

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-242522

(P2012-242522A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
GO2B	5/20	(2006.01)	GO2B	5/20	101	2H048	
GO3F	7/004	(2006.01)	GO3F	7/004	505	2H090	
GO3F	7/40	(2006.01)	GO3F	7/004	501	2H096	
GO2F	1/1335	(2006.01)	GO3F	7/40	501	2H125	
GO2F	1/1337	(2006.01)	GO2F	1/1335	505	2H191	
			審査請求 未請求 請求項の数 16 O L			(全 74 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2011-110870 (P2011-110870)
 (22) 出願日 平成23年5月17日 (2011.5.17)

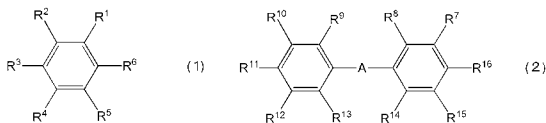
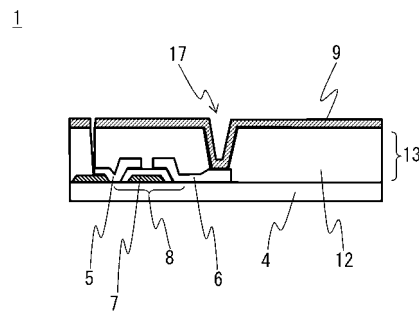
(71) 出願人 000004178
 JSR株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100120569
 弁理士 大阿久 敦子
 (72) 発明者 一戸 大吾
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
 株式会社内
 (72) 発明者 米田 英司
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
 株式会社内
 Fターム(参考) 2H048 BA45 BA48 BB01 BB02 BB12
 BB43 BB44
 2H090 HA11 HB07Y HB08Y HD15 KA05
 KA07 KA08 MA01 MA02 MB12
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アレイ基板、液晶表示素子およびアレイ基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低温硬化されて色特性に優れたカラーフィルタ層を有するアレイ基板を提供し、これを用いてカラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子を提供する。

【解決手段】ジケトピロロピロール系顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系顔料、トリアリールメタン系染料およびアゾ系染料からなる群より選ばれた少なくとも1種の着色剤と、アルカリ可溶性樹脂と、式(1)または式(2)の化合物とを含有する着色組成物を用い、スイッチング能動素子8の形成された基板4上にカラーフィルタ層13を低温で形成しアレイ基板1を構成する。アレイ基板1から液晶表示素子を構成する。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スイッチング能動素子とカラーフィルタ層とを有する液晶表示素子用のアレイ基板であって、

前記カラーフィルタ層は、

ジケトピロロピロール系顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系顔料、トリアリールメタン系染料およびアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の着色剤と、

不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種から形成される構成単位およびエポキシ基含有不飽和化合物から形成される構成単位を含む共重合体と

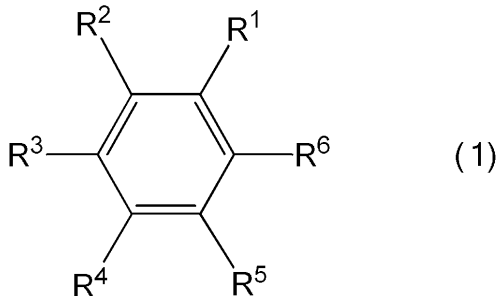
を含有する着色組成物から形成される着色パターンを有することを特徴とするアレイ基板。

10

【請求項 2】

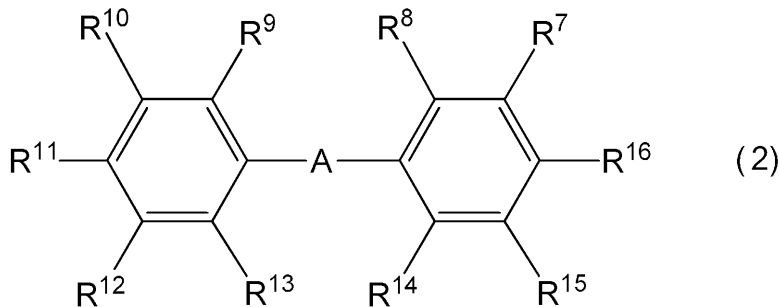
前記着色組成物は、下記式 (1) で表される化合物、下記式 (2) で表される化合物、3 級アミン化合物、アミン塩、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のアレイ基板。

【化 1】



20

【化 2】



30

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。

40

式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも 1 つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基で置換されていてもよい。A は、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。)

【請求項 3】

前記着色パターンは、200 以下の硬化温度で形成されたものであることを特徴とす

50

る請求項 1 または 2 に記載のアレイ基板。

【請求項 4】

前記カラーフィルタ層は、前記着色パターンの上に絶縁膜を有し、
前記絶縁膜は、

[I] エポキシ基を有する化合物、

[I I] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、

[I I I] 感放射線性重合開始剤、並びに

[I V] 上記式 (1) で表される化合物および上記式 (2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。 10

