(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2006-219599
(P2006-219599A)
(43)公開日　平成18年8月24日(2006.8.24)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 101/06	(2006.01)	C08L 101/06		2H048
C08F 290/12	(2006.01)	C08F 290/12		2H091
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 5/00		4J002
G02B 5/20	(2006.01)	G02B 5/20	101	4J127
G02F 1/1335	(2006.01)	G02F 1/1335	505	

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願2005-34969(P2005-34969)
(22)出願日　平成17年2月10日(2005.2.10)

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　暁司
(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
(72)発明者　水上　潤二
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】色材分散液、着色樹脂組成物、カラーフィルター、及び液晶表示装置

(57)【要約】
【課題】　顔料やカーボンブラックなどの色材を高い濃度で含有する場合でも液安定性が高い色材分散液、及び現像性、地汚れ、熱安定性、及び液安定性に優れ、形成された画素の透過性が高くなる着色樹脂組成物を提供する。
【解決手段】（Ａ）樹脂及び（Ｂ）色材を含有する色材分散液であって、（Ａ）樹脂が、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のエポキシ部分を付加させてなる構造を有し、且つ該カルボキシル基部分は一般式（１）で表される構造を有することを特徴とする色材分散液、及び更に（Ｃ）バインダー樹脂及び（Ｄ）溶剤を混合してなる着色樹脂組成物。
　　－ＣＯＯ－R^1－ＯＣＯ－R^2－ＣＯＯＨ　　（１）
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）樹脂及び（Ｂ）色材を含有する色材分散液であって、（Ａ）樹脂が、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のエポキシ部分を付加させてなる構造を有し、且つ該カルボキシル基部分は一般式（１）で表される構造を有することを特徴とする色材分散液。
－ＣＯＯ－R^1－ＯＣＯ－R^2－ＣＯＯＨ　　（１）
（式中、R^1、R^2はそれぞれ独立して、任意の２価基を示す。）
【請求項２】
一般式（１）のR^2が置換基を有していてもよい２価の炭化水素基である請求項１に記載の色材分散液。
【請求項３】
一般式（１）のR^1が置換基を有していてもよい２価の炭化水素基である請求項１又は２に記載の色材分散液。
【請求項４】
カルボキシル基を有する樹脂（ａ）が芳香族を含むモノマー単位を１０～７０ｍｏｌ％含む請求項１乃至３の何れか１項に記載の色材分散液。
【請求項５】
エポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）が脂環式エポキシ化合物である請求項１乃至４の何れか１項に記載の色材分散液。
【請求項６】
カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基に対するエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のモル比が２０～８０ｍｏｌ％である請求項１乃至５の何れか１項に記載の色材分散液。
【請求項７】
請求項１乃至６の何れか１項に記載の色材分散液に（Ｃ）バインダー樹脂及び（Ｄ）溶剤を混合してなる着色樹脂組成物。
【請求項８】
透明基板上に、請求項７に記載の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有するカラーフィルター。
【請求項９】
請求項８に記載のカラーフィルターを用いて形成された液晶表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、色材分散液、着色樹脂組成物、カラーフィルター、及び液晶表示装置に関する。更に詳しくは、液安定性、耐熱性に優れ、現像時の地汚れが少なく、透過率に優れたカラーフィルターの製造に適した色材分散液、着色樹脂組成物及びそれを用いたカラーフィルター並びに液晶表示装置に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、顔料を用いたカラーフィルターの製造法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法などが知られているが、近年では顔料分散法が広く用いられている。
顔料分散法の場合、通常分散剤などにより顔料等の色材を分散してなる色材分散液に、光重合開始剤、光重合性モノマーを添加して感光化した着色樹脂組成物を調製し、これをガラス基板上にコートして乾燥後、マスクを用いて露光し、現像を行うことによって着色パターンを形成し、その後これを加熱してパターンを固着して画素を形成する。これらの工程を各色ごとに繰り返し、カラーフィルターを形成する。この方法では、色材分散液及び着色樹脂組成物の液安定性が求められると共に、現像工程において、除去部分が十分な溶解性を有し、除去部分に残さや地汚れが生じないこと等が求められる。特に遮光層状の

現像残渣は、着色画素形成後に積層するＩＴＯ（透明電極）またはオーバーコート（カラーフィルターの平滑化層）と基板との密着性の低下や界面での剥離などの原因となる。また、透明基板上の現像残渣は、カラーフィルターの製造が各色毎に順次画素を形成する方法により行われるため、色再現性の劣化につながっている。

【０００３】

しかし、近年では、色濃度が高い画素や、光学濃度の高い樹脂ブラックマトリクスが要求されており、着色樹脂組成物中における顔料やカーボンブラックなどの色材の含量が高くなる傾向にある。このため、色材分散液及び着色樹脂組成物の液安定性の低下や、除去部分における残さや地汚れの問題は、より大きくなっている。

一方、色材分散液および着色樹脂組成物の液安定性を図るために、分散剤として、高分子分散剤等が一般的に用いられているが、これらの高分子分散剤は３級アミンやアンモニウム塩、イミダゾール基を構造中に含む場合が多い。しかしながら、これらの高分子分散剤では、色材濃度が高い場合に充分な液安定性が得られない上に、カラーフィルターを製造する際の加熱工程において黄変し、画素の透過率を低下させるという問題があった。

【０００４】

また、着色樹脂組成物は通常、（１）色材及び分散剤を混合し、分散処理して色材分散液を調製する工程、及び（２）該色材分散液に溶剤及びバインダー樹脂等を混合する工程により製造されるが、色材分散液に混合するバインダー樹脂としてカルボキシル基を有する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のエポキシ部分を付加させてなる構造を有してなる樹脂を用いることが知られている（例えば、特許文献１～２参照）。しかしながら、このように上記樹脂をバインダー樹脂として（２）の工程で混合して製造された樹脂組成物では、上記の液安定性、熱による黄変（耐熱性）等の問題を十分解決出来るものではなかった。

【特許文献１】国際公開第９６／０２３２３７号パンフレット

【特許文献２】特開２００４－４６０４７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、色材の濃度が高い場合でも液安定性、耐熱性に優れ、かつ現像性、溶解性に優れる、カラーフィルター用途に適した色材分散液並びに着色剤樹脂組成物、及びこれを用いて製造されたカラーフィルター並びに液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、従来は着色樹脂組成物を調製する際にバインダー樹脂として使用していた特定構造の樹脂を、色材分散液を調製する際の分散剤として用いることにより、色材分散液の液安定性が十分に高くなると共に、これを用いて製造された着色樹脂組成物が現像性、地汚れ、熱安定性、及び液安定性に優れた結果を与え、更に形成された画素の透過性が高くなることを見出し、本発明に到達した。

【０００７】

即ち、本発明の要旨は、（Ａ）樹脂及び（Ｂ）色材を含有する色材分散液であって、（Ａ）樹脂が、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のエポキシ部分を付加させてなる構造を有し、且つ該カルボキシル基部分は下記一般式（１）で表される構造を有することを特徴とする色材分散液に存する。

【０００８】

$$-COO-R^1-OCO-R^2-COOH \qquad (1)$$

（式中、R^1、R^2はそれぞれ独立して、任意の２価基を示す。）

本発明の別の要旨は、透明基板上に前記感光性樹脂組成物を用いて形成された画素を有するカラーフィルターに存する。

本発明の別の要旨は、前記カラーフィルターを用いて形成された液晶表示装置に存する

。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の色材分散液は、顔料やカーボンブラックなどの色材を高い濃度で含有する場合でも液安定性が高く、また、これを用いて製造された本発明の着色樹脂組成物は現像性、地汚れ、熱安定性、及び液安定性に優れた結果を与え、更に形成された画素の透過性が高くなる。また、本発明のカラーフィルターは現像性、地汚れ等の問題がなく、画素の透過性も高いため、高品質である。また、本発明の液晶表示装置は前記の高品質なカラーフィルターが用いられるため、高品質である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の記載は本発明の実施態様の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらに特定されない。
［１］色材分散液
本発明の色材分散液は、（Ａ）樹脂及び（Ｂ）色材を含有し、（Ａ）樹脂が、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のエポキシ部分を付加させてなる構造を有し、且つ該カルボキシル基部分は前記一般式（１）で表される構造を有することを特徴とする。また、要すれば、更に他の構成成分を含有していても良い。以下、各構成成分について説明する。
【００１１】
なお、本明細書において、「（メタ）アクリル～」、「（メタ）アクリレート」等は、「アクリル～またはメタクリル～」、「アクリレートまたはメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味するものとする。
［１－１］（Ａ）樹脂
本発明の色材分散液を構成する（Ａ）樹脂は、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）のエポキシ部分を付加させてなる構造を有し、且つ該カルボキシル基部分は前記一般式（１）で表される構造を有する。
［１－１－１］（ａ）カルボキシル基を有する樹脂
本発明におけるカルボキシル基を有する樹脂（ａ）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、カルボキシル基を有する重合性モノマーを重合して得られる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、アクリル酸にε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－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モノマー、などがあげられる。これらのうち、（メタ）アクリル酸が好ましい。
【００１２】
また（ａ）は、カルボキシル基部分が下記一般式（１）で表される構造を有する。

