる場合があり、一方2000未満であると、十分な耐熱性を発現しにくくなる傾向がある。

40

【0119】

(B'-4)樹脂が酸基を有する場合、好ましい酸価は5~500mgKOH/g、より好ましくは10~400mgKOH/gである。酸価が5mgKOH/g未満の場合、アルカリ現像に適用することが難しくなる場合がある。又、500mgKOH/gを超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる傾向がある。

尚、酸価が比較的高い場合、これを含む着色樹脂組成物の、粘度の経時変化(増粘)が生じにくくなるため好ましく、酸価が比較的低い場合、これを含む着色樹脂組成物の、コントラストの経時変化(低下)が生じにくくなるため、好ましい。

【0120】

又、(B'-4)樹脂、即ち、一般式(4)で示される化合物を必須の単量体成分とする共重合体は、例えば、特開2004-300203号公報及び特開2004-3002

50

04号公報に記載の化合物を挙げることができる。

本発明の(B')バインダ樹脂としては、又、例えば特開2005-154708号公報等に記載のアクリル系の樹脂を用いることもできる。

【0121】

尚、本発明の着色樹脂組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、上述の(B'-1)~(B'-4)樹脂以外のバインダ樹脂を含有してもよい。

又、本発明の着色樹脂組成物に用いる(B')バインダ樹脂としては、前述の各種樹脂のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

更に、(B)バインダ樹脂全量(即ち、前記ビフェニル基を有することを特徴とするバインダ樹脂、及びこれ以外の(B')バインダ樹脂)の含有割合は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上であり、又、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。(B)バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、膜が脆くなり、基板への密着性が低下する場合がある。逆に、多すぎた場合、露光部への現像液の浸透性が高くなり、画素の表面平滑性や感度が悪化することがある。

【0122】

<溶媒>

溶媒は、本発明の着色樹脂組成物において、(A)顔料、及び(B)バインダ樹脂のほか、場合により配合したこれら以外の成分等を溶解又は分散させ、粘度を調節する機能を有する。

溶媒としては、特に制限がなく、各成分を溶解又は分散させることができるものであればよい。

【0123】

このような溶媒としては、例えば国際公開公報WO2009/107734記載の溶剤等が挙げられる。

又、これら溶剤に該当する市販のものとしては、ミネラルスピリット、バルソル#2、アブコ#18ソルベント、アブコシンナー、ソーカルソルベントNo.1及びNo.2、ソルベッソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム(いずれも商品名)などが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0124】

<フォトリソグラフィー法にてカラーフィルタの画素を形成する場合>

フォトリソグラフィー法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、溶媒としては沸点が100~200(圧力1013.25[hPa])条件下。以下、沸点に関しては全て同様。)の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120~170の沸点をもつものである。沸点を上記の範囲に制御することにより、気泡の跡が残り、欠陥となってしまったり、又、所定の時間に乾燥が終了せず、画素中に色ムラ等の問題が発生したりするのを防ぐことができる。

上記溶媒中、塗布性、表面張力などのバランスが良く、組成物中の構成成分の溶解度が比較的高い点からは、グリコールアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

【0125】

又、グリコールアルキルエーテルアセテート類は、単独で使用してもよいが、他の溶媒を併用してもよい。併用する溶媒として、特に好ましいのはグリコールモノアルキルエーテル類である。中でも、特に組成物中の構成成分の溶解性からプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。尚、グリコールモノアルキルエーテル類は極性が高く、添加量が多すぎると顔料が凝集しやすく、後に得られる着色樹脂組成物の粘度が上がっていくなどの保存安定性が低下する傾向があるので、溶媒中のグリコールモノアルキルエーテル類の割合は溶媒全体の中で5重量%~30重量%が好ましく、5重量%~20重量%がより好ましい。

【0126】

10

20

30

40

50

又、150以上の中沸点溶媒を併用することも好ましい。このような高沸点の溶媒を併用することにより、着色樹脂組成物は乾きにくくなるが、急激に乾燥することによる顔料分散液の相互関係の破壊を起こし難くする効果がある。高沸点溶媒の含有量は、溶媒全体に対して3重量%～50重量%が好ましく、5重量%～40重量%がより好ましく、5重量%～30重量%が特に好ましい。高沸点溶媒の量が少なすぎると、例えばスリットノズル先端で色材成分などが析出・固化して異物欠陥を惹き起こす可能性があり、また多すぎると組成物の乾燥速度が遅くなり、後述するカラーフィルタ製造工程における、減圧乾燥プロセスのタクト不良や、プリベークのピン跡といった問題を惹き起こすことが懸念される。

尚、沸点150以上の溶媒が、グリコールアルキルエーテルアセテート類であっても、又、グリコールアルキルエーテル類であってもよく、この場合は、沸点150以上の溶媒を別途含有させなくてもかまわない。

【0127】

<インクジェット法にてカラーフィルタの画素を形成する場合>

インクジェット法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、溶媒としては、沸点が、通常130以上300以下、好ましくは150以上280以下のものが適当である。沸点が低すぎると、得られる塗膜の均一性が不良になる傾向がある。逆に沸点が高すぎると、後述するように、着色樹脂組成物の乾燥抑制の効果は高いが、熱焼成後においても塗膜中に残留溶媒が多く存在し、品質上の不具合を生じたり、真空乾燥などでの乾燥時間が長くなり、タクトタイムを増大させるなどの不具合を生じたりする場合がある。

【0128】

又、溶媒の蒸気圧は、得られる塗膜の均一性の観点から、通常10mmHg以下、好ましくは5mmHg以下、より好ましくは1mmHg以下のものが使用できる。

尚、インクジェット法によるカラーフィルタ製造において、ノズルから発せられるインクは数～数十pLと非常に微細であるため、ノズル口周辺あるいは画素バンク内に着弾する前に、溶媒が蒸発してインクが濃縮・乾固する傾向がある。これを回避するためには溶媒の沸点は高い方が好ましく、具体的には、沸点180以上の溶媒を含むことが好ましい。より好ましくは、沸点が200以上、特に好ましくは沸点が220以上である溶媒を含有する。また、沸点180以上である高沸点溶媒は、本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物に含まれる溶媒全体の中で、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上が最も好ましい。高沸点溶媒が50重量%未満である場合には、液滴からの溶媒の蒸発防止効果が十分に発揮されない場合もある。

【0129】

好ましい高沸点溶媒として、例えば前述の各種溶媒の中ではジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサノールジアセテート、トリアセチンなどが挙げられる。

更に、顔料分散液や着色樹脂組成物の粘度調整や固形分の溶解度調整のためには、沸点が180より低い溶媒を一部含有することも効果的である。このような溶媒としては、低粘度で溶解性が高く、低表面張力であるような溶媒が好ましく、エーテル類、エステル類やケトン類などが好ましい。中でも特に、シクロヘキサン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノールアセテートなどが好ましい。

【0130】

一方、溶媒がアルコール類を含有すると、インクジェット法における吐出安定性が劣化する場合がある。よって、アルコール類は溶媒全体の中で20重量%以下とすることが好ましく、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下が特に好ましい。

本発明の着色樹脂組成物全体に占める溶媒の含有量は、特に制限はないが、その上限は通常99重量%以下とする。溶媒が99重量%を超える場合は、(A)顔料、(B)バインダ樹脂などが少くなり過ぎて塗布膜を形成するには、不適当である。一方、溶媒含有量の下限は、塗布に適した粘性などを考慮して、通常50重量%以上、好ましくは60重

10

20

30

40

50

量%以上、更に好ましくは70重量%以上である。

【0131】

<(C)分散剤>

本発明の着色樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で上記成分と併用して、(C)分散剤を更に含有することができる。

(C)分散剤の種類は、本発明の効果を損なわない限り特に制限はないが、例えば、

(C-1)窒素原子を含有するグラフト共重合体(以下、(C-1)分散剤と称することがある。)、

(C-2)窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体(以下、(C-2)分散剤と称することがある。)からなる群より選択された1つ以上の分散剤を含有することができる。