【請求項 5】

前記感放射線性樹脂組成物に含有される [I] エポキシ基を有する化合物は、重合体であることを特徴とする請求項 4 に記載のアレイ基板。

【請求項 6】

前記感放射線性樹脂組成物に含有される [I] エポキシ基を有する化合物は、カルボキシル基をさらに有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のアレイ基板。

【請求項 7】

前記絶縁膜は、200 以下の硬化温度で形成されたものであることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。 20

【請求項 8】

前記着色パターンは、前記絶縁膜の硬化温度より低い硬化温度で形成されたものであることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

【請求項 9】

前記カラーフィルタ層の上に透明電極を有し、前記透明電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤および光配向性基を有さないポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれかを用いて得られた配向膜を有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

【請求項 10】

前記配向膜は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて得られた配向膜であることを特徴とする請求項 9 に記載のアレイ基板。 30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板を有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 12】

スイッチング能動素子とカラーフィルタ層とを有する液晶表示素子用のアレイ基板の製造方法であって、

[1] ジケトピロロピロール系顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系顔料、トリアリールメタン系染料およびアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の着色剤と、
不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種から形成される構成単位およびエポキシ基含有不飽和化合物から形成される構成単位を含む共重合体と

を含有する着色組成物の塗膜を、前記スイッチング能動素子を有する基板上に形成する工程、

[2] 前記着色組成物の塗膜に着色パターンを形成する工程、並びに

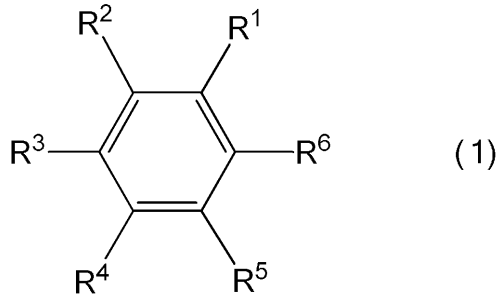
[3] 前記着色パターンが形成された塗膜を 200 以下で硬化する工程
を有することを特徴とするアレイ基板の製造方法。 40

【請求項 13】

前記着色組成物は、下記式 (1) で表される化合物、下記式 (2) で表される化合物、3 級アミン化合物、アミン塩、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物、チオール化 50

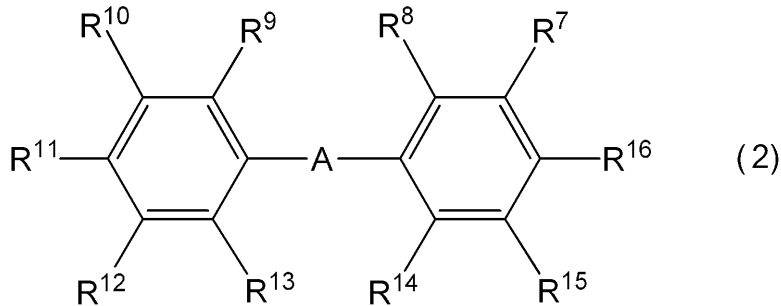
合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求項12に記載のアレイ基板の製造方法。

【化3】



10

【化4】



20

(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1~6のアルキル基で置換されていてもよい。

式(2)中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。Aは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数2~6のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。)

30

【請求項14】

工程[3]の後に、

[4][I]エポキシ基を有する化合物、

[II]エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、

[III]感放射線性重合開始剤、および

[IV]上記式(1)で表される化合物および上記下記式(2)で表される化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物

40

を含有する感放射線性樹脂組成物の塗膜を前記基板上的前記硬化された着色パターンの上に形成する工程、

[5]前記感放射線性樹脂組成物の塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

[6]前記放射線が照射された塗膜を現像する工程、並びに

[7]前記現像された塗膜を200以下で硬化して絶縁膜を形成する工程

を有することを特徴とする請求項12または13に記載のアレイ基板の製造方法。

【請求項15】

工程[3]の硬化温度が、工程[7]の硬化温度より低い温度であることを特徴とする請求項14に記載のアレイ基板の製造方法。

【請求項16】

50

配向膜を200以下で形成する工程をさらに有することを特徴とする請求項12～15のいずれか1項に記載のアレイ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アレイ基板、液晶表示素子およびアレイ基板の製造方法に関し、特に、同一基板上にスイッチング素子とカラーフィルタ層を有する液晶表示素子用のアレイ基板、このアレイ基板を用いた液晶表示素子、およびこのアレイ基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、例えば、ガラス基板など、一对の基板に液晶を挟持して構成された液晶パネルからなり、薄型、軽量などの優れた特徴を有する。液晶表示素子は、バックライトや外光など、光源から放射された光に対して微細なシャッターとして機能する。そして、液晶表示素子は、光を部分的に透過し、または遮光をして表示を行う。