$$-COO-R^1-OCO-R^2-COOH \qquad (1)$$

（式中、R^1、R^2はそれぞれ独立して、任意の２価基を示す。）
上記一般式（１）において、R^1は置換基を有していてもよい２価の炭化水素基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基等が更に好ましく、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基であるのが特に好ましく、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、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、エチレン基が特に好ましい。
【００１３】
また、R^2は置換基を有していてもよい２価の炭化水素基が好ましく、置換基を有していてもよい２価の脂肪族基、芳香族基、脂環式炭化水素基等が更に好ましく、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、フェニレン基、シクロヘキセニレン基、シクロヘキシレン基であるのが特に好ましく、エチレン基がことさら好ましい。

なお、上記の「有していてもよい」置換基とは、例えば水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、フェニル基、カルボキシル基、カルボニル基、スルファニル基、ホスフィノ基、アミノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【００１４】

（ａ）のカルボキシル基部分が上記一般式（１）の構造を有するためには、上記一般式（１）の構造を有する重合性モノマーを重合させるか、前記の「カルボキシル基を有する重合性モノマー」に上記一般式（１）の構造を有する重合性モノマーを共重合させるか、又は上記一般式（１）の構造を有する重合性モノマー同士を共重合させて（ａ）を得る必要がある。そのような上記の構造を有する重合性モノマーとしては、例えば、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、２－（メタ）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）等のビニルモノマー、あるいはヒドロキシアルキル（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、（無水）テトラヒドロフタル酸、（無水）イタコン酸、（無水）ヘキサヒドロフタル酸、（無水）グルタル酸などの酸（無水物）を付加させたモノマーなどが挙げられる。中でも好ましいのは、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸である。

【００１５】

これらは複数種使用してもよい。

一般式（１）で表される構造の含有量は通常カルボキシル部分の１ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％で、好ましくは５ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、更に好ましくは１０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％である。（１）の構造の含有量が低いと分散液の安定性が劣る。

また、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）は、上記のカルボキシル基を有する重合性モノマーに、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、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル化合物、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、ポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリ２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリエチレングリコールマクロモノマー、ポリプロピレングリコールマクロモノマー、ポリカプロラクトンマクロモノマーなどのマクロモノマーなどが挙げられる。好ましくはメチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが用いられる。

【００１６】

また、カルボキシル基を有する樹脂（ａ)は芳香族を含むモノマー単位を１０～７０ｍｏｌ％含むことで分散性が向上する。このような芳香族を含むモノマーとしてはベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、スチレンおよびその誘導体、α－メチルスチレン、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミドなどのＮ－置換マレイミドおよびポリスチレンマクロモノマー、などが挙げられる。特に好ましくはベンジルメ

タクリレート、スチレン、Ｎ－フェニルマレイミドである。これらは複数種併用してもよい。複数種併用することで更に分散性が向上する。

【００１７】

芳香族を含むモノマー単位は１０～７０ｍｏｌ％、好ましくは１５～７０％、更に好ましくは２０～７０ｍｏｌ％である。モノマー単位が多すぎると他の成分が入れられなくなり、少なすぎると分散性が低下する。

カルボキシル基を有する樹脂（ａ）は、上述の各種重合性モノマーの共重合により得ることができるが、このような樹脂（ａ）の具体例として、例えばメチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルマレイミドなどの芳香環を含まない重合性モノマーと、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、Ｎ－フェニルマレイミドなどの芳香環を含む重合性モノマーと、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸との共重合体等が挙げられる。

【００１８】

本発明における「カルボキシル基を有する樹脂（ａ）」の酸価は、通常３０～５００ＫＯＨｍｇ／ｇ、好ましくは４０～３５０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは５０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇ、特に好ましくは７０～１５０ＫＯＨｍｇ／ｇである。またエチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物を付加させる際の、「カルボキシル基を有する樹脂（ａ）」のカルボキシル基への導入率は、通常１０ｍｏｌ％以上、９０ｍｏｌ％以下であり、好ましくは２０ｍｏｌ％以上、８０ｍｏｌ％以下であり、更に好ましくは２５ｍｏｌ％以上、７５ｍｏｌ％以下である。導入率が小さすぎると、エチレン性不飽和二重結合を有する側鎖を十分に導入することができないため、十分な分散性能が得られない傾向にあり、逆に多すぎると、着色組成物の溶解性が悪化する傾向がある。

【００１９】

また本発明におけるカルボキシル基を有する樹脂（ａ）のＧＰＣにおける重量平均分子量は、ポリスチレン換算で通常２，０００～８０，０００、好ましくは４，０００～５０，０００、さらに好ましくは５，０００～４０，０００、更に好ましくは１０，０００～４０，０００である。重量平均分子量が小さすぎると、液安定性に劣り、大きすぎると着色組成物の溶解性が悪化する傾向にある。

【００２０】

［１－１－２］（ｂ）エポキシ基含有不飽和化合物

本発明におけるエポキシ基含有不飽和化合物とは、ひとつの分子内にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物をいう。

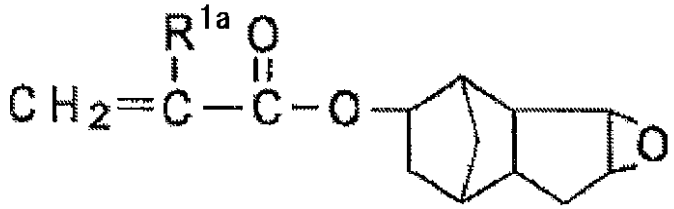
エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、α－エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジルエーテル、Ｎ－（３，５－ジメチル－４－グリシジル）ベンジルアクリルアミド、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等の非環式エポキシ基含有不飽和化合物を挙げることができるが、耐熱性、分散性の点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

【００２１】

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、又、エチレン性不飽和結合としては、（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エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、例えば、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレートや下記に掲げる化合物(２)～(１４)等が挙げられる。

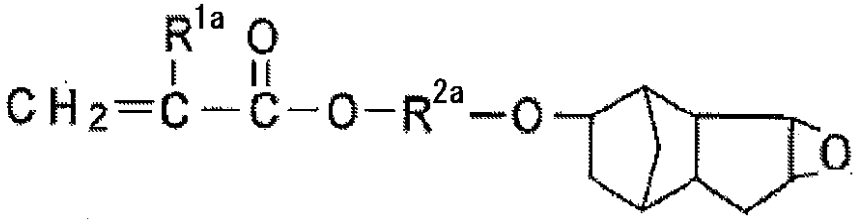
【００２２】

【化１】



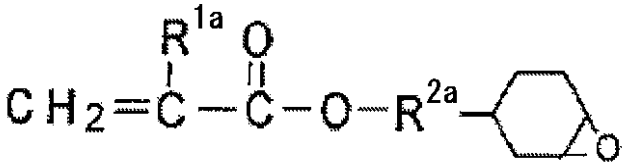
（２）

【００２３】
（式中、R^{1a} は水素原子又はメチル基を表す）
【００２４】
【化２】



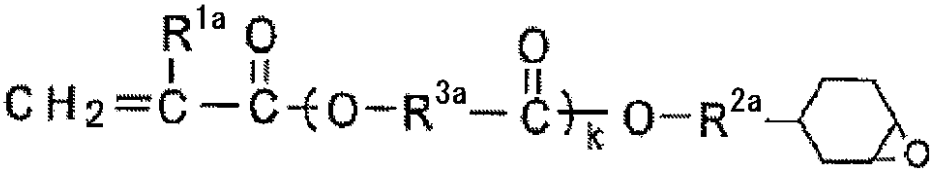
（３）

【００２５】
（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）
【００２６】
【化３】



（４）

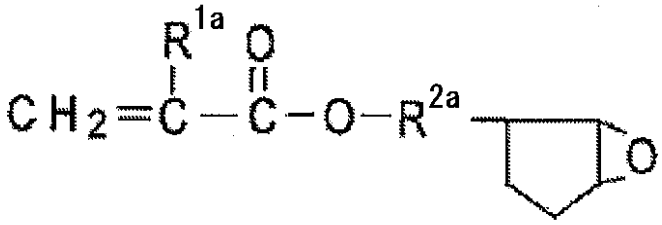
【００２７】
（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）
【００２８】
【化４】