10

20

30

40

【0132】

これら(C-1)、及び(C-2)分散剤はいずれも、分散剤の構造に含まれる窒素原子が顔料表面に対して親和性をもち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、全体として分散安定性の向上に寄与するものと推定される。又、(C)分散剤の性能は、その固体表面に対する吸着挙動により大きく左右される。分子のアーキテクチャーと吸着挙動の関係については、同じユニットを用いた場合、ランダム共重合<グラフト共重合体<ブロック共重合体の順で吸着挙動が優れていることが知られている(例えば、Jones and Richards, "Polymers at Surfaces and Interfaces" p. 281)。

【0133】

<(C-1)窒素原子を含有するグラフト共重合体>

(C-1)分散剤は、例えば特開2008-248255号公報に記載されているようなものがある。

本発明の着色樹脂組成物は(C-1)分散剤を含有する場合、当該(C-1)分散剤の含有量が、着色樹脂組成物中の顔料成分に対して、通常10~300重量%である。好ましくは20~100重量%であり、特に好ましくは30~80重量%である。

【0134】

<(C-2)アクリル系ブロック共重合体>

(C-2)アクリル系ブロック共重合体は、(A)顔料を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は明らかではないが、分子配列が制御されることにより、分散剤が顔料に吸着する際に障害となる構造が少ないためと推察される。

又、本発明のアクリル系ブロック共重合体として、特に親溶媒性基を有するAブロック、及び窒素原子含有官能基を有するBブロックからなるブロック共重合体が好ましい。

【0135】

具体的には、窒素原子含有官能基を有するBブロックとして、側鎖に4級アンモニウム塩基、及び/又はアミノ基を有する単位構造が挙げられ、一方、親溶媒性のAロックとして、4級アンモニウム塩基、及びアミノ基を有さない単位構造が挙げられる。

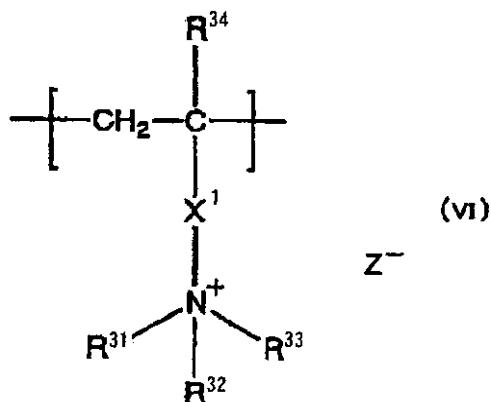
係るアクリル系ブロック共重合体を構成するBブロックは、4級アンモニウム塩基、及び/又はアミノ基を有する単位構造を有し、顔料吸着機能を持つ部位である。

【0136】

係るBブロックとして、4級アンモニウム塩基を有する場合、当該4級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2価の連結基を介して主鎖に結合していてよい。又、このような4級アンモニウム塩基としては、特に下記一般式(VI)で表される部分構造を含有するものが好ましい。

【0137】

【化10】



10

【0138】

上記一般式(VI)中、R^{3~4}は、水素原子又はメチル基を表す。

X¹は、2価の連結基を表す。

又、R^{3~1}、R^{3~2}、R^{3~3}は、それぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~15の芳香族炭化水素基、置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基等が好ましい。

【0139】

20

具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、フェニル基等を挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基等が好ましい。

又、上記一般式において、2価の連結基X¹としては、例えば、炭素数1~10のアルキレン基、アリーレン基、-CONH-R^{3~5}-、-COO-R^{3~6}-（但し、R^{3~5}及びR^{3~6}は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数1~10のエーテル基（-R^{3~7}-O-R^{3~8}-：R^{3~7}及びR^{3~8}は、各々独立にアルキレン基を表す。）等が挙げられ、好ましくは-COO-R^{3~6}-である。

【0140】

30

尚、対アニオンのZ⁻としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、CH₃COO⁻、PF₆⁻等が挙げられる。

又、上記特定の4級アンモニウム塩基を含有する部分構造は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上の4級アンモニウム塩基含有部分構造は、当該Bブロック中ににおいて、ランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。更に、当該4級アンモニウム塩基を含有しない部分構造が、Bブロック中に含まれていてもよく、又、当該部分構造の例としては、後述の（メタ）アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。4級アンモニウム塩基を含まない部分構造のBブロック中の含有量は、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~20重量%であるが、4級アンモニウム塩基非含有部分構造はBブロック中に含まれないことが最も好ましい。

40

【0141】

尚、上述するアクリル系ブロック共重合体のBブロック中において、3級アミノ基を若干有していてもよい。これは、3級アミノ基の4級化反応が完全に完了していない場合に残るものであり、そのアミン価は、通常10mg KOH/g以下程度である。

一方、係るアクリル系ブロック共重合体を構成するBブロックとして、1~3級アミノ基を含む場合、当該1~3級アミノ基を有する単量体の含有割合は、当該共重合体を構成する単量体組成において、20モル%以上であることが好適であり、より好ましくは50モル%以上である。

【0142】

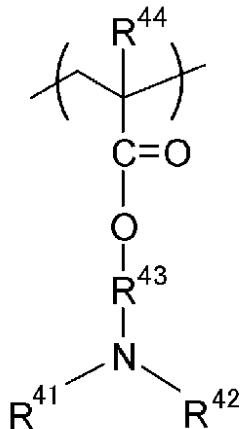
50

又、上記1~3級アミノ基としては、好ましくは-NR^{4~1}R^{4~2}（但し、R^{4~1}及び

R^{4-2} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。) で表され、又、これを含む部分構造(繰返し単位)として好ましいものは、例えば下記式で表されるような構造が挙げられる。

【0 1 4 3】

【化 1 1】



10

【0 1 4 4】

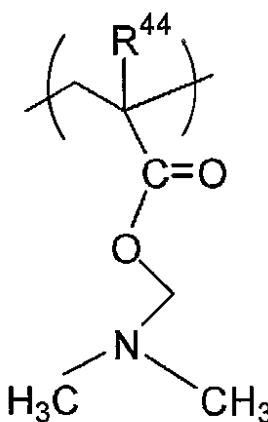
(但し、 R^{4-1} 及び R^{4-2} は、上記の R^{4-1} 及び R^{4-2} と同義であり、 R^{4-3} は炭素数 1 以上上のアルキレン基、 R^{4-4} は水素原子又はメチル基を示す。)

20

中でも、 R^{4-1} 及び R^{4-2} はメチル基が好ましく、 R^{4-3} はメチレン基、エチレン基が好ましく、 R^{4-4} は水素原子もしくはメチル基であるのが好ましい。このような部分構造としては下記式で表されるジメチルアミノエチルアクリレートやジメチルアミノエチルメタアクリレート由来の構造等が、特に好適に用いられる。

【0 1 4 5】

【化 1 2】



30

【0 1 4 6】

(上記一般式中、 R^{4-4} は前述と同義である。)

40

更に、上記アミノ基を含有する部分構造は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよい。その場合、2種以上のアミノ基含有部分構造は、該Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。又、アミノ基を含有しない部分構造が、Bブロック中に一部含まれていてもよく、そのような部分構造の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。係るアミノ基を含まない部分構造の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~20重量%であるが、係るアミノ基非含有部分構造はBブロック中に含まれないことが最も好ましい。

【0 1 4 7】

50

又、係る(C-2)分散剤のブロック共重合体を構成する親溶媒性のAブロックは、上述したアミノ基等の窒素原子含有官能基を有さず、上述したBブロックを構成するモノマーと共に重合しうるモノマーから成るものであれば、特に制限は無い。Aブロックは、顔料吸着基となる窒素原子含有官能基を有さない親溶媒性の部位であり、溶媒に親和性があるため、分散剤に吸着した顔料を溶媒中に安定化させる働きがある。

【0148】

親溶媒性のAブロックとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；(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)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール；(メタ)アクリル酸クロライド等の(メタ)アクリル酸塩系モノマー；酢酸ビニル系モノマー；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル等のグリシジルエーテル系モノマー等のコモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