【0003】

液晶表示素子は、開発当初、キャラクタ表示等が中心の電卓や時計の表示素子として利用された。そして、大画面でのドットマトリクス表示が可能となることにより、ノートパソコンの表示素子などへと用途を拡大させた。

その後、液晶表示素子は、高精細化、カラー化および視野角拡大などの課題が克服され、PC（パーソナルコンピュータ）のモニター用にさらに用途を拡大した。最近では、より広い視野角や液晶の高速応答化や表示品位の向上などが実現され、大型の薄型テレビ用表示素子として利用されるに至っている。

【0004】

こうした液晶表示素子の発展を可能とした技術の1つが、上述したように、カラー表示を可能としたカラー化技術である。

液晶表示素子は、通常、それ自身で発色することはできず、カラー表示を行うことは困難である。そこで、カラーフィルタを内部に設ける技術が開発され、これを用いることでカラー表示を実現することが可能となった。

【0005】

尚、カラーフィルタによるカラー化技術は、白色発光層を用いた有機EL（Electro Luminescence）素子や、電子ペーパーなどのカラー表示にも利用することができる。さらに、CCD（Charge Coupled Device）イメージセンサ、CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）イメージセンサなどの固体撮像素子のカラー撮影も可能となる。

【0006】

図6は、従来のカラー液晶表示素子の構造を模式的に示す断面図である。

図6に示す従来の液晶表示素子100は、薄膜トランジスタ（TFT：Thin Film Transistor）型のTN（Twisted Nematic）モード液晶表示素子である。液晶表示素子100は、駆動用のアレイ基板101とカラーフィルタ基板102とを有し、それらがTN液晶からなる液晶層103を介して対向する構造を有する。

アレイ基板101を構成する透明な基板104上には、液晶層103と接する側に、ソース電極105と、ドレイン電極106と、ゲート電極107と、スイッチング能動素子108と、画素電極を構成する透明電極109とが形成されている。

【0007】

カラーフィルタ基板102を構成する透明な基板111上には、液晶層103に接する側に、赤色、緑色および青色の微小な着色パターン112と、ブラックマトリクス113とが配置されている。赤色、緑色および青色の着色パターン112は、格子状などの規則的な形状をとって配列される。着色パターン112とブラックマトリクス113の上には透明な共通電極114が設けられている。

10

20

30

40

50

【0008】

基板104と基板111の液晶層103と接する面には、それぞれ、配向膜115が設けられている。配向膜115をラビング処理などの配向処理をすることにより、両基板104、111の間に挟持された液晶層103の均一なツイスト配向を実現することができる。

基板104と基板111において、液晶103に接する側と反対の側には、それぞれ偏光板116が配置されている。基板104と基板111の間隔は、通常、 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であり、これらは、周辺部に設けられたシール材（図示されない）によって互いに固定されている。

図6において、符号117は、液晶表示素子100の光源となるバックライトユニット（図示されない）から液晶層103に向けて照射されたバックライト光を示している。

10

【0009】

こうした従来の液晶表示素子100を構成するカラーフィルタ基板102の製造方法としては、以下のものが知られている。例えば、透明基板上または所望のパターンのブラックマトリクスが形成された透明基板上に、適当な照射線に感応する着色組成物を塗布する。着色組成物としては、着色剤に赤や緑や青の顔料を含む、顔料分散型の着色感放射線性組成物を用いることができる。次いで、塗膜を乾燥した後、マスクを介して乾燥塗膜に放射線を照射（以下、「露光」と称す。）し、現像処理を施す。そして、230程度の硬化を行い、これらによって、定着された着色パターンを得ることができる（例えば、特許文献1または特許文献2を参照。）。

20

【0010】

近年、液晶表示素子は、用途の拡大などに対応して、さらなる表示品位の向上が求められるようになってきている。液晶表示素子の表示品位の向上には、液晶表示素子の高輝度化や高精細化や高画質化などが必要となる。

こうした液晶表示素子の表示品位を向上させる方法の1つとして、カラーフィルタの改善が有効となる。

例えば、表示素子の高コントラスト化や固体撮像素子の高精細化を実現するには、カラーフィルタの着色パターンの形成に用いられる着色剤として染料を用いることが有効とされている（特許文献3～特許文献5参照）。そのため、カラーフィルタの性能を改善すべく、着色パターンの着色剤として染料を使用する技術が着目されている。染料を含む従来の着色組成物においては、多官能アクリレート、アルコキシメチルメラミン樹脂等と重合開始剤とを組み合わせた硬化方法が主に採用されている。