（５）

【００２９】
（式中、R^{1a} は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基、R^{3a}は炭素数１～１０の炭化水素基、ｋは０又は１～１０の整数を表す）
【００３０】

【化５】



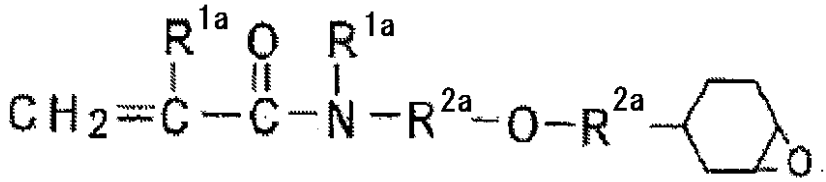
(6)

【００３１】

（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００３２】

【化６】



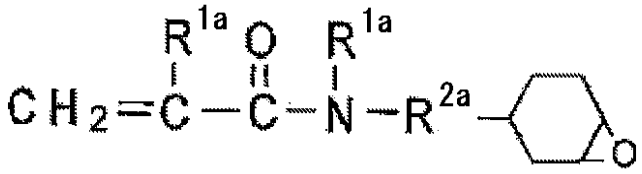
(7)

【００３３】

（式中、R^{1a}は各々独立に水素原子又はメチル基、R^{2a}は各々独立に炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００３４】

【化７】



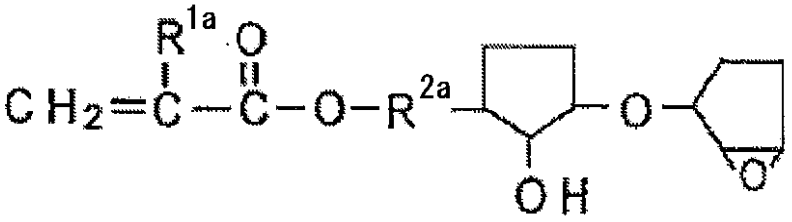
(8)

【００３５】

（式中、R^{1a}は各々独立に水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００３６】

【化８】



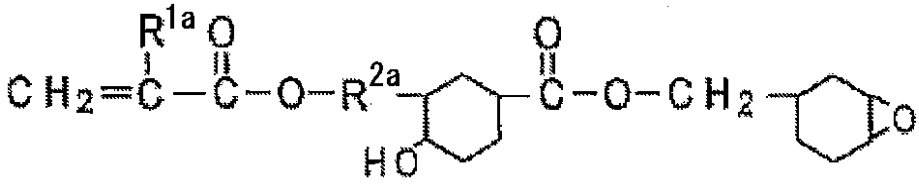
(9)

【００３７】

（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００３８】

【化９】



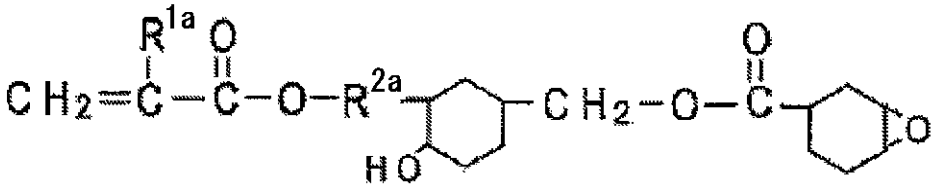
（１０）

【００３９】

（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００４０】

【化１０】



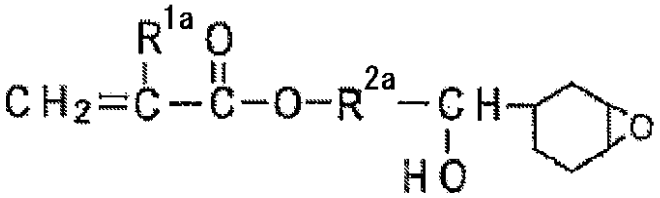
（１１）

【００４１】

（式中、R^{1a} は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００４２】

【化１１】



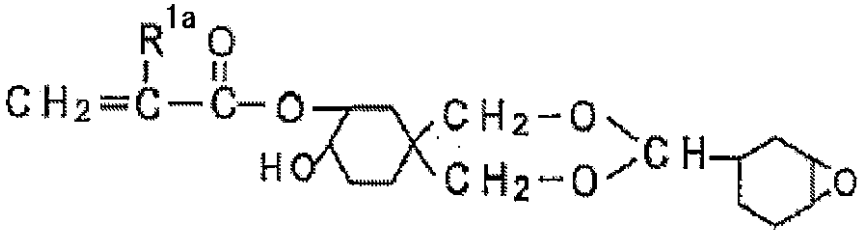
（１２）

【００４３】

（式中、R^{1a} は水素原子又はメチル基、R^{2a}は炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【００４４】

【化１２】



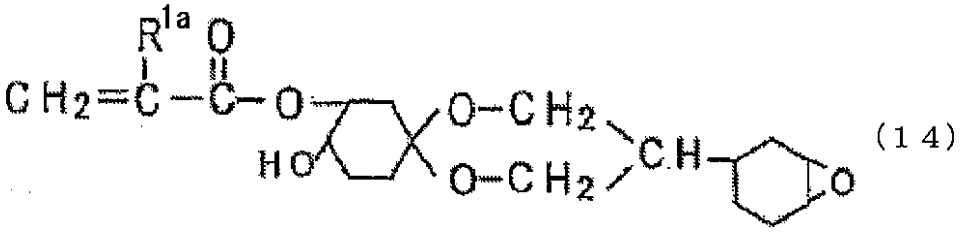
（１３）

【００４５】

（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基を表す）

【００４６】

【化１３】



（１４）

【００４７】

（式中、R^{1a}は水素原子又はメチル基を表す）

上記一般式（２）～（１４）において、R^{2a}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。上記一般式（２）～（１４）の中では、一般式（４）が好ましい。

上記化合物の中でも、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。これらのエポキシ基含有不飽和化合物は、２種以上併用して使用することができる。

【００４８】

［１－１－３］樹脂（Ａ）の製造方法

本発明における樹脂（Ａ）は、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基に、エポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）を反応させてなる構造を有する。ただし、必ずしも、実際にカルボキシル基を有する樹脂（ａ）にエポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）を反応させて製造する必要はなく、結果として、カルボキシル基を有する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のエポキシ部分を付加させてなる構造を有していればよい。

【００４９】

カルボキシル基を有する樹脂（ａ）のカルボキシル基に、エポキシ基含有不飽和化合物（ｂ）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、カルボキシル基を有する樹脂（ａ）とエポキシ基含有不飽和化合物（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、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、有機溶剤中、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（ａ）のカルボキシル基にエポキシ化合物を導入することができる。

【００５０】

樹脂（Ａ）の酸価は、通常１０～２００ＫＯＨｍｇ／ｇで、好ましくは２０～１５０、より好ましくは３０～１５０である。ＧＰＣにおける重量平均分子量はポリスチレン換算で通常２０００～１０００００で、好ましくは４０００～５００００、更に好ましくは５０００～４００００、更に好ましくは１００００～４００００である。

色材分散液中の樹脂（Ａ）の含有量は、色材分散液１００重量部中、上限は通常５０重量部以下であり、４０重量部以下であることが好ましく、３０重量部以下であることがより好ましい。下限は通常１重量部以上であり、３重量部以上であることが好ましい。