10

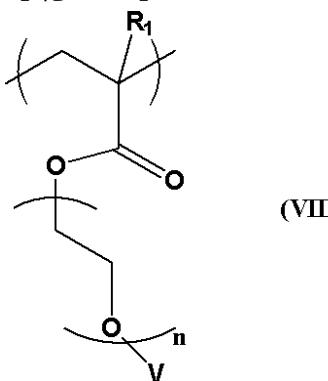
【0149】

中でも、Aブロックとしては、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを共重合成分として含む(即ち、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造を含む)ものが好ましい。更に、本発明の着色組成物に用いられる分散剤が(メタ)アクリル系共重合体である場合、下記一般式(VIII)で表される部分構造を有するAブロックが特に好ましい。

20

【0150】

【化13】



30

【0151】

(上記一般式(VIII)中、nは1~5の整数を示すが、1分子中に上記ユニット、即ち一般式(VIII)が複数ある場合、nは同一でも異なっていてもよい。

40

又、R₁は水素原子またはメチル基を示し、

Vは炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。又、Vとして、エチル基であることが特に好ましい。)

上記一般式(VIII)で表される部分構造は、当該(メタ)アクリル系共重合体を構成する単量体換算で1分子中に3~20モル%含まれていることが好ましく、3~10モル%含まれていることが最も好ましい。

【0152】

詳細の作用機構は不明であるが、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造、特に上記式にて表される部分構造を有することにより、水素結合性を高めることができあり、分散溶媒との親和性が向上し、分散系の安定性が増すものと考えられ

50

る。

前記一般式（V I I I ）で表わされる部分構造は、1つのAブロック中に2種以上含有されていてもよい。勿論、当該Aブロックは、更にこれら以外の部分構造を含有していてもよい。2種以上のモノマー由来の部分構造がAブロック中に存在する場合、各部分構造は該Aブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合の何れの態様で含有されていてもよい。

【0153】

本発明の着色樹脂組成物に使用できる（C）分散剤は、上述するようなAブロックとBブロックとからなるA Bブロック又はA B Aブロック共重合型高分子化合物である。中でもA Bブロック共重合体が好ましい。このようなブロック共重合体は、例えばリビング重合法にて調製される。

リビング重合法にはアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法がある。具体的には、例えば特開2007-270147号公報に記載の方法が挙げられる。

【0154】

尚、上記（C-2）分散剤1gのアミン価は、有効固形分換算で通常1~300mg KOH/g程度であるが、その好ましい範囲は、Bブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合とそうでない場合とで異なる。

即ち、（C-2）分散剤のA Bブロック共重合体及びA B Aブロック共重合体の、Bブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合、当該共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、0.1~10mmolであることが好ましい。この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。このようなブロック共重合体中には、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があり、そのアミン価は、通常、共重合体1gあたり1~100mg KOH/g程度、好ましくは1~50mg KOH/g、より好ましくは1~30mg KOH/gである。

【0155】

又、Bブロックに4級アンモニウム塩基を含まない場合、当該共重合体のアミン価は、通常、1gあたり50~300mg KOH/g程度、好ましくは50~200mg KOH/g、より好ましくは80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下、更に好ましくは90~150mg KOH/gであり、最も好ましくは100~140mg KOH/gである。

【0156】

窒素原子含有官能基が少なすぎると、分散剤分子の顔料表面への吸着力が不十分となり、十分な分散安定性を得ることが困難となる場合がある。一方、アミン価が高すぎると、相対的にAブロックの分子量が小さくなり、分散安定性が不十分となる場合がある。

尚、分散剤のアミン価（有効固形分換算）は、分散剤試料中の溶剤を除いた固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表し、次の方針により測定する。100mLのビーカーに分散剤試料の0.5~1.5gを精秤し、50mLの酢酸で溶解する。pH電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を0.1mol/L HClO₄酢酸溶液にて中和滴定する。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

【0157】

アミン価 [mg KOH/g] = (561 × V) / (W × S)
(但し、W:分散剤試料秤取量 [g]、V:滴定終点での滴定量 [mL]、S:分散剤試料の固形分濃度 [wt%]を表す。)

又、このブロック共重合体の酸価は、該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましく、通常100mg KOH/g以下であり、好ましくは50mg KOH/g以下、より好ましくは40mg KOH/g以下、最も好ましくは30mg KOH/g以下である。又、その分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）で通常1000以上、100,000以下の範囲である。

本発明においては、上述のものと同様の構造を有する市販の（メタ）アクリル系ブロック

10

20

30

40

50

ク共重合体を適用することもできる。

【0158】

< その他の分散剤 >

(C) 分散剤としては、上記各種(C-1)、及び(C-2)分散剤以外の分散剤(以下、(C-3)分散剤と称することがある。)を含有していてもよい。

【0159】

(C-3) 分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。

10

【0160】

このような分散剤の具体例としては、E F K A(エフカーケミカルズビープイ(E F K A)社製)、D i s p e r b y k(ビックケミー社製)、ディスパロン(楠本化成社製)、S O L S P E R S E(ルーブリゾール社製)、K P(信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社化学社製)、アジスパー(味の素ファインテクノ社製)等のシリーズ名で市販のものを挙げることができる。

20

【0161】

上述した(C-1)分散剤～(C-3)分散剤は、1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

20

本発明の着色樹脂組成物は、上述した各種分散剤のうち、特に(C-2)分散剤を含むことが特に好ましい。

尚、本発明の着色樹脂組成物において、(C)分散剤の含有割合は、(A)顔料に対して0～200重量%程度使用することが好ましく、10～100重量%程度使用することがより好ましい。(C)分散剤の含有割合をこの範囲に制御することにより、必要且つ十分な量の分散剤が顔料表面に付着するため、着色樹脂組成物の着色力を低下させずに、凝集を効果的に防ぐことが可能となり、また高粘度化ないしゲル化を避けるため、高い分散安定性を確保することができる。

【0162】

30

< 分散助剤 >

本発明の着色樹脂組成物には、顔料の分散性の向上、分散安定性の向上のために分散助剤として顔料誘導体等を更に含有していてもよい。

顔料誘導体としては、例えば特開2009-52010号公報記載の分散助剤が挙げられる。

【0163】

40

中でも、キノフタロン顔料のスルホン酸誘導体が好ましく、より好ましくはアントラキノン顔料のスルホン酸誘導体である。

顔料誘導体の添加量は、(A)顔料に対して通常0.1重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。添加量を上記の範囲に制御することにより、顔料誘導体としての効果が発揮され、又、分散性、分散安定性が悪くなるのを防ぐことができる。

【0164】

40

< 分散樹脂 >

本発明の着色樹脂組成物には、前述した(B)バインダ樹脂もしくはその他のバインダ樹脂から選ばれた樹脂の一部又は全部を下記の分散樹脂として含有していてもよい。

具体的には、後述する分散処理工程において、前述の(C)分散剤等の成分とともに、(B)バインダ樹脂を含有させることにより、当該(B)バインダ樹脂が、(C)分散剤との相乗効果で(A)顔料の分散安定性に寄与する。結果として(C)分散剤の添加量を減らせる可能性があるため好ましい。又、現像性が向上し、基板の非画素部に未溶解物が残存せず、画素の基板への密着性が向上する、といった効果も奏するため好ましい。

50

【0165】

このように、分散処理工程に使用される(B)バインダ樹脂を、分散樹脂と称することがある。分散樹脂は、顔料分散液中の顔料全量に対して0~200重量%程度使用することが好ましく、10~100重量%程度使用することがより好ましい。

分散樹脂としては、前述した各種(B)バインダ樹脂を使用することができるが、特に(B'-2)樹脂、(B'-3)樹脂、及び(B'-4)樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1つの樹脂が好ましい。

【0166】

分散樹脂の酸価は0mgKOH/g以上が好ましく、1mgKOH/g以上がより好ましく、5mgKOH/g以上が最も好ましく、また300mgKOH/g以下が好ましく、200mgKOH/g以下がより好ましく、150mgKOH/g以下が最も好ましい。酸価を上記の範囲に制御することにより、アルカリ現像性が良好となり、合成上等においても、取り扱いやすくなる。