30

【0011】

しかし、染料を含む着色組成物を用いて形成された着色パターンには、顔料を含む着色組成物を用いた着色パターンに比べて、信頼性能、特に、耐熱性が劣るという問題があることも知られている。そのため、製造工程において、上述した高い温度での硬化が必要となる場合、着色パターンの形成に染料を含む従来の着色組成物を使用することは難しい。従来の液晶表示素子のカラーフィルタの着色剤に染料をそのまま適用させることは困難である。

【0012】

40

また、液晶表示素子の表示品位の向上に対し、液晶表示素子構造の改善も有効である。例えば、従来の液晶表示素子については、低開口率とその改善による高輝度化が課題とされている。

すなわち、上述した従来のTF型液晶表示素子100においては、アレイ基板101とカラーフィルタ基板102とを重ね合わせる工程において、位置ずれを生じさせる懸念があることが知られている。そのため、この位置ずれを未然に防ぐため、パターン設計の段階において、カラーフィルタ基板102上に形成されているブラックマトリクス113のパターン幅を広くする方法が行われている。こうすることで、基板重ね合わせ時の位置ずれ不良を回避することができる。しかしながら、ブラックマトリクス113のパターン幅を広くすることによって、逆に画素の開口率は低下する。そして、液晶表示素子の

50

表示は暗いものとなる。

【0013】

そこで、こうした液晶表示素子の低開口率を改善するため、近年、アレイ基板上にブラックマトリクスおよびカラーフィルタを形成し、重ね合わせ時にアライメントを不要としたカラーフィルタオンアレイ構造の開発が行われている（例えば、特許文献6または特許文献7を参照。）。このカラーフィルタオンアレイ構造は、カラーフィルタが形成されたアレイ基板と全面に電極が形成された対向基板とのアライメントを不要とし、基板を重ね合わせる際の位置ずれ不良を無くすることができる。そして、アライメント作業が不要になることにより、製造工程を簡略化することができる。また、液晶を挟持する上下基板を重ね合わせる際の位置ずれの問題が生じないため、位置ずれを考慮したパターン設計は不要となり、ブラックマトリクスのパターン幅を狭くして高開口率を実現することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平2-144502号公報

【特許文献2】特開平3-53201号公報

【特許文献3】特開2005-99584号公報

【特許文献4】特開2007-219466号公報

【特許文献5】特開2007-316179号公報

【特許文献6】特開2002-357828号公報

【特許文献7】特開2008-146004号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

以上から、液晶表示素子の構造を改善するとともに、カラーフィルタの改善ができれば液晶表示素子の表示品位は大幅に改善できることがわかる。より具体的には、カラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子において、染料を含む着色組成物を用いた着色パターンからなるカラーフィルタ層を用いることができれば、液晶表示素子の表示品位を大幅に改善できることがわかる。

30

【0016】

カラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子のカラーフィルタ層は、従来の液晶表示素子を構成するカラーフィルタ基板の製造方法とほぼ同様に製造される。従来のカラーフィルタ基板と同様、初めに、スイッチング素子等の形成されたアレイ基板上に、適当な照射線に感応する着色組成物を塗布する。着色組成物としては、赤や緑や青の着色剤を含む着色感放射線性組成物を用いることができる。次いで、塗膜を乾燥した後、マスクを介して乾燥塗膜に放射線を照射（以下、「露光」と称す。）し、現像処理を施す。そして、230程度の硬化を行い、これらによって、定着された着色パターン形成し、カラーフィルタ層を得ている。

【0017】

40

こうして形成されるカラーフィルタオンアレイ構造のカラーフィルタ層であるが、上述のように、染料を含む従来の着色組成物では耐熱性に問題があり、そのまま着色パターンの形成に利用することはできない。すなわち、従来の着色組成物から着色パターンを形成し、カラーフィルタオンアレイ構造のカラーフィルタ層を製造しようとする場合、耐熱性の問題が生じることがわかる。

また、低温硬化によってカラーフィルタ層を形成した場合、そのカラーフィルタ層には、現像耐性、電圧保持率等の信頼性能が十分とならない問題を生じさせる場合がある。そうした場合、液晶表示素子の信頼性能は低下してしまう。これら問題の原因としては、着色組成物の硬化反応性が不十分であり、低温硬化に対応できないことが挙げられている。そこで、染料を含むことのできる着色組成物を用い、低温硬化によって形成可能な高い信