【００５１】

［１－２］（Ｂ）色材

色材は、本発明の色材分散液を着色するものをいう。色材としては、染顔料が使用できるが、耐熱性、耐光性等の点から顔料が好ましい。顔料としては青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料、黒色顔料等各種の色の顔料を使用することができる。また、その構造としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、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の他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下に、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。なお、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。

【００５２】

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、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を挙げることができる。この中でも、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、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、２０９、２２４、２５４を挙げることができる。

【００５３】

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を挙げることができる。この中でも、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、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６を挙げることができる。

【００５４】

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を挙げることができる。この中でも、好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントグリーン７、３６を挙げることができる。

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を挙げることができる。この中でも、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、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、１３８、１３９、１５０、１８０を挙げることができる。

【００５５】
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を挙げることができる。この中でも、好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３８、７１を挙げることができる。
【００５６】
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を挙げることができる。この中でも、好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、２３、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３を挙げることができる。
【００５７】
また、本発明の色材分散液が、カラーフィルターのブラックマトリックス用色材分散液である場合、色材としては、黒色の色材を用いることができる。黒色色材は、黒色色材を単独でも良く、又は赤、緑、青等の混合によるものでも良い。また、これら色材は無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択することができる。無機、有機顔料の場合には平均粒径１μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以下に分散して用いるのが好ましい。
【００５８】
黒色色材を調製するために混合使用可能な色材としては、ビクトリアピュアブルー（４２５９５）、オーラミンＯ（４１０００）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック１３）、ローダミン６ＧＣＰ（４５１６０）、ローダミンＢ（４５１７０）、サフラニンＯＫ７０：１００（５０２４０）、エリオグラウシンＸ（４２０８０）、Ｎｏ．１２０／リオノールイエロー（２１０９０）、リオノールイエローＧＲＯ（２１０９０）、シムラーファーストイエロー８ＧＦ（２１１０５）、ベンジジンイエロー４Ｔ－５６４Ｄ（２１０９５）、シムラーファーストレッド４０１５（１２３５５）、リオノールレッド７Ｂ４４０１（１５８５０）、ファーストゲンブルーＴＧＲ－Ｌ（７４１６０）、リオノールブルーＳＭ（２６１５０）、リオノールブルーＥＳ（ピグメントブルー１５：６）、リオノーゲンレッドＧＤ（ピグメントレッド１６８）、リオノールグリーン２ＹＳ（ピグメントグリーン３６）等が挙げられる（なお、上記の（　）内の数字は、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する）。
【００５９】
また、更に他の混合使用可能な顔料についてＣ．Ｉ．ナンバーにて示すと、例えば、Ｃ．Ｉ．黄色顔料２０、２４、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２５、１３７、１３８、１４７、１４８、１５３、１５４、１６６、Ｃ．Ｉ．オレンジ顔料３６、４３、５１、５５、５９、６１、Ｃ．Ｉ．赤色顔料９、９７、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、Ｃ．Ｉ．バイオレット顔料１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．青色顔料１５、１５：１、１５：４、２２、６０、６４、Ｃ．Ｉ．緑色顔料７、Ｃ．Ｉ．ブラウン顔料２３、２５、２６等を挙げることができる。
【００６０】
また、単独使用可能な黒色色材としては、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、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。
これらの中で、カーボンブラック、チタンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。
【００６１】
三菱化学社製：ＭＡ７、ＭＡ８、ＭＡ１１、ＭＡ１００、ＭＡ１００Ｒ、ＭＡ２２０、ＭＡ２３０、ＭＡ６００、＃５、＃１０、＃２０、＃２５、＃３０、＃３２、＃３３、＃４０、＃４４、＃４５、＃４７、＃５０、＃５２、＃５５、＃６５０、＃７５０、＃８５

０、＃９５０、＃９６０、＃９７０、＃９８０、＃９９０、＃１０００、＃２２００、＃２３００、＃２３５０、＃２４００、＃２６００、＃３０５０、＃３１５０、＃３２５０、＃３６００、＃３７５０、＃３９５０、＃４０００、＃４０１０、ＯＩＬ７Ｂ、ＯＩＬ９Ｂ、ＯＩＬ１１Ｂ、ＯＩＬ３０Ｂ、ＯＩＬ３１

【００６２】

デグサ社製：Ｐｒｉｎｔｅｘ３、Ｐｒｉｎｔｅｘ３ＯＰ、Ｐｒｉｎｔｅｘ３０、Ｐｒｉｎｔｅｘ３０ＯＰ、Ｐｒｉｎｔｅｘ４０、Ｐｒｉｎｔｅｘ４５、Ｐｒｉｎｔｅｘ５５、Ｐｒｉｎｔｅｘ６０、Ｐｒｉｎｔｅｘ７５、Ｐｒｉｎｔｅｘ８０、Ｐｒｉｎｔｅｘ８５、Ｐｒｉｎｔｅｘ９０、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ａ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｌ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｇ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｐ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｖ、ＰｒｉｎｔｅｘＧ、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ３５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ２５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ１００、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ６、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ４、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２Ｖ、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２００、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１６０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１７０

【００６３】

キャボット社製：Ｍｏｎａｒｃｈ１２０、Ｍｏｎａｒｃｈ２８０、Ｍｏｎａｒｃｈ４６０、Ｍｏｎａｒｃｈ８００、Ｍｏｎａｒｃｈ８８０、Ｍｏｎａｒｃｈ９００、Ｍｏｎａｒｃｈ１０００、Ｍｏｎａｒｃｈ１１００、Ｍｏｎａｒｃｈ１３００、Ｍｏｎａｒｃｈ １４００、Ｍｏｎａｒｃｈ４６３０、ＲＥＧＡＬ９９、ＲＥＧＡＬ９９Ｒ、ＲＥＧＡＬ４１５、ＲＥＧＡＬ４１５Ｒ、ＲＥＧＡＬ２５０、ＲＥＧＡＬ２５０Ｒ、ＲＥＧＡＬ３３０、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ５５Ｒ０、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＢＬＡＣＫ ＰＥＡＲＬＳ４８０、ＰＥＡＲＬＳ１３０、ＶＵＬＣＡＮ ＸＣ７２Ｒ、ＥＬＦＴＥＸ－８

【００６４】

コロンビヤン カーボン社製：ＲＡＶＥＮ１１、ＲＡＶＥＮ１４、ＲＡＶＥＮ１５、ＲＡＶＥＮ１６、ＲＡＶＥＮ２２ＲＡＶＥＮ３０、ＲＡＶＥＮ３５、ＲＡＶＥＮ４０、ＲＡＶＥＮ４１０、ＲＡＶＥＮ４２０、ＲＡＶＥＮ４５０、ＲＡＶＥＮ５００、ＲＡＶＥＮ７８０、ＲＡＶＥＮ８５０、ＲＡＶＥＮ８９０Ｈ、ＲＡＶＥＮ１０００、ＲＡＶＥＮ１０２０、ＲＡＶＥＮ１０４０、ＲＡＶＥＮ１０６０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１０８０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１１７０、ＲＡＶＥＮ１１９０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１２５０、ＲＡＶＥＮ１５００、ＲＡＶＥＮ２０００、ＲＡＶＥＮ２５００Ｕ、ＲＡＶＥＮ３５００、ＲＡＶＥＮ５０００、ＲＡＶＥＮ５２５０、ＲＡＶＥＮ５７５０、ＲＡＶＥＮ７０００

また、チタンブラックは以下のものが挙げられる。

【００６５】

チタンブラックの作製方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気下で加熱し還元させる方法（特開昭４９－５４３２号公報）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法（特開昭５７－２０５３２２号公報）、二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭６０－６５０６９号公報、特開昭６１－２０１６１０号公報）、二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭６１－２０１６１０号公報）、などがあるがこれらに限定されるものではない。

【００６６】

チタンブラックのの市販品の例としては、三菱マテリアル製チタンブラック１０Ｓ、１２Ｓ、１３Ｒ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ等が挙げられる。

他の黒色顔料の例としては、アニリンブラック、酸化鉄系黒色顔料、及び、赤色、緑色、青色の三色の有機顔料を混合して黒色顔料として用いることができる。

また、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

ム等を用いることもできる。

【００６７】

上述の各種の顔料は、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。

なお、これらの顔料の平均粒径は通常１μｍ、好ましくは０．５μｍ以下、更に好ましくは０．２５μｍ以下である。また、色材として使用できる染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が挙げられる。