10

【0167】

又、分散樹脂のGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上が最も好ましく、また2000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が最も好ましい。分子量を上記の範囲に制御することにより、アルカリ現像性が良好となり、又、分散安定性が低下するのを防ぐこともできる。

20

【0168】

<(D)重合性モノマー>

本発明の着色樹脂組成物は、必要に応じ更に上記以外の成分を含有していてもよい。このような成分としては、(D)重合性モノマー、(E)光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類、界面活性剤、熱重合防止剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、密着向上剤、現像改良剤、染料等が挙げられる。

【0169】

(D)重合性モノマーとしては、例えば国際公開公報WO2009/107734記載のものが挙げられる。

30

これらモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いても良い。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

【0170】

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mgKOH/gであり、特に好ましくは5~30mgKOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣る傾向がある。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

【0171】

又、より好ましい酸基を有する多官能モノマーは、東亞合成社製TO1382として市販されているジペンタエリスリトールヘキサクリレート、ジペンタエリスリトールペンタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物である。この多官能モノマーの他の多官能モノマーを組み合わせて使用することもできる。

40

【0172】

(D)重合性モノマーの配合率は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下、更に好ましくは50重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。又、(A)顔料に対する配合率は、通常0重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上であり、

50

通常 200 重量 % 以下、好ましくは 100 重量 % 以下、更に好ましくは 80 重量 % 以下である。

【0173】

< (E) 光重合開始剤類及び / 又は熱重合開始剤類 >

本発明の着色樹脂組成物は、塗膜を硬化させる目的で、(E) 光重合開始剤類、及び / 又は熱重合開始剤類を更に含むことが好ましい。但し、硬化の方法はこれらの開始剤によるもの以外でもよい。

特に、本発明の着色樹脂組成物が、(B) バインダ樹脂成分としてエチレン性二重結合を有する樹脂を含む場合や、前述する (D) 重合性モノマー成分としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、又は光増感されて分解反応あるいは水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始剤類、及び / 又は熱によって重合活性ラジカルを発生する熱重合開始剤類を含有することが好ましい。

【0174】

尚、本発明において、光重合開始剤類としての (E) 成分とは、光重合開始剤 (以降、(E-1) 成分と称することがある。) に重合加速剤 (以降、(E-2) 成分と称することがある。) 、増感色素 (以降、(E-3) 成分と称することがある。) 等の付加剤が併用されている混合物を意味する。

< 光重合開始剤類 >

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい (E) 光重合開始剤類は、通常、(E-1) 光重合開始剤と、必要に応じて添加される (E-3) 増感色素、(E-2) 重合加速剤等の付加剤との混合物として用いられ、光を直接吸収し、或いは光増感されて分解反応または水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。

【0175】

(E) 光重合開始剤類を構成する (E-1) 光重合開始剤としては、例えば、特開昭 59-152396 号、特開昭 61-151197 号各公報等に記載のチタノセン誘導体類；特開平 10-300922 号、特開平 11-174224 号、特開 2000-561118 号各公報等に記載されるヘキサアリールビイミダゾール誘導体類；特開平 10-39503 号公報等に記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体類、ハロメチル-s-トリアジン誘導体類、N-フェニルグリシン等の N-アリール- - アミノ酸類、N-アリール- - アミノ酸塩類、N-アリール- - アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、-アミノアルキルフェノン誘導体類；特開 2000-80068 号公報等に記載のオキシムエステル系誘導体類等が挙げられる。

【0176】

具体的には、例えば国際公開公報 WO 2009/107734 記載の光重合開始剤が挙げられる。

これら光重合開始剤の中では、-アミノアルキルフェノン誘導体類、オキシムエステル系誘導体類、ビイミダゾール誘導体類、アセトフェノン誘導体類、及びチオキサントン誘導体類がより好ましい。

【0177】

又、本発明の着色樹脂組成物は、特に (E) 光重合開始剤類を含む場合、必要に応じて更に (E-2) 重合加速剤を配合することができる。(E-2) 重合加速剤としては、例えば、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等の N, N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル類；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等の複素環を有するメルカプト化合物；脂肪族多官能メルカプト化合物等のメルカプト化合物類等が挙げられる。

【0178】

これらの (E-1) 光重合開始剤及び (E-2) 重合加速剤は、それぞれ 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、更に (E) 光重合開始剤類に、感應感度を高める目

10

20

30

40

50

的で(E-3)増感色素が用いられることがある。(E-3)増感色素は、画像露光光源の波長に応じて、適切なものが用いられるが、例えば特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報等に記載のキサンテン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の複素環を有するクマリン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の3-ケトクマリン系色素；特開平6-19240号公報等に記載のピロメテン系色素；特開昭47-2528号、特開昭54-155292号、特公昭45-37377号、特開昭48-84183号、特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号、特開昭59-56403号、特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報等に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0179】

これら(E-3)増感色素のうち好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、更に好ましいものは、アミノ基およびフェニル基を同一分子内に有する化合物である。(E-3)増感色素として特に好ましいのは、例えば、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4,5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6,7]ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等である。このうち最も好ましいものは、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

【0180】

(E-3)増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、これら(E)光重合開始剤類((E-1)光重合開始剤、(E-2)重合加速剤及び(E-3)増感色素)の含有割合は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、又、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この含有割合が著しく低いと露光光線に対する感度が低下する原因となることがある、反対に著しく高いと未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起したり、又、開始剤そのものの影響で、即ち、開始剤自身の吸光特性により、画素の透過率が下がるところで輝度が低下したりすることがある。

【0181】

<熱重合開始剤類>

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい熱重合開始剤類の具体例としては、アゾ系化合物、有機過酸化物および過酸化水素等を挙げることができる。これらのうち、アゾ系化合物が好適に用いられる。

アゾ系化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキセン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1-[1-シアノ-1-メチルエチル]アゾ]ホルムアミド(2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)]-2-

ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-エチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(ジメチル-2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルベンテン)等を挙げることができ、これらのうちでも、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が好ましい。

【0182】

有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-t-ブチル、クメンハイドロパ-オキシド等が挙げられる。具体的には、ジイソブチリルパー-オキシド、クミルパー-オキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパー-オキシジカルボネート、ジイソブロピルパー-オキシジカルボネート、ジ-sec-ブチルパー-オキシジカルボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパー-オキシネオデカノエート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パー-オキシジカルボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパー-オキシネオデカノエート、ジ(2-エトキシエチル)パー-オキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パー-オキシジカルボネート、t-ヘキシルパー-オキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパー-オキシジカルボネート、t-ブチルパー-オキシネオデカノエート、t-ヘキシルパー-オキシビレート、t-ブチルパー-オキシビレート、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パー-オキシド、ジ-n-オクタノイルパー-オキシド、ジラウロイルパー-オキシド、ジステアロイルパー-オキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパー-オキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパー-オキシ)ヘキサン、t-ヘキシルパー-オキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)パー-オキシド、t-ブチルパー-オキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパー-オキシド、t-ブチルパー-オキシイソブチレート、1,1-ジ(t-ブチルパー-オキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルパー-オキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ヘキシルパー-オキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ(4,4-ジ(t-ブチルパー-オキシ)シクロヘキシル)プロパン、t-ヘキシルパー-オキシイソブロピルモノカルボネート、t-ブチルパー-オキシマレイン酸、t-ブチルパー-オキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパー-オキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(3-メチルベンゾイルパー-オキシ)ヘキサン、t-ブチルパー-オキシイソブロピルモノカルボネート、t-ブチルパー-オキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート、t-ヘキシルパー-オキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパー-オキシ)ヘキサン、t-ブチルパー-オキシアセテート、2,2-ジ(t-ブチルパー-オキシ)ブタン、t-ブチルパー-オキシベンゾエート、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパー-オキシ)バレレート、ジ(2-t-ブチルパー-オキシイソブロピル)ベンゼン、ジクミルパー-オキシド、ジ-t-ヘキシルパー-オキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパー-オキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパー-オキシド、p-メントンハイドロパー-オキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパー-オキシ)ヘキシン-3、ジイソブロピルベンゼンハイドロパー-オキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパー-オキシド、クメンハイドロパー-オキシド、t-ブチルハイドロパー-オキシド、t-ブチルトリメチルシリルパー-オキシド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ジ(3-メチルベンゾイル)パー-オキシドとベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パー-オキシドとジベンゾイルパー-オキシドの混合物等を挙げができる。