50

頼性のカラーフィルタ層の開発が求められている。

【0018】

さらに、カラーフィルタオンアレイ構造では、アレイ基板上において、カラーフィルタ層の着色パターンを形成した後、透明電極形成のためのITO (Indium Tin Oxide: 錫をドープした酸化インジウム) が成膜される。このとき、ITO膜の成膜の前に、着色パターンの上に絶縁膜を形成することがある。この絶縁膜は、着色パターンを保護し、さらに優れた特性のITO膜を実現するための保護膜の機能を有することも可能である。絶縁膜の形成のためには、通常、加熱による硬化工程が必要となる。硬化工程における加熱は、その下層にある着色パターンも高温に晒すことになる。そのため、着色パターンが染料を含む着色組成物を用いて形成されたものである場合、着色パターンの劣化を招くことになる。したがって、カラーフィルタ層の着色パターンは、絶縁膜の硬化加熱に対応できるものであることが好ましく、さらに、絶縁膜は、硬化温度がより低いものであることが好ましい。そして、透明電極上に形成される配向膜についても、同様に、低温の加熱によって形成可能であることが好ましい。

10

【0019】

また、最近、省エネルギーの観点からも、こうした液晶表示素子の製造における加熱工程の低温化が求められるようになってきている。すなわち、カラーフィルタ層を有するアレイ基板や液晶表示素子の製造において、各構成材の硬化工程等、加熱工程の低温化による省エネルギーの実現が求められるようになってきている。

20

【0020】

以上より、着色剤として染料を含有することができ、低温硬化による着色パターンの形成に好適な着色組成物の実現が強く望まれている。そして、その着色組成物を用いて低温硬化された着色パターンからなり、現像耐性、耐熱性、耐溶媒性、電圧保持率等に優れ、カラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子への適用に好適なカラーフィルタ層の実現が強く望まれている。さらに、そうしたカラーフィルタ層の有するアレイ基板、およびそのアレイ基板を用いて構成され、表示品位の向上を可能とするカラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子の実現が強く望まれている。

【0021】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、カラーフィルタ層の着色パターンが、染料を含むことの可能な着色組成物を用いて低温硬化により形成されたものであるアレイ基板およびその製造方法を提供することである。

30

【0022】

また、本発明の別の目的は、アレイ基板がカラーフィルタ層の着色パターンが染料を含むことの可能な着色組成物の低温硬化によって形成されたものであり、そのアレイ基板を用いて構成された液晶表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明の第1の態様は、スイッチング能動素子とカラーフィルタ層とを有する液晶表示素子用のアレイ基板であって、

40

カラーフィルタ層は、

ジケトピロロピロール系顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアン系顔料、トリアリールメタン系染料およびアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1種の着色剤と、

不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種から形成される構成単位およびエポキシ基含有不飽和化合物から形成される構成単位を含む共重合体と

を含有する着色組成物から形成される着色パターンを有することを特徴とするアレイ基板に関する。

【0024】

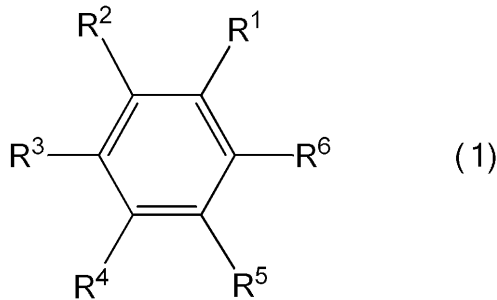
本発明の第1の態様において、着色組成物は、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物、3級アミン化合物、アミン塩、ホスホニウム塩、アミジン塩、

50

アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。

【0025】

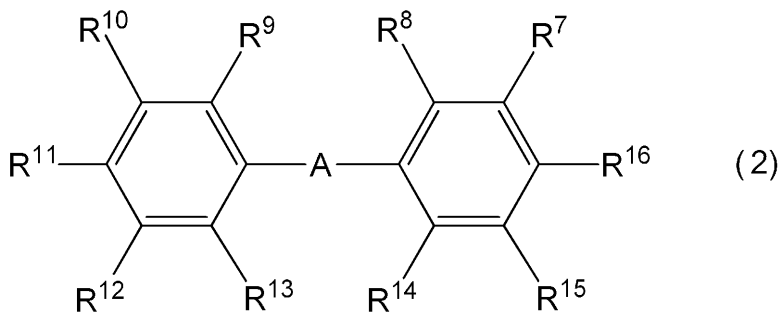
【化1】



10

【0026】

【化2】



20

(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1~6のアルキル基で置換されていてもよい。

式(2)中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。Aは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数2~6のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。)