【００６８】

アゾ系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１１，Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ７，Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３７，Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１８０，Ｃ．Ｉ．アシッドブルー２９，Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２８，Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８３，Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１２，Ｃ．Ｉ．ダイレクトオレンジ２６，Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン２８，Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン５９，Ｃ．Ｉ．リアクティブイエロー２，Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１７，Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１２０，Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック５，Ｃ．Ｉ．ディスパースオレンジ５，Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド５８，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー１６５，Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー４１，Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１８，Ｃ．Ｉ．モルダントレッド７，Ｃ．Ｉ．モルダントイエロー５，Ｃ．Ｉ．モルダントブラック７等が挙げられる。

【００６９】

アントラキノン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．バットブルー４，Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４０，Ｃ．Ｉ．アシッドグリーン２５，Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー１９，Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー４９，Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド６０，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー５６，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー６０等が挙げられる。

この他、フタロシアニン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．パッドブルー５等が、キノンイミン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー３，Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー９等が、キノリン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー３３，Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー３，Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー６４等が、ニトロ系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１，Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ３，Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー４２等が挙げられる。

【００７０】

本発明の色材分散液中の全固形分量に対する色材の割合は、通常１０～９０重量％、好ましくは３０～９０重量％、更に好ましくは５０～９０重量％である。色材の含有割合が少なすぎると、着色力が低くなり、色濃度に対して膜厚が厚くなりすぎて、液晶セル化の際のギャップ制御などに悪影響を及ぼす。また、逆に色材の含有割合が多すぎると、分散安定性が悪化し、再凝集や増粘等の問題が起きる危険性がある。

（Ａ）樹脂と（Ｂ）色剤の重量比（即ち、（Ｂ）／（Ａ））は、通常０．０１～１０、好ましくは、０．１～８、更に好ましくは２～６、更に好ましくは３～６である。

上記重量比が小さすぎると色濃度が低くなり、大きすぎると分散安定性が悪化する。

【００７１】

［１－３］顔料分散助剤

本発明の色材分散液は、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添加しても良い。顔料誘導体としてはアゾ系、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、キノフタロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、アントラキノン系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系顔料等の誘導体が挙げられる。顔料誘導体の置換基としてはスルホン酸基、スルホンアミド基及びその４級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基等が顔料骨格に直接またはアルキル基、アリール基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好まし

くはスルホンアミド基及びその４級塩、スルホン酸基が挙げられ、より好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していても良いし、置換数の異なる化合物の混合物でも良い。顔料誘導体の具体例としてはアゾ顔料のスルホン酸誘導体、フタロシアニン顔料のスルホン酸誘導体、キノフタロン顔料のスルホン酸誘導体、イソインドリン顔料のスルホン酸誘導体、アントラキノン顔料のスルホン酸誘導体、キナクリドン顔料のスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロール顔料のスルホン酸誘導体、ジオキサジン顔料のスルホン酸誘導体等が挙げられる。中でも好ましくはピグメントイエロー１３８のスルホン酸誘導体、ピグメントイエロー１３９のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２５４のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２５５のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２６４のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２７２のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２０９のスルホン酸誘導体、ピグメントオレンジ７１のスルホン酸誘導体、ピグメントバイオレット２３のスルホン酸誘導体であり、より好ましくはピグメントイエロー１３８のスルホン酸誘導体、ピグメントレッド２５４のスルホン酸誘導体である。顔料誘導体の添加量は顔料に対して０．１～３０重量％、好ましくは０．１～２０重量％以下、より好ましくは０．１～１０重量％、さらに好ましくは０．１～５重量％である。添加量が少ないとその効果が発揮されず、逆に添加量が多すぎると分散性、分散安定性がかえって悪くなるためである。

【００７２】

［１－４］溶剤

本発明の色材分散液は、さらに有機溶剤を含有していてもよい。

有機溶剤としては特に制限は無いが、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、ｎ－ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、ｎ－ヘキサン、ジエチルエーテル、イソプレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、ｎ－オクタン、バルソル＃２、アプコ＃１８ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アプコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、Ｓｏｃａｌ　ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｎｏ．１およびＮｏ．２、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ＃１５０、酢酸ブチル（ｎ、ｓｅｃ、ｔ）、ヘキセン、シェル　ＴＳ２８　ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール－ｔ－ブチルエーテル、メチルエチルケトン、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、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピ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モノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピオン酸、３－エトキシプロピオン酸、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール－ｔ－ブチルエーテル、３－メチル－３－メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ

ルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の有機溶剤を具体的に挙げることができる。

【００７３】

溶剤は各成分を溶解または分散させることができるもので、沸点が１００～２６０℃の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは１２０～２４０℃の沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。尚、液体の光重合性モノマーを溶剤として使用してもよい。溶剤の含有量は色材分散液１００重量部中、上限は通常９４重量部以下であり、好ましくは５０重量部以下であり、より好ましくは４０重量部以下であり、さらに好ましくは３０重量部以下である。下限は通常０重量部以上であり、好ましくは5重量部以上であり、より好ましくは１０重量部以上であり、さらに好ましくは１５重量部以上である。

尚、本発明の色材分散液は、樹脂（Ａ）を、溶剤の代わりにあるいは溶剤と併用してビヒクル（分散媒体）として使用することもできる。

【００７４】

［１－５］その他の成分

本発明の色材分散液には、（Ａ）樹脂、（Ｂ）色材、顔料分散助剤、溶剤の他に、通常顔料分散剤として市販されている高分子分散剤や、上記樹脂（Ａ）以外の樹脂を併用することも可能であるが、この高分子分散剤や（Ａ）以外の樹脂の使用量は、液安定性、耐熱性の点からは樹脂（Ａ）１００重量部に対して、５０重量部以下、さらに好ましくは２０重量部以下であることが好ましい。前記高分子分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、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グリコールジエステル系分散剤、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、アクリル系ブロック共重合系分散剤等を挙げることができる。このような分散剤の具体例としては、商品名で、ＥＦＫＡ（エフカーケミカルズビーブイ（ＥＦＫＡ）社製）、Ｄｉｓｐｅｒｂｉｋ（ビックケミー社製）、ディスパロン（楠本化成（株）製）、ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ（アビシア社製）、ＫＰ（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）社製）、アジスパー（味の素社製）等を挙げることができる。これらの分散剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

上記樹脂（Ａ）以外の樹脂としては、分子内にカルボキシル基を有する樹脂が好適であり、例えば、前述のカルボン酸を有する樹脂（ａ）などが挙げられる。樹脂（Ａ）以外の樹脂の使用量は、少ない方が好ましい。

【００７５】

［１－６］色材分散液の製造方法

常法に従って製造される。例えば樹脂（Ａ）、色材（Ｂ）、必要に応じて、顔料分散剤、溶剤等を混合し、分散処理することにより調製される。分散処理は、通常、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用いて行う。分散処理により色材が微粒子化されるためレジストの塗布特性の向上が達成される。

【００７６】

サンドグラインダーで分散させる場合には、０．１から数ミリ径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散させる条件は、通常、温度は０℃から１００℃であり、好ましくは、室温から８０℃の範囲である。分散時間はインキの組成（黒色色材、溶剤、分散剤）及びサンドグラインダーの装置サイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。

【００７７】

［２］着色樹脂組成物

本発明の着色樹脂組成物は、前記色材分散液に、（Ｃ）バインダー樹脂及び（Ｄ）溶剤、必要に応じて（Ｅ）光重合性モノマー、（Ｆ）光重合開始剤等を混合して得られる。

［２－１］（Ｃ）バインダー樹脂

本発明の着色樹脂組成物の構成成分として用いられる（Ｃ）バインダー樹脂は、アルカ

リ可溶性樹脂であることが好ましい。本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、分子内にカルボキシル基を有する樹脂が好適であり、前記の樹脂（Ａ）であることが好ましいが、他の樹脂でも良く、樹脂（Ａ）と他の樹脂を併用しても良い。樹脂（Ａ）以外の樹脂としては、具体的には、前述のカルボキシル基を有する樹脂（ａ）が挙げられる。得られる画素の耐熱性の点から、特には、（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸の共重合体、Ｎ－置換マレイミドと（メタ）アクリル酸の共重合体が好ましい。