【0183】

尚、上述した(F-1)光重合開始剤の中には、例えばアミノアルキルフェノン誘導体のように熱重合開始剤としても働くものがある。そのため、熱重合開始剤として、(F-1)光重合開始剤の例として挙げた中から選択した化合物を使用してもよい。

これらの熱重合開始剤類は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

着色樹脂組成物中の熱重合開始剤類の割合が少な過ぎると膜の硬化が不十分であり、カラーフィルタとしての耐久性が不足する場合がある。多過ぎると熱収縮の度合が大きくなり、熱硬化後にヒビ割れ、クラックの発生が起こるおそれがある。また、保存安定性が低下する傾向が見られる。従って、熱重合開始剤類の含有割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中0～30重量%、特に0～20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0184】

<界面活性剤>

本発明の着色樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性界面活性剤等、各種のものを用いることができるが、電圧保持率や有機溶媒に対する相溶性等の諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。

10

【0185】

界面活性剤としては、例えば特開2009-25813号公報記載のものを使用できる。

これら界面活性剤の含有割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中において、通常0.001重量%以上、好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.01重量%以上である。又、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の範囲で用いられる。界面活性剤の含有量をこの範囲に制御することによって、実際のラインにおいてオーバーコートを塗布した際に、オーバーコートが弾かれてしまう可能性がなくなり、又、キュア後に塗布膜がひび割れたりして、膜しわになることも少なくなる。

20

【0186】

<着色樹脂組成物の調製方法>

本発明の着色樹脂組成物は、当該組成物を構成する成分を一度に、又は順次混合して調製してもよいが、以下に述べるように、予め顔料分散液を調製し、これに前記ビフェニル基を有する(B)バインダ樹脂及び他の成分を混合することが好ましい。

以下、本発明の着色樹脂組成物を調製する方法の一例を説明するが、調製方法に特に制限はなく、以下に述べる方法に限定されるわけではない。

【0187】

尚、本発明の着色樹脂組成物は、前述したように、カラーフィルタの画素形成用の材料として用いることが好ましい。本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、適用したいカラーフィルタの製造プロセスに応じて、光硬化性(光重合性)であっても熱重合性であってもよい。

30

本発明の着色樹脂組成物は、先ず、少なくとも(A)顔料、(B)バインダ樹脂、及び任意に(C)分散剤、分散助剤、及び分散樹脂(好ましくは(B)バインダ樹脂の一部または全部)、溶媒等を含有してなる顔料分散液を調製し、これと(B)バインダ樹脂(残部)、及び任意に用いられる(D)重合性モノマー、(E)光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類等、他の成分を混合して調製することが好ましい。

【0188】

先ず、(A)顔料、(B)バインダ樹脂、及び任意に(C)分散剤、分散樹脂等を各所定量秤量し、分散処理工程において、(A)顔料を分散させてインキ状液体(顔料分散液)とする。この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を使用することができる。

40

【0189】

この分散処理を行なうことによって顔料が微粒子化されるため、着色樹脂組成物の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタ基板等の透過率が向上する。(A)顔料を分散処理する際には、上述の通り、分散助剤などを適宜併用するのが好ましい。

サンドグラインダーを用いて分散処理を行なう場合は、0.1～数mm径のガラスビーズ、又はジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常0～以

50

上、好ましくは室温以上、又、通常 100 以下、好ましくは 80 以下の範囲に設定する。尚、分散時間は、インキ状液体の組成、及びサンドグラインダーの装置の大きさ等により適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

【0190】

上記分散処理によって得られたインキ状液体に、(B) バインダ樹脂、及び任意に用いられる(D) 重合性モノマー、(E) 光重合開始剤類及び/又は熱重合開始剤類、界面活性剤など、他の成分を混合し、均一な分散溶液とすることにより着色樹脂組成物を得る。

尚、分散処理工程及び混合処理の各工程において、微細なゴミが混入することがあるため、得られたインキ状液体をフィルタ等によって濾過処理することが好ましい。

【0191】

<着色樹脂組成物の応用>

本発明の着色樹脂組成物は、通常、すべての構成成分が溶媒中に溶解或いは分散された状態である。これが基板上へ供給され、カラーフィルタや、表示装置の構成部材が形成される。

以下、本発明の着色樹脂組成物の応用例として、カラーフィルタの画素としての応用、及びそれらを用いた液晶表示装置(パネル)並びに有機ELディスプレイについて説明する。

【0192】

<カラーフィルタ基板の製造>

次に、本発明のカラーフィルタ(以下、「カラーフィルタ基板」と称することがある。)について説明する。

本発明のカラーフィルタは、基板上に上述の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有することを特徴とする。

【0193】

<透明基板(支持体)>

カラーフィルタの透明基板としては、透明で適度の強度があれば、その材質は特に限定されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート、又は各種ガラス等が挙げられる。これらの中で、耐熱性の観点からガラスまたは耐熱性樹脂が好ましい。

【0194】

透明基板及びブラックマトリックス形成基板には、接着性等の表面物性の改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤や、ウレタン系樹脂等の各種樹脂の薄膜形成処理等を行なってもよい。透明基板の厚さは、通常 0.05 mm 以上、好ましくは 0.1 mm 以上、また、通常 10 mm 以下、好ましくは 7 mm 以下の範囲とされる。また、各種樹脂の薄膜形成処理を行なう場合、その膜厚は、通常 0.01 μm 以上、好ましくは 0.05 μm 以上、また、通常 10 μm 以下、好ましくは 5 μm 以下の範囲である。

【0195】

<ブラックマトリックス>

上述の透明基板上にブラックマトリックスを設け、更に通常は赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより、本発明に係るカラーフィルタを製造することができる。本発明の着色樹脂組成物は、通常赤色、緑色および青色である画素の形成用塗布液として使用される。

【0196】

ブラックマトリックスは、遮光金属薄膜又はブラックマトリックス形成用塗布液(本発明の着色樹脂組成物であってもよい)を利用して、透明基板上に形成される。遮光金属材料としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物、ニッケルとタンゲ

10

20

30

40

50

ステン合金等が用いられ、これらを複数層状に積層させたものであってもよい。

これらの金属遮光膜は、一般にスパッタリング法によって形成され、ポジ型フォトレジストにより、膜状に所望のパターンを形成した後、クロムに対しては硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸、及び／又は硝酸とを混合したエッチング液を用い、その他の材料に対しては、材料に応じたエッチング液を用いて蝕刻され、最後にポジ型フォトレジストを専用の剥離剤で剥離することによって、ブラックマトリックスを形成することができる。

【 0 1 9 7 】

この場合、まず、蒸着又はスパッタリング法等により、透明基板上にこれら金属又は金属・金属酸化物の薄膜を形成する。次いで、この薄膜上に着色樹脂組成物の塗布膜を形成した後、ストライプ、モザイク、トライアングル等の繰り返しパターンを有するフォトマスクを用いて、塗布膜を露光・現像し、レジスト画像を形成する。その後、この塗布膜にエッチング処理を施してブラックマトリックスを形成することができる。

【 0 1 9 8 】

ブラックマトリックス形成用塗布液を利用する場合は、黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用して、ブラックマトリックスを形成する。例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色顔料単独又は複数、もしくは、無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤色、緑色、青色等の混合による黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用し、以下の赤色、緑色、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリックスを形成することができる。

【 0 1 9 9 】

尚、インクジェット方式にてカラーフィルタ（の画素）を作製する場合、まず基板上に隔壁パターン（ブラックマトリックス）を設け、そのパターン内（以下「画素バンク内」と称することがある。）に画素形成用のインク（着色樹脂組成物）をダイレクトに付与し、カラーフィルタを作製する。インクの微小液滴を所望の位置に描画できるため、カラーフィルタの高生産性、低コスト化が達成できる。