30

【0027】

本発明の第1の態様において、着色パターンは、200 以下の硬化温度で形成されたものであることが好ましい。

【0028】

本発明の第1の態様において、カラーフィルタ層は、着色パターンの上に絶縁膜を有し

40

、その絶縁膜は、

[I] エポキシ基を有する化合物、

[II] エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、

[III] 感放射線性重合開始剤、並びに

[IV] 上記式(1)で表される化合物および上記式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と

を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されることが好ましい。

【0029】

本発明の第1の態様において、感放射線性樹脂組成物に含有される[I] エポキシ基を

50

有する化合物は、重合体であることが好ましい。

【0030】

本発明の第1の態様において、感放射線性樹脂組成物に含有される[I]エポキシ基を有する化合物は、カルボキシル基をさらに有することが好ましい。

【0031】

本発明の第1の態様において、絶縁膜は、200 以下の硬化温度で形成されたものであることが好ましい。

【0032】

本発明の第1の態様において、着色パターンは、絶縁膜の硬化温度より低い硬化温度で形成されたものであることが好ましい。

【0033】

本発明の第1の態様において、カラーフィルタ層の上に透明電極を有し、その透明電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤および光配向性基を有さないポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれかを用いて得られた配向膜を有することが好ましい。

【0034】

本発明の第1の態様において、配向膜は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて得られた配向膜であることが好ましい。

【0035】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様のアレイ基板を有することを特徴とする液晶表示素子に関する。

【0036】

本発明の第3の態様は、スイッチング能動素子とカラーフィルタ層とを有する液晶表示素子用のアレイ基板の製造方法であって、

[1]ジケトピロロピロール系顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系顔料、トリアリールメタン系染料およびアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1種の着色剤と、

不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種から形成される構成単位およびエポキシ基含有不飽和化合物から形成される構成単位を含む共重合体と

を含有する着色組成物の塗膜を、スイッチング能動素子を有する基板上に形成する工程、

[2]着色組成物の塗膜に着色パターンを形成する工程、並びに

[3]着色パターンが形成された塗膜を200 以下で硬化する工程

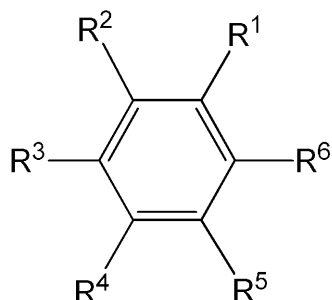
を有することを特徴とするアレイ基板の製造方法に関する。

【0037】

本発明の第3の態様において、着色組成物は、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物、3級アミン化合物、アミン塩、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。

【0038】

【化3】



【0039】

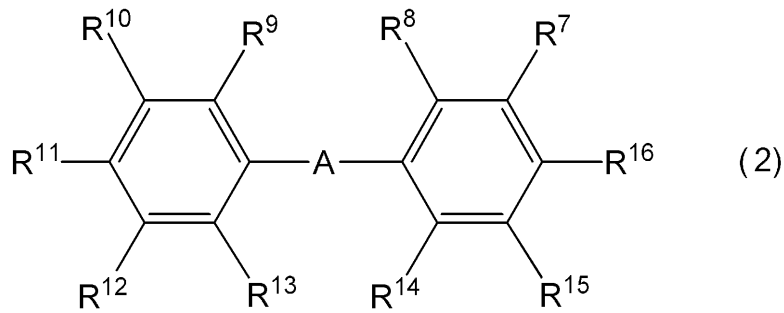
10

20

30

40

【化 4】



10

(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。

式(2)中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1～6の炭化水素基で置換されていてもよい。Aは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数2～6のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。)

20

【0040】

本発明の第3の態様において、工程[3]の後に、

[4][I]エポキシ基を有する化合物、

[II]エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、

[III]感放射線性重合開始剤、および

[IV]上記式(1)で表される化合物および上記下記式(2)で表される化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物

を含有する感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上の硬化された着色パターンの上に形成する工程、

30

[5]感放射線性樹脂組成物の塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

[6]放射線が照射された塗膜を現像する工程、並びに

[7]現像された塗膜を200以下で硬化して絶縁膜を形成する工程

を有することが好ましい。

【0041】

本発明の第3の態様において、工程[3]の硬化温度が、工程[7]の硬化温度より低い温度であることが好ましい。

【0042】

本発明の第3の態様において、配向膜を200以下で形成する工程をさらに有することが好ましい。

40

【発明の効果】

【0043】

本発明によれば、低温加熱により製造されて色特性に優れたカラーフィルタ層を有するアレイ基板とその製造方法が提供される。

【0044】

また、本発明によれば、低温加熱により製造されて色特性に優れたカラーフィルタ層を備えたアレイ基板からなる液晶表示素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本実施の形態のアレイ基板の要部構造を示す模式的な断面図である。

50

【図2】本実施の形態のアレイ基板の模式的な電極配線図である。

【図3】本実施の形態の別の例のアレイ基板の要部構造を示す模式的な断面図である。

【図4】本実施の形態のカラー液晶表示素子の模式的な断面図である。

【図5】本実施の形態のカラー液晶表示素子の別の例の模式的な断面図である。

【図6】従来のカラー液晶表示素子の構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0046】

本発明の実施形態について、以下で説明する。

尚、本発明において、露光に際して照射される「放射線」とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を含む概念である。