【００７８】

着色樹脂組成物中のバインダー樹脂（Ｃ）（この場合の「樹脂」とは、ＧＰＣにおける重量平均分子量が１０００以上のものと定義する）は、その６０重量％以上が、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂が６０重量％未満では、溶解性が不足する場合がある。

さらにアルカリ可溶性樹脂成分の内、樹脂（Ａ）の含有率は高い方が好ましく、通常３０重量％以上、好ましくは５０重量％以上、更に好ましくは８０重量％以上である。３０重量％未満の場合、樹脂（Ａ）中の不飽和結合に由来する光重合性の効果が発揮できず、感度が低下することがある。

着色樹脂組成物中の樹脂の配合率は、着色樹脂組成物中の全固形分中、通常５～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％である。尚、本明細書において、「全固形分」とは、着色樹脂組成物の溶剤を除いた全成分をいう。

【００７９】

［２－２］（Ｄ）有機溶剤

本発明の着色樹脂組成物の構成成分として用いられる（Ｄ）有機溶剤は、前記の色材分散液に使用できる有機溶剤が、通常使用できる。色材分散液中の有機溶剤と同一のものを使用することが好ましいが、異なるものを使用してもよい。

溶剤の含有量は、着色樹脂組成物１００重量部中、上限は通常９０重量部以下であり、好ましくは８５重量部以下である。下限は通常７０重量部以上であり、好ましくは７５重量部以上である。

【００８０】

［２－３］光重合性モノマー（Ｅ）

本発明の着色樹脂組成物においては、さらに（Ｅ）光重合性モノマー（光重合性化合物）を使用するのが感度等の点で好ましい。本発明に用いられる光重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和基を少なくとも１個有する化合物を挙げることができる。なお、本発明における「モノマー」とは、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義の「モノマー（単量体）」以外に「二量体」、「三量体」、「オリゴマー」をも包含する概念を意味する。

【００８１】

分子内にエチレン性不飽和基を有する化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を１個有するカルボン酸と多（単）価アルコールのモノエステル等が挙げられる。

本発明の着色樹脂組成物においては、１分子中にエチレン性不飽和基を二個以上有する多官能エチレン性モノマーを使用することが望ましい。かかる多官能エチレン性モノマーの例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【００８２】

前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリス

リトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【００８３】

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

多価カルボン酸または不飽和カルボン酸と、多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

【００８４】

その他、本発明に用いられる多官能エチレン性モノマーの例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン（メタ）アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。

【００８５】

［２－４］（Ｆ）光重合開始剤

本発明の着色樹脂組成物に用いられる（Ｆ）光重合開始剤は、活性光線によりエチレン性不飽和基を重合させる化合物であれば特に限定されないが、本発明の着色樹脂組成物が、重合可能な基を有する化合物としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収するか光増感されて、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光重合開始剤を使用するのが好ましい。

【００８６】

本発明の着色樹脂組成物に用いることができる（Ｆ）重合開始剤の具体的な例を以下に列挙する。

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－メトキシナフチル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、2－（4－エトキシナフチル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、2－（4－エトキシカルボニルナフチル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体；

2－トリクロロメチル－5－（2′－ベンゾフリル）－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5－〔β－（2′－ベンゾフリル）ビニル〕－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5－〔β－（2′－（6″－ベンゾフリル）ビニル）〕－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5一フリル－1，3，4－オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体；

2－（2′－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、2－（2′－クロロフェニル）－4，5－ビス（3′－メトキシフェニル）イミダゾール2量体、2－（2′－フルオロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、2－（2′－メトキシフエニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、（4′－メトキシフエニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾール誘導体；

【００８７】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエー

テル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；
2－メチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、2－t－ブチルアントラキノン、1－クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体；
ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2－メチルベンゾフェノン、3－メチルベンゾフェノン、4－メチルベンゾフェノン、2－クロロベンゾフェノン、4－ブロモベンゾフェノン、2－カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；
2，2－ジメトキシ－2－フェニルアセトフェノン、2，2－ジエトキシアセトフェノン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α－ヒドロキシ－2－メチルフェニルプロパノン、1－ヒドロキシ－1－メチルエチル－（p－イソプロピルフェニル）ケトン、1－ヒドロキシ－1－（p－ドデシルフェニル）ケトン、2－メチル－（4′－（メチルチオ）フェニル）－2－モルホリノ－1－プロパノン、1，1，1－トリクロロメチル－（p－ブチルフェニル）ケトン等のアセトフェノン誘導体；

【００８８】

チオキサントン、2－エチルチオキサントン、2－イソプロピルチオキサントン、2－クロロチオキサントン、2，4－ジメチルチオキサントン、2、4－ジエチルチオキサントン、2，4－ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；
p－ジメチルアミノ安息香酸エチル、P－ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体；9-フェニルアクリジン、9-（p-メトキシフェニル）アクリジン等のアクリジン誘導体；9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；
ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体；
ジ－シクロペンタジエニル－Ti－ジ－クロライド、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－フェニル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，4，5，6－ペンタフルオロフェニル－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，5，6－テトラフルオロフェニル－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，4，6－トリフルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，6－ジープルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，4－ジ－フルオロフエニ－1－イル、ジ－メチルシクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，4，5，6－ペンタフルオロフェニ－1－イル、ジ－メチルシクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，6－ジ－フルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，6－ジ－フルオロ－3－（ピル－1－イル）－フェニ－1－イル等のチタノセン誘導体；

【００８９】

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、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)ブタン-1-オン、4-ジメチルアミノエチルベンゾエ-ト、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエ-ト、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-エチルヘキシル-1,4-ジメチルアミノベンゾエート、2,5-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコン等のα-アミノアルキルフェノン系化合物；
1,2-オクタンジオン,1-[4-（フェニルチオ）フェニル]-,2-（Ｏ-ベンゾイルオキシム）、エタノン,1-[9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9Ｈ-カルバゾール-3-イル]-,1-（Ｏ-アセチルオキシム）、等のオキシムエステル系化合物。

【００９０】

この他、本発明で用いることができる光重合開始剤は、ファインケミカル、１９９１年３月１日号、Ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．４，Ｐ．１６～Ｐ２６や、特開昭５９－１５２３９６号公報、特開昭６１－１５１１９７号公報、特公昭４５－３７３７７号公報、特開昭５８－４０３０２号公報、特開平１０－３９５０３号公報、特開２０００－８００６８号公報に記載にされている開始剤等が挙げられる。

【００９１】

光重合開始剤の配合率は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分に対して、通常０．１重

量％以上、好ましくは０．５重量％以上、さらに好ましくは０．７重量％以上であり、また通常３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下である。配合率が著しく低いと感度低下を起こすことがあり、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、現像不良を誘起させやすい。

本発明における着色樹脂組成物は、樹脂成分１００重量部に対して、光重合性モノマー１０～２００重量部の範囲にするのが現像性、感度の観点から好ましい。また着色樹脂組成物とする場合において、色材は全固形分に対して、好ましくは１５～７０重量％の範囲で含有させる。

【００９２】

［２－５］その他の成分

本発明の着色樹脂組成物中には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像形成露光光源の波長に応じた増感色素を配合させることができる。

これら増感色素の例としては、特開平４－２２１９５８号公報及び同４－２１９７５６号公報に記載のキサンテン色素、特開平３－２３９７０３号公報及び同５－２８９３３５号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、特開平３－２３９７０３号公報及び同５－２８９３３５号公報に記載の３－ケトクマリン化合物、特開平６－１９２４０号公報に記載のピロメテン色素、その他特開昭４７－２５２８号公報、同５４－１５５２９２号公報、特公昭４５－３７３７７号公報、特開昭４８－８４１８３号公報、同５２－１１２６８１号公報、同５８－１５５０３号公報、同６０－８８００５号公報、同５９－５６４０３号公報、特開平２－６９号公報、特開昭５７－１６８０８８号公報、特開平５－１０７７６１号公報、特開平５－２１０２４０号公報、及び特開平４－２８８８１８号公報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。

【００９３】

本発明において使用することができる好ましい増感色素は、アミノ基を含有する化合物であり、さらに好ましいのは、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。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’－ジアルキルアミノベンゾフェノンである。増感色素もまた１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

【００９４】

増感色素の配合率は本発明の着色樹脂組成物の全固形分に対して、通常０．０５重量％以上、好ましくは０．２重量％以上、さらに好ましくは０．５重量％以上であり、また、通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下である。配合量が多すぎるとパターン精度が落ちることがあり、一方少なすぎるとパターンそのものが形成しにくくなる。