【 0 2 0 0 】

インクジェット方式によるカラーフィルタのブラックマトリックスは、従来必要とされている遮光機能のみならず、画素バンク内に打ち込まれたRGBインクが混色しないための隔壁としての機能も果たしているため、従来のフォトリソグラフィ法によるカラーフィルタの場合に比べ、膜厚が厚い（通常は膜厚1.5μm以上、好ましくは1.8～2.5μm程度、より好ましくは2.0～2.3μm程度の厚さである。）という特徴がある。また、RGBインクの混色を防ぐために、ブラックマトリックスの上面に撥液処理を施す場合が多い。

【 0 2 0 1 】

従って、従来用いられてきた金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物や、ニッケルとタンゲステン合金等の遮光金属材料からなるブラックマトリックスより、黒色色材を含む感光性材料を用いて形成された、樹脂ブラックマトリックスの方が好ましい。

インクジェット方式にて本発明のカラーフィルタを作製する場合、樹脂ブラックマトリックスは上述のようにブラックマトリックス用感光性着色樹脂組成物を用いて、一般的なフォトリソグラフィ法にて形成すればよい。続いて、透明基板表面の親水化とブラックマトリックスパターンの撥液化を、各々化学的処理あるいは物理的処理により施す。

【 0 2 0 2 】

< 画素の形成 >

画素の形成方法は、使用する着色樹脂組成物の種類により異なる。まずは、着色樹脂組成物として光重合性組成物を用い、フォトリソグラフィ法にて画素を形成する場合を例に説明する。

ブラックマトリックスを設けた透明基板上に、赤色、緑色、青色のうち一色の着色樹脂組成物を塗布し、乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介

10

20

30

40

50

して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化又は光硬化により画素画像を形成させ、着色層を作成する。この操作を、赤色、緑色、青色の三色の着色樹脂組成物について各々行なうことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

【0203】

カラーフィルタ用着色樹脂組成物の塗布は、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法等によって行なうことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピンドルコート法によった際に付着するミスト等の影響が全くなく、更には異物発生が抑制される等、総合的な観点から好ましい。

【0204】

塗布膜の厚さは、大き過ぎるとパターン現像が困難となるとともに、液晶セル化工程でのギャップ調整が困難となることがある一方で、小さ過ぎると顔料濃度を高めることができ難となり、所望の色発現が不可能となることがある。塗布膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常 $0.2 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下の範囲である。

10

【0205】

次に、インクジェット方式にて画素を形成する場合について説明する。

樹脂ブラックマトリックスを設けた基板上の画素バンク内に、本発明の着色樹脂組成物を用いてインクジェット装置により描画し、乾燥および光硬化および/または熱硬化にて該組成物を完全に硬化させ、画素を形成することによりカラーフィルタを得る。なお、画素形成用の着色樹脂組成物としては、R(赤)、G(緑)、B(青)の3色が使用される場合が多いが、これらに限定されない。

20

【0206】

<塗布膜の乾燥>

基板に着色樹脂組成物を塗布してなる塗布膜の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱させて乾燥させる。

30

予備乾燥の条件は、前記溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて適宜選択することができる。乾燥温度及び乾燥時間は、溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて選択されるが、具体的には、乾燥温度は通常 40 以上、好ましくは 50 以上、また、通常 80 以下、好ましくは 70 以下の範囲であり、乾燥時間は通常 15 秒以上、好ましくは 30 秒以上、また、通常 5 分間以下、好ましくは 3 分間以下の範囲である。

再加熱乾燥の温度条件は、予備乾燥温度より高い温度が好ましく、具体的には、通常 50 以上、好ましくは 70 以上、また、通常 200 以下、好ましくは 160 以下、特に好ましくは 130 以下の範囲である。また、乾燥時間は、加熱温度にもよるが、通常 10 秒以上、中でも 15 秒以上、また、通常 10 分以下、中でも 5 分の範囲とするのが好ましい。乾燥温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高過ぎるとポリマーが分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。なお、この塗布膜の乾燥工程としては、温度を高めず減圧チャンバー内で乾燥を行なう減圧乾燥法を用いてよい。好ましい乾燥条件は、 $0.1 \sim 1 \text{ Torr}$ 、乾燥時間は 10 秒～ 60 分の範囲である。

40

又、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は、この乾燥工程に続き、露光工程を行う。

【0207】

<露光工程>

画像露光は、着色樹脂組成物の塗布膜上に、ネガのマトリクスパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線又は可視光線の光源を照射して行なう。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール層等の酸素遮断層を形成した後に露光を行なってよい。

【0208】

50

上記の画像露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンクステンランプ、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルタを利用することもできる。

本発明のカラーフィルタをフォトリソグラフィ法にて作製した場合は、さらに現像工程に移る。

【0209】

<現像工程>

10

本発明のカラーフィルタは、本発明の着色樹脂組成物を用いた塗布膜に対し、上記の光源によって画像露光を行なった後、有機溶媒、又は、界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を用いて現像を行なうことによって、基板上に画像を形成して製造することができる。この水溶液には、更に有機溶媒、緩衝剤、錯化剤、染料又は顔料を含ませることができる。

【0210】

アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物や、モノ-・ジ-又はトリエタノールアミン、モノ-・ジ-又はトリメチルアミン、モノ-・ジ-又はトリエチルアミン、モノ-又はジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノ-・ジ-又はトリイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン等の有機アルカリ性化合物が挙げられる。

20

【0211】

これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が挙げられる。

30

【0212】

有機溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。有機溶媒は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

現像処理の条件には特に制限はないが、現像温度は通常10以上、中でも15以上、更には20以上、また、通常50以下、中でも45以下、更には40以下の範囲が好ましい。現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法等の何れかの方法によることができる。

40

【0213】

<熱硬化(焼成)処理>

現像の後のカラーフィルタには、熱硬化処理を施すことが好ましい。この際の熱硬化処理条件は、温度は通常100以上、好ましくは150以上、また、通常280以下、好ましくは250以下の範囲で選ばれ、時間は5分間以上、60分間以下の範囲で選ばれる。これら一連の工程を経て、一色のパターニング画像形成は終了する。この工程を順次繰り返し、ブラック、赤色、緑色、青色をパターニングし、カラーフィルタを形成する。なお、4色のパターニングの順番は、上記した順番に限定されるものではない。

50

【0214】

又、インクジェット方式にてカラーフィルタを作製する場合において、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は前記露光工程後、熱硬化性である場合はインクジェット方式による塗布工程後に、熱硬化処理を行う。好ましい熱硬化処理の条件は、上述と同様である。

尚、本発明のカラーフィルタは、上記した製造方法の他に、(1)バインダ樹脂としてポリイミド系樹脂を含む、本発明の着色樹脂組成物を、基板に塗布し、エッチング法により画素画像を形成する方法によっても作製することができる。又、(2)本発明の着色樹脂組成物を着色インキとして用い、印刷機によって、透明基板上に直接画素画像を形成する方法、(3)本発明の着色樹脂組成物を電着液として用い、基板をこの電着液に浸漬させ所定パターンにされたITO電極上に、着色膜を析出させる方法、更に、(4)本発明の着色樹脂組成物を塗布したフィルムを、透明基板に貼りつけて剥離し、画像露光、現像し画素画像を形成する方法、(5)本発明の着色樹脂組成物を着色インキとして用い、インクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法等によっても作製することができる。

カラーフィルタの作製方法は、本発明の着色樹脂組成物の組成に応じ、これに適した方法が採用される。

【0215】

<透明電極の形成>

本発明のカラーフィルタは、このままの状態で画像上にITO等の透明電極を形成して、カラーディスプレー、液晶表示装置等の部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるため、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミド等のトップコート層を設けることもできる。また一部、平面配向型駆動方式(IPSモード)等の用途においては、透明電極を形成しないこともある。