【0047】

<液晶表示素子>

本実施の形態の液晶表示素子は、本実施の形態のカラーフィルタ層を備えたアレイ基板からなる、カラーフィルタオンアレイ構造のカラー液晶表示素子である。以下、本実施の形態のカラー液晶表示素子の構造について、図面を用いて説明する。

【0048】

カラー液晶表示素子は、例えば、薄膜トランジスタ型とすることができる。スイッチング能動素子、電極およびカラーフィルタ層の形成された本実施の形態のアレイ基板と、透明電極の形成された別の基板とが、液晶層を介して対向する構造とすることができる。

【0049】

図1は、本実施の形態のアレイ基板の要部構造を示す模式的な断面図である。

【0050】

図2は、本実施の形態のアレイ基板の模式的な電極配線図である。

【0051】

図1に示すアレイ基板1は、本実施の形態のアレイ基板の一例である。透明な基板4の一方の面に、ソース電極5と、ドレイン電極6と、ゲート電極7と、スイッチング能動素子8と、赤色(R)、緑色(G)および青色(B)の着色パターン12とを配置した構造を有する。着色パターン12の上には、透明電極9が配置される。着色パターン12に設けられた凹部構造は、コンタクトホール17であり、この部分で透明電極9とドレイン電極6とが電氣的に接続する。そして、図2に示すように、アレイ基板1上では、ソース配線18とゲート配線19とがマトリクス状に配設される。ソース配線18とゲート配線19の交差部近傍に、スイッチング能動素子8が設けられ、ソース電極5はソース配線18に接続し、ゲート電極7はゲート配線19に接続する。こうして、アレイ基板1上に区画された各画素が構成される。

【0052】

尚、着色パターン12の色については、上記のRGB3色に限られるわけではなく、他の色を選択することや、さらに黄色(Y)を加えて4色の着色パターンとすることも可能である。そして、各色の着色パターン12から、アレイ基板1のカラーフィルタ層13が形成される。

【0053】

後述するように、本実施の形態のアレイ基板1において、カラーフィルタ層13を構成する着色パターン12は、ソース電極5等の電極とスイッチング能動素子8とが形成された基板4上に着色組成物に塗布し、パターンニングした後、硬化して形成される。着色組成物は、後述する材料を用いた感放射性の樹脂組成物であり、200以下の低温硬化により着色パターンを形成できるという特徴を備える。したがって、本実施の形態のアレイ基板1では、200以下の低温硬化により着色パターン12を形成でき、低温加熱による製造が可能である。そのため、色特性に優れたものの耐熱性に課題を有する染料を着色剤として使用しても、工程劣化を低減することができる。よって、着色組成物の着色剤として染料を選択することが可能となり、染料を使用した着色組成物から色特性に優れた着色パターン12を形成し、カラーフィルタ層13を得ることが可能となる。

【 0 0 5 4 】

図 3 は、本実施の形態の別の例のアレイ基板の要部構造を示す模式的な断面図である。

【 0 0 5 5 】

図 3 に示すアレイ基板 3 1 は、本実施の形態のアレイ基板の別の例である。したがって、上述のアレイ基板 1 と共通する構成要素については、共通する符号を用い、重複する説明は省略する。

本実施の形態の別の例であるアレイ基板 3 1 は、着色パターン 3 2 上に絶縁膜 3 3 を有する。よって、カラーフィルタ層 3 4 は、着色パターン 3 2 と絶縁膜 3 3 とから構成される。すなわち、アレイ基板 3 1 は、基板 4 上にスイッチング能動素子 8 と、着色パターン 3 2 および絶縁膜 3 3 からなるカラーフィルタ層 3 4 とを有する。透明電極 9 は、カラー

10

フィルタ層 3 4 の絶縁膜 3 3 の上に配置される。

アレイ基板 3 1 において、着色パターン 3 2 は、上述のアレイ基板 1 における着色パターン 1 2 と同様の着色組成物を用い、同様に形成される。

【 0 0 5 6 】

絶縁膜 3 3 は、着色パターン 3 2 を保護し、一方で優れた特性の透明電極 9 を形成するよう設けられる。絶縁膜 3 3 は、後述する感放射線性樹脂組成物を用いて形成される。そして、着色パターン 3 2 と同様に、感放射線性樹脂組成物を塗布・パターンニングした後、硬化して形成される。感放射線性樹脂組成物は、着色パターン 3 2 を形成する着色組成物と同様の材料を含む感放射線性の樹脂組成物である。そのため、200 以下の低温硬化により、着色パターン 3 2 と絶縁膜 3 3 とを形成できるという特徴を備える。したがって