【００９５】

本発明の着色樹脂組成物中には、更に必要に応じて、感応感度を高める目的で、加速剤

を配合させることができる。
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；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または脂肪族多官能メルカプト化合物等が用いられる。光重合開始剤及び加速剤は、それぞれ複数の種類を組み合わせてもよい。

【００９６】

加速剤の配合率は本発明の着色樹脂組成物の全固形分に対して、通常０．０５重量％以上、好ましくは０．２重量％以上、さらに好ましくは０．５重量％以上であり、また、通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下である。配合量が多すぎるとパターン精度が落ちることがあり、一方少なすぎるとパターンそのものが形成しにくくなる。

【００９７】

また、本発明の着色樹脂組成物中には、更に密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜添加することができる。
また、基板との密着性を改善するため、シランカップリング剤を添加することも可能である。シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系、リン酸エステル系添加剤、メラミン系添加剤等種々の物が使用できるが、特にエポキシ系のシランカップリング剤が好ましい。

【００９８】

［２－６］感光性着色樹脂組成物の製造方法
本発明の着色樹脂組成物は、上記色材分散液に、（Ｃ）樹脂及び（Ｄ）溶剤、必要に応じて（Ｅ）光重合性モノマー、（Ｆ）光重合開始剤を混合して製造することができる。光重合性モノマー、光重合開始剤、有機溶剤、樹脂はあらかじめ混合し、均一な樹脂組成物溶液として製造し、これと前記の色材分散液を混合し、着色樹脂組成物とする方法が好ましく用いられる。
製造工程においては微細なゴミが感光液に混じることが多いため、得られた着色組成物はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。
続いて、本発明の着色樹脂組成物を用いた画素、樹脂ブラックマトリクス、及びこれを有するカラーフィルターの製造方法について説明する。

【００９９】

［３］カラーフィルター
まず、透明基板上に、本発明の着色組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により塗布して乾燥した後、該試料の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化により形成される。色材として赤緑青色色材を用いれば画素が形成でき、黒色色材を用いれば樹脂ブラックマトリクスが形成できる。この工程を繰り返すことによりカラーフィルターを形成する。

【０１００】

ここで用いる透明基板は、カラーフィルター用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、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プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。

【０１０１】

このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、あらかじめ、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ポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うこともできる。

乾燥にはホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができ、好ましい乾燥条件は４０～１５０℃、乾燥時間は１０秒～６０分の範囲である。

【０１０２】

また、露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。

特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【０１０３】

現像処理は、未露光部のレジスト（着色樹脂組成物）膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けないが、例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等の有機溶剤では環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などをもつため好ましくなく、アルカリ現像液を使用するのが好ましい方法である。このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機のアルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド等の有機のアルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。

【０１０４】

アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、湿潤剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。

例えば、現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【０１０５】

現像処理方法については特に制限は無いが、通常、１０～５０℃、好ましくは１５～４５℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

形成された樹脂ブラックマトリクスおよび画素は画像形成後に膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等の向上をはかるため、熱硬化処理を行う事が好ましい。

この熱硬化処理は１５０℃以上３００℃未満で行う事が好ましい。１５０℃以下では熱硬化が不十分な為、膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等に問題が生じやすい。３００℃以上では過度の体積収縮が起こり、基板に対する密着性や精度に問題が生じやすい。

【０１０６】

［４］液晶表示装置］

本発明の液晶表示装置は、通常、上記カラーフィルター上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサーを散布した後、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。

【実施例】

【０１０７】

以下実施例及び試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

［１］合成例

［１－１］合成例１（樹脂Ｐ１）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート７．４３部、メ

タクリロイロキシエチルコハク酸４．１９部、Ｎ－フェニルマレイミド８．８５部、メタクリル酸９．５２部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部を加え、ｐ－メトキシフェノール０．０５部、トリフェニルホスフィン０．３部を添加、溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１１．２部を滴下し、８５℃、１２時間反応させ、テトラエチルアンモニウムクロライド０．０９部を添加後、更に８５℃、２０時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂（Ｐ１）溶液を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ１のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で２００００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は９８mgKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から４８％であった。

【０１０８】

［１－２］合成例２（樹脂Ｐ２）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート６．７９部、メタクリロイロキシエチルコハク酸４．９７部、Ｎ－フェニルマレイミド５．６７部、スチレン３．３８部、メタクリル酸９．１９部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部を加え、ｐ－メトキシフェノール０．０５部、テトラエチルアンモニウムクロライド０．０９部を添加、溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１０．３部を滴下し、８５℃、３２時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂（Ｐ２）溶液を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ２のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で２９０００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は９９mgKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から４４％であった。

【０１０９】

［１－３］合成例３（樹脂Ｐ３）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート７．４３部、メタクリロイロキシエチルコハク酸４．１９部、スチレン５．３２部、メタクリル酸９．５２部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部を加え、ｐ－メトキシフェノール０．０５部、トリフェニルホスフィン０．３部を添加、溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１１．２部を滴下し、８５℃、１２時間反応させ、テトラエチルアンモニウムクロライド０．０９部を添加後、更に８５℃、２０時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂（Ｐ３）溶液を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ３のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で２００００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は１０３gKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から４８％であった。

【０１１０】

［１－４］合成例４（樹脂Ｐ４）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート６．７９部、Ｎ－フェニルマレイミド５．６７部、スチレン３．３８部、メタクリル酸１０．５部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部を加え、ｐ－メトキシフ

ェノール０．０５部、テトラエチルアンモニウムクロライド０．０９部を添加、溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１０．３部を滴下し、８５℃、３２時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂（Ｐ４）溶液を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ４のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で２９０００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は１００mgKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から４６％であった。

【０１１１】

［１－５］合成例５（樹脂Ｐ５）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート６．７９部、メタクリロイロキシエチルコハク酸４．９７部、Ｎ－フェニルマレイミド５．６７部、スチレン３．３８部、メタクリル酸９．１９部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液（樹脂（Ｐ５）溶液）を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ５のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で２９０００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は９９mgKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、０％である。

【０１１２】

［１－６］合成例６（樹脂Ｐ６）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、Ｖ－５９（和光純薬（株）製　アゾ系重合開始剤）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下に、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート９．５部、メチルメタクリレート６．５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート３．５部、メタクリル酸１０．７部を２時間かけて滴下、さらに４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。さらにこの重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部を加え、ｐ－メトキシフェノール０．０５部、トリフェニルホスフィン０．３部を添加、溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１７．５部を滴下し、８５℃、２４時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂（Ｐ６）溶液を得た。このようにして得られた樹脂Ｐ６のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で１８０００、またＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は５０mgKOH/gであった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から６６％であった。

【０１１３】

［１－７］合成例７（分散剤Ａ）

分子量約５０００を有するポリエチレンイミン５０重量部、およびポリカプロラクトン（５量体）４０重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３００重量部と混合し、１５０℃３時間、窒素雰囲気下にて攪拌した。こうして合成した分散剤ＡのＧＰＣで測定した重量平均分子量Ｍｗは約９０００であった。

【０１１４】

［１－８］合成例８（分散剤Ｂ）

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離機を備えた反応フラスコ内に、キシレン３０．０部、１２－ヒドロキシステアリン酸３００．０部及びテトラブチルチタネート０．１部を仕込み、窒素気流下で１６０℃まで４時間かけて昇温した。さらに１６０℃で４時間加熱し、キシレンを１６０℃で溜去した。次いで室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を流出物中のキシレンと分離し，このキシレンを反応溶液に返流し、ポリエステル反応液を得た。この反応液中に含まれるポリエステルは数平均分子量が２５５０で酸価が２２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１１５】

温度計、攪拌機、窒素導入口および還流管及び水分離機を備えた反応フラスコ内にキシ

レン４８０．３部とポリアリルアミン１０％水溶液（日東紡績製　「ＰＡＡ－１ＬＶ」数平均分子量約３，０００）７０部からなる混合物を１６０℃で攪拌し、分離装置を利用して水を溜去すると共に、キシレンを反応溶液に返流しながら、これに先のポリエステル反応液３１３．２部を１６０℃まで昇温したものを加え、２時間１６０℃で反応を行って、ポリアリルアミン誘導体反応混合物を得た。それに含まれるポリアリルアミン誘導体のアミン価は８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。このポリアリルアミン誘導体を分散剤Ｂとした。