【0216】

<液晶表示装置(パネル)>

次に、本発明の液晶表示装置(パネル)の製造法について説明する。本発明の液晶表示装置は、通常、上記本発明のカラーフィルタ上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサを散布した後、対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成し、形成した液晶セルに液晶を注入し、対向電極に結線して完成する。配向膜は、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法及び/又はフレキソ印刷法が採用され、配向膜の厚さは数10nmとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行なった後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調整しうる表面状態に加工される。

【0217】

スペーサは、対向基板とのギャップ(隙間)に応じた大きさのものが用いられ、通常2~8μmのものが好適である。カラーフィルタ基板上に、フォトリソグラフィ法によって透明樹脂膜のフォトスペーサ(PS)を形成し、これをスペーサの代わりに活用することもできる。対向基板としては、通常、アレイ基板が用いられ、特にTFT(薄膜トランジスタ)基板が好適である。

【0218】

対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常2μm以上、8μm以下の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。シール材は、UV照射及び/又は加熱することによって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

周辺をシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶を液晶セル内に注入する。液晶セル内の減圧度は、通常 1×10^{-2} Pa以上、好ましくは 1×10^{-3} 以上、また、通常 1×10^{-7} Pa以下、好ましくは 1×10^{-6} Pa以下の範囲である。また、減圧時に液晶セルを加温するのが好ましく、加温温度は通常30以上、好ましくは50以上、また、通常100以下、好ましくは90以下の範囲であ

る。

【0219】

減圧時の加温保持は、通常10分間以上、60分間以下の範囲とされ、その後、液晶中に浸漬される。液晶を注入した液晶セルは、液晶注入口を、UV硬化樹脂を硬化させて封止することによって、液晶表示装置（パネル）が完成する。

液晶の種類には特に制限がなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物等、従来から知られている液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶等の何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スマスティック液晶及びコレステリック液晶等が知られているが、何れであってもよい。

【0220】

<有機ELディスプレイ>

本発明のカラーフィルタを用いて有機ELディスプレイを作成する場合、例えば図4に示すように、まず透明支持基板10上に、着色樹脂組成物により形成されたパターン（画素20、または隣接する画素20の間に設けられた樹脂ブラックマトリックス（図示せず））が形成されてなるカラーフィルタを作製し、該カラーフィルタ上に有機保護層30および無機酸化膜40を介して有機発光体500を積層することによって、有機EL素子を作製することができる。なお、画素20の内、少なくとも一つは本発明の着色樹脂組成物を用いて作製されたものである。

【0221】

有機発光体500の積層方法としては、カラーフィルタ上面へ透明陽極50、正孔注入層51、正孔輸送層52、発光層53、電子注入層54、および陰極55を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体500を無機酸化膜40上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機EL素子100を用い、例えば「有機ELディスプレイ」（オーム社、2004年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載された方法等にて、有機ELディスプレイを作製することができる。尚、本発明のカラーフィルタは、パッシブ駆動方式の有機ELディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機ELディスプレイにも適用可能である。

【実施例】

【0222】

以下に、実施例、及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[1] (B) バインダ樹脂A～Hの合成

<合成例1：バインダ樹脂Aの合成>

反応槽として冷却管を付けたセパラブルフラスコを準備し、他方、モノマー滴下槽として、ジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート30部、メタクリル酸68部、メタクリル酸シクロヘキシリ102部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製「パープチル〇」)7.8部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60部をよく攪拌混合したものを準備し、連鎖移動剤滴下槽として、n-ドデカンチオール3.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル32部をよく攪拌混合したものを準備した。

【0223】

反応槽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375部を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を120まで昇温した。反応槽の温度が120に安定してから、モノマー滴下槽および連鎖移動剤滴下槽から滴下を開始した。滴下は、温度を120に保ちながら、それぞれ135分間かけて行った。滴下が終了してから3時間120を維持した後、セパラブルフラスコにガス導入管を付け、酸素/窒素=5/95(v/v)混合ガスのバーリングを開始した。次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル50部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)0.4部、トリエチルアミン0.8部を仕込み、そのまま120で9時間反応させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え

10

20

30

40

50

て室温まで冷却し、濃度が30%の樹脂Aを得た。樹脂Aの重量平均分子量は7900、酸価は100mg KOH/g、二重結合当量は711であった。

【0224】

<合成例2：バインダ樹脂Bの合成>

日本化薬(株)製「NC3000」(一般式(1)において、P = H、R = H、n = 1~7、重量平均分子量1900、エポキシ当量288)400部、アクリル酸102部、p-メトキシフェノール0.3部、トリフェニルホスフィン5部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート264部を反応容器に仕込み、95で酸価が3mg KOH/g以下になるまで攪拌した。酸価が目標に達するまで9時間を要した。次いで、更にテトラヒドロ無水フタル酸180部を添加し、95で4時間反応させ、酸価102mg KOH/g、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が3200のアルカリ可溶性樹脂Bを得た。

10

【0225】

<合成例3：バインダ樹脂Cの合成>

日本化薬(株)製「NC3000」(一般式(1)において、P = H、R = H、n = 1~7、重量平均分子量1900、エポキシ当量288)400部、アクリル酸102部、p-メトキシフェノール0.3部、トリフェニルホスフィン5部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート264部を反応容器に仕込み、95で9時間攪拌した。酸価0.6mg KOH/g、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が2900の樹脂Cを得た。

20

【0226】

<合成例4：バインダ樹脂Dの合成>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145重量部を窒素置換しながら攪拌し、120に昇温した。ここにスチレン10重量部、グリシジルメタクリレート85.2重量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート(日立化成社製FA-513M)66重量部を滴下し、及び2.2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル8.47重量部を3時間かけて滴下し、更に90で2時間攪拌し続けた。次に反応容器内を空気置換に変え、アクリル酸43.2重量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.7重量部およびハイドロキノン0.12重量部を投入し、100で12時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸(THPA)18重量部、トリエチルアミン0.7重量部を加え、100 3.5時間反応させた。こうして得られたバインダ樹脂DのGPCにより測定した重量平均分子量Mwは約8400、酸価32mg KOH/gであった。

30

【0227】

<合成例5：バインダ樹脂Eの合成>

日本化薬(株)製「NC7000H」(下記構造式で表される化合物、エポキシ当量230、重量平均分子量1500)400部、アクリル酸125部、p-メトキシフェノール0.3部、トリフェニルホスフィン5部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート264部を反応容器に仕込み、95で酸価が3mg KOH/g以下になるまで攪拌した。酸価が目標に達するまで9時間を要した。

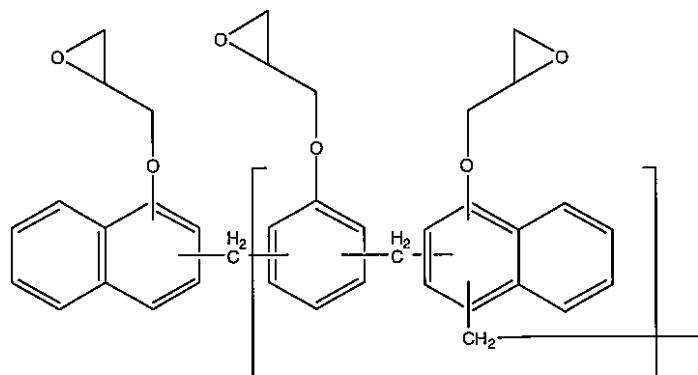
40

【0228】

次いで、更にテトラヒドロ無水フタル酸200部を添加し、95で4時間反応させ、酸価102mg KOH/g、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が2000のアルカリ可溶性樹脂Eを得た。

【0229】

【化14】



10

【0230】

<合成例6：バインダ樹脂Fの合成>

バインダ樹脂Fは、日本化薬（株）製「Z A R - 1 0 3 5」を用いる。

<実施例1～6及び比較例1～5>

[2] 着色樹脂組成物の調製

(A) 顔料として、D I C 社製 C . I . ピグメントグリーン 5 8 を 5 . 9 9 重量部、ランクセス社製 E 4 G N - G T を 3 . 4 8 重量部、溶媒としてプロピレン glycol monomethyl ether-tert-butyl acetate 6 0 . 0 0 重量部、(C) 分散剤として下記分散剤Aを固体分換算で 2 . 3 7 重量部、及びバインダ樹脂として、合成例1のバインダ樹脂Aを固体分換算で 3 . 1 6 重量部、径 0 . 5 mm のジルコニアビーズ 2 2 5 重量部をステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて 6 時間分散させて緑色顔料分散液を調製した。