【０１１６】

［２］実施例及び比較例

［２－１］色材分散液の調製

［２－１－１］実施例１～３及び比較例１～３

色材としてＣ．Ｉ．ピグメントグリーン３６を７．２０重量部、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５０を３．０９重量部、溶剤と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６０．００重量部、合成例７で合成した分散剤Ａを固形分換算で合計１．２９重量部、表－１に記載の樹脂を２．９４重量部、径０．５ｍｍのジルコニアビーズ２２５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材分散液を調製した。

【０１１７】

［２－１－２］実施例４

色材としてＣ．Ｉ．ピグメントグリーン３６を７．２０重量部、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５０を３．０９重量部、溶剤と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６０．００重量部、合成例８で合成した分散剤Ｂを固形分換算で合計１．２９重量部、表－１に記載の樹脂を３．４３重量部、径０．５ｍｍのジルコニアビーズ２２５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材分散液を調製した。

【０１１８】

［２－２］着色樹脂組成物の調製

前記の色材分散液に他の成分を混合して、実施例１～４、比較例１～３については表－１に表す着色樹脂組成物を調製した。

【０１１９】

【表１】

表－１（実施例１～４、比較例１～３）

成分の種類	成分の詳細	配合量（重量部）
色材	上記色材分散液	５８．３５
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	３４．９９
分散剤	表－２に記載	
バインダ樹脂	バインダ樹脂X*	３．５１
モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	３．１６
光重合開始剤系成分１	２－メルカプトベンゾチアゾール	０．６９
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	０．６９
光重合開始剤系成分３	ミヒラーズケトン	０．６９

[注](1) バインダ樹脂Ｘ：ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝７／３共重合物に３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートを付加させた化合物、Mw=25,000、酸化100mg-KOH/g。

【０１２０】

［２－３］カラーフィルタの製造

クロムが蒸着されたガラス基板に、着色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分間プリベークを行った。塗布に際しては乾燥後、色座標y=0.595となるように回転数を調整した。

次に、高圧水銀灯によりマスクパターンを通してサンプルを６０ｍｊ／ｃｍ^{2}で露光した後、０．０４重量％水酸化カリウム水溶液を使用し、現像液温度２３℃で現像した。現像後、十分な水でリンスした後、クリーンエアで乾燥した。その後、２３０℃のオーブンにて３０分間ポストベークを行った。乾燥後膜厚は１．８μｍ程度であった。

【０１２１】

［３］評価

［３－１］分散安定性の評価

顔料分散液を製造直後、及び、２３℃の恒温槽に７日間静置した後の粘度（20rpm）を東機産業社製E型粘度計「RE-80L」を用いて測定した。各実施例及び比較例の顔料分散液についての粘度と７日間での粘度変化率を比較し、１．７％未満であったものを分散安定性○、１．７％以上５％未満であったものを分散安定性△、５％以上であったものを分散安定性×とした。その結果を表－２に示す。

【０１２２】

【表２】

表－2

		(A)				分散剤	分散安定性	再溶解	表面平滑性 (Ra)	地汚れ
		樹脂	(a) mol%	(b)/(a)中のカルボキシル基 Mol%	一般式(1) mol%					
実施例	1	P1	31.2	48.0	8.2	A	○	○	○	○
	2	P2	44.7	44.0	9.3	A	○	○	○	○
	3	P3	31.2	48.0	8.2	A	○	○	○	△
	4	P2	44.7	44.0	9.3	B	○	○	○	○
比較例	1	P4	44.7	46	0	A	×	—	—	—
	2	P5	44.7	0	9.3	A	△	—	—	—
	3	P6	20	66	0	A	△	—	—	—

［３－２］再溶解性の評価（体積平均粒子径ｍｖの測定）

ダイコート法における異物欠陥発生の有無を評価する代替法として以下の再溶解性の評価を行った。

【０１２３】

各実施例及び比較例の着色樹脂組成物をそれぞれ、５０mm角のガラス基盤に乾燥膜厚２．５μｍでスピンコート法により塗布し、６０分風乾した。その後、該着色組成物を形成する溶剤６．２５ｇに３分間浸漬し、再分散させ、浸漬開始から１０分後に日機装製マイクロトラックUPAにて、粒径分布を測定し、体積平均粒子径ｍｖを算出した。体積平均粒子径ｍｖが２００ｎｍ未満のものを○、２００ｎｍ以上のものを×とした。結果を表－１に示す。

【０１２４】

尚、ダイコート法による異物欠陥発生率が０％となるのは、再溶解性における体積平均粒子径ｍｖが２００nm以下に相当した。

表－１より、体積平均粒子径ｍｖは、実施例の着色樹脂組成物では２００ｎｍ未満であった。比較例１～３は分散性が悪く評価不可能であった。以上の結果より、本願発明はダイコートによる異物欠陥を抑制することが確認された。

【０１２５】
［３－３］画素の表面平滑性の評価
前記で得られたカラーフィルタの各画素についてセイコー電子工業製原子間力顕微鏡ＳＰＡ３００を用いて、１２．５μｍ角の算術平均粗さ（Ｒａ）を測定した。結果を表－２に示す。尚、比較例１～３は分散性が悪く評価不可能であった。
［３－４］地汚れ評価
前記で得られたサンプルの非画線部（カラーフィルタ上）を、１００重量％エタノールを浸した無塵布（東レ社製トレシーＭＫクリーンクロス）で１０往復拭き取る操作を行った。前記無塵布は、１ｃｍ×１ｃｍの樹脂製の角材の先端に固定し、スポイトを用いて０．１ｃｃのエタノールを含浸させて用いた。無塵布への顔料付着を目視観察し、現像後の非画像部での着色組成物の残存の有無を下記基準で評価した。その結果を表－２に示した。
【０１２６】
○：無塵布への顔料付着は全く認められなかった。
△：無塵布への顔料付着がごくわずかに認められた。
×： 無塵布への顔料付着が明らかに認められた。
表－２より、実施例の着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタでは目視による残渣が認められなかったかごくわずかに認められたのに対し、比較例１は分散性が悪く評価不可能であり、比較例２，３の着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタでは目視による残渣が明らかに認められた。
【０１２７】
以上、表－２より、本発明の色材分散液は比較例に示した従来の組成物より分散安定性が良好（粘度変化がない）であり、本発明の着色樹脂組成物は異物欠陥抑制効果、硬化性、地汚れ防止効果にも優れていることが確認された。
よって、本発明の着色樹脂組成物、感光性着色樹脂組成物を用いて画素を形成することにより、安定して高品質のカラーフィルターを製造することができる。
【産業上の利用可能性】
【０１２８】
本発明の色材分散液は、顔料やカーボンブラックなどの色材を高い濃度で含有する場合でも液安定性が高く、また、これを用いて製造された本発明の着色樹脂組成物は現像性、地汚れ、熱安定性、及び液安定性に優れた結果を与え、更に形成された画素の透過性が高くなる。また、本発明のカラーフィルターは現像性、地汚れ等の問題がなく、画素の透過性も高いため、高品質である。また、本発明の液晶表示装置は前記の高品質なカラーフィルターが用いられるため、高品質である。従って、本発明は特に色材分散液、着色樹脂組成物、カラーフィルター及び液晶表示装置の各分野においてその産業上の利用可能性は極めて高い。

フロントページの続き

(72)発明者　大畑　達寛
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社内

Ｆターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA48 BB02 BB42
2H091 FA02Y FB02 FB12 LA04 LA09 LA12 LA15
4J002 BG071 BH011 FD096
4J127 AA03 AA04 BA041 BA061 BB041 BB042 BB081 BB082 BC022 BC031
BC032 BD021 BD022 BD061 BD062 BE05X BE051 BE11X BE111 BE112
BE29Y BE291 BE292 BE33X BE33Y BE331 BE34X BE341 BE342 BE46X
BE461 BF33X BF331 BF332 BG04Y BG041 BG042 BG05X BG051 BG052
BG10Y BG101 BG102 BG16X BG161 BG162 BG17X BG17Y BG171 BG172
BG31X BG311 CB371 CC111 CC161 DA18 DA24 DA26 DA46 EA12
FA30