20

【0231】

続いて、前記緑色顔料分散液に各成分を混合して、表1に記載した組成となるように着色樹脂組成物を調製した。

<分散剤A：ビックケミー社製分散剤「B Y K - L P N 6 9 1 9」>

メタクリル酸系 A B ブロック共重合体であり、アミン価は、1 2 1 mg KOH / g、酸価は 1 mg KOH / g 以下である。

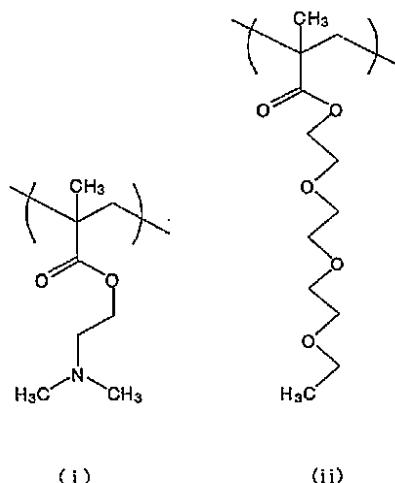
30

【0232】

B ブロックに含まれる窒素原子含有官能基を有する繰り返し単位のうち、約 1 0 0 モル % が下記式(i)で表わされる構造であり、又、下記式(ii)で表わされる繰り返し単位は、当該メタクリル酸系ブロック共重合体を構成する単量体換算で 1 分子中における割合は 7 . 5 モル % であった。

【0233】

【化15】



10

【0234】

【表1】

表1 着色樹脂組成物の調製

成分の種類	成分の詳細	配合量 (重量部)
前記緑色顔料分散液		58.18
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	27.95
バインダ樹脂 (表2記載のバインダ樹脂B～Fの合計)		4.02
(D) 重合性モノマー	ジペンタエリスリトール ヘキサクリレート	8.30
(E) 光重合開始剤系成分1	2-メルカプト ベンゾチアゾール	0.52
(E) 光重合開始剤系成分2	p-ジメチルアミノ 安息香酸メチル	0.52
(E) 光重合開始剤系成分3	ミヒラーズケトン	0.52

20

30

40

[3] 着色樹脂膜の製造

カラーフィルタ用透明ガラス基板(旭硝子製AN-100)に、上記[2]で得られた着色樹脂組成物をそれぞれスピンコート塗布し、80のホットプレートにて3分間ブリーフを行い、乾燥塗布膜を形成した。塗布に際しては、下記ポストブリーフ後、色座標 $y = 0.600$ の膜厚となるように回転数を調整した。

【0235】

得られた乾燥塗布膜に対し、高圧水銀灯によりマスクパターンを通して60mJ/cm²で露光した後、0.04重量%水酸化カリウム水溶液(現像液温度23)を使用して

50

圧力0.25 MPaのスプレー現像を行った。純水で充分に洗浄し、クリーンエアにて充分乾燥を行った。

その後、230°Cのオーブンにて30分間ポストベークを行い着色樹脂膜を形成した。乾燥後の着色樹脂膜の膜厚は3.0 μm程度であった。

【0236】

[4] 着色樹脂膜の厚み位相差(Rth)の測定

0.1 nmまでの微小なリタデーションが測定できる大塚電子(株)製RET S-100を用いて、回転検光子法にて3次元屈折率測定を行い、非接触式膜厚計で求められた値を膜厚として使用し、波長550 nmにおける厚み方向(z)のリタデーションRthを求めた。Rthは膜厚3.0 μmあたりの値とした。上記[3]で得られた着色樹脂膜の厚み位相差の測定結果をまとめて表2に示す。

10

【0237】

[5] Y値の測定及び判定

上記[3]で得られた着色樹脂膜を用い、日立分光光度計U-3010にて、C光源でのx、y、Yを測定し、色座標y=0.600でのY値を算出した。Y値は、実施例1の値を基準値として、各Y値と基準値との差をY値の低下値とする。

尚、Y値の判定については、Y値の低下が0.50未満のものを×、0.5以上のものを×とした。各Y値、各Y値の低下値、及び各Y値に対する判定の結果は、表2に示す通りである。

【0238】

20

【表2】

表2 ピフェニル基を有する樹脂の含有量によるRth及びY値への影響

	ピフェニル基を有する樹脂	ピフェニル基を有する樹脂以外の樹脂	分散液中のバインダ樹脂	バインダ樹脂全量に対するピフェニル基を有する樹脂の含有量	Rth	Y値	Y値の低下	Y値の判定
実施例1	B	D	A	12.1重量%	4.4	58.8	0	○
実施例2	B	D	A	30.3重量%	5.7	58.6	0.21	○
実施例3	B	D	A	40.3重量%	6.3	58.4	0.36	○
実施例4	C	D	A	12.1重量%	4.5	58.8	0	○
実施例5	C	D	A	30.3重量%	5.7	58.6	0.21	○
実施例6	C	D	A	40.3重量%	6.4	58.4	0.36	○
比較例1	B	—	A	60.6重量%	7.5	58.2	0.65	×
比較例2	C	—	A	60.6重量%	7.6	58.1	0.71	×
比較例3	—	D	A	0	4.2	58.8	0.01	○
比較例4	—	E	A	0	4.0	58.1	0.71	×
比較例5	—	F	A	0	4.1	58.0	0.81	×

30

【産業上の利用可能性】

【0239】

本発明の着色樹脂組成物を用いることにより、現像溶解性や画素形成能に優れ、画素のコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、画素毎にリタデーションを増大の方向へ調整することができる。

40

又、このような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造することができ、引いては斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ELディスプレイを提供することができる。

【符号の説明】

【0240】

10 透明支持基板

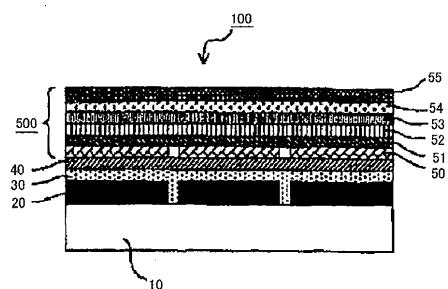
20 画素

50

3 0 有機保護層
4 0 無機酸化膜
5 0 透明陽極
5 1 正孔注入層
5 2 正孔輸送層
5 3 發光層
5 4 電子注入層
5 5 陰極
1 0 0 有機 E L 素子
5 0 0 有機發光體

10

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	4 J 1 2 7
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	
C 0 8 F 299/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 4	
	C 0 8 F 299/00	

F ターム(参考) 2H125 AC36 AC42 AC44 AC46 AC49 AC53 AC54 AC72 AD14 AM22P
AM26P AN39P AN51P AN72P AN89P AN94P BA11P BA13P BA16P BA35P
CA17 CB05 CC01 CC13
2H149 AA02 AA18 AB04 AB05 DA02 DA12 FA10Y FA58Y FC08 FD25
2H191 FA02Y FA14Y FB02 FB22 FC16 KA02 LA21
3K107 AA01 BB01 CC05 CC32 CC37 EE23
4J127 AA03 AA04 BB041 BB042 BB043 BB082 BB083 BB131 BB221 BB222
BB223 BB281 BB282 BB301 BB302 BC031 BC032 BC033 BC141 BC152
BC153 BD063 BD201 BD202 BE00X BE003 BE05X BE052 BE11X BE112
BE113 BE31X BE31Y BE312 BE313 BE34X BE34Y BE342 BE343 BE41Z
BE411 BE412 BF30Y BF301 BG04X BG042 BG043 BG05X BG05Y BG051
BG052 BG10Y BG103 BG12X BG12Y BG121 BG123 BG16X BG16Z BG161
BG162 BG163 BG17X BG17Y BG17Z BG171 BG172 BG173 CA01 CB371
CC111 DA49 DA61 FA00 FA30