20

【 0 0 5 7 】

また、アレイ基板 3 1 では、着色パターン 3 2 を形成した後に絶縁膜 3 3 を形成する。絶縁膜 3 3 は 200 以下の低温硬化により形成することができるため、着色パターン 3 2 が形成された後に、絶縁膜形成のための高温加熱の状態に晒されることがなくなる。したがって、色特性に優れたものの耐熱性に課題を有する染料を着色剤として使用しても、工程劣化を低減することが可能となる。すなわち、アレイ基板 3 1 は、着色パターン 3 2 の着色組成物の着色剤として染料を選択することが可能となり、色特性に優れた着色パ

30

【 0 0 5 8 】

さらに、上述のように、着色組成物と感放射線性樹脂組成物は、いずれも後述する同様の材料を用いた感放射線性の樹脂組成物である。したがって、アレイ基板 3 1 の製造時において、着色パターン 3 2 上に絶縁膜 3 3 が形成されることを考慮し、着色パターン 3 2 形成時の硬化温度を調整することが可能である。すなわち、例えば、基板 4 上、着色パターン 3 2 単独で形成するのに最適な硬化温度に比べ、低い硬化温度によって着色パターン 3 2 を形成する。その後、着色パターン 3 2 上に形成される絶縁膜 3 3 の硬化加熱により、着色パターン 3 2 に対する加熱も行うことが可能である。

【 0 0 5 9 】

例えば、着色パターン 3 2 と絶縁膜 3 3 の最適な硬化温度がそれぞれ 200 以下で、具体例として、180 である場合がある。その場合、スイッチング能動素子 8 等の形成された基板 4 上、着色パターン 3 2 を、例えば、150 の硬化温度で形成しておく。次に、その着色パターン 3 2 の上に感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成し、最適な 180 で硬化することにより、絶縁膜 3 3 を形成する。併せて、その下層にある着色パターン 3 2 に対する加熱を行うことになり、所望の状態の着色パターン 3 2 を得ることが可能である。その結果、着色組成物の着色剤として染料を選択した場合であっても工程劣化をさらに低減することができる。そして、色特性に優れた高信頼性のカラーフィルタ層 3 4 を備えたアレイ基板 3 1 を提供することができる。

40

【 0 0 6 0 】

50

次に、本実施の形態のアレイ基板を用いたカラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子について説明する。

【0061】

図4は、本実施の形態のカラー液晶表示素子の模式的な断面図である。

【0062】

図4に示す液晶表示素子21は、本実施の形態のカラー液晶表示素子の一例である。液晶表示素子21は、例えば、薄膜トランジスタ型のTN(Twisted Nematic)モード液晶表示素子である。この液晶表示素子21は、上述の本実施形態のアレイ基板1と対向基板22とが、TN液晶からなる液晶層23を介して対向する構造を有する。

アレイ基板1は、図4に示すように、透明な基板4の液晶層23側の面に、ソース電極5と、ドレイン電極6と、ゲート電極7と、スイッチング能動素子8と、赤色(R)、緑色(G)および青色(B)の着色パターン12とを配置した構造を有する。そして、着色パターン12の上は透明電極9が設けられている。

対向基板22には、透明な基板24の液晶層23側の面に、透明な共通電極25が形成されている。

【0063】

アレイ基板1と対向基板22のそれぞれにおいて、液晶層23と接する面には配向膜26が設けられている。配向膜26は、必要であれば、例えば、ラビング処理などの配向処理をし、両基板1、22の間に挟持された液晶層23の均一な配向を実現する。

そして、液晶層23を介して対向するアレイ基板1と対向基板22との間の距離は、球状または柱状のスペーサ(図示されない)によって維持され、液晶層23の厚さを所望の値に維持している。

アレイ基板1と対向基板23において、液晶層23に接する側と反対の側には、それぞれ偏光板28が配置されている。アレイ基板1と対向基板22の間隔は、通常、 $2\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ であり、これらは、周辺部に設けられたシール材(図示されない)によって互いに固定されている。

【0064】

図4において、符号27は、液晶表示素子21の光源となるバックライトユニット(図示されない)から液晶層23に向けて照射されたバックライト光である。バックライトユニットとしては、例えば、冷陰極蛍光管(CFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp)などの蛍光管と、散乱板とが組み合わされた構造のものを用いることができる。また、白色LEDを光源とするバックライトユニットを用いることもできる。白色LEDとしては、例えば、独立したスペクトルを有する赤色LEDと、緑色LEDと、青色LEDとを用いて白色光を得る白色LED、赤色LEDと、緑色LEDと、青色LEDとを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと、赤色LEDと、緑色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと、赤色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと、YAG系蛍光体との混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと、橙色蛍光体と、緑色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LED、紫外線LEDと、赤色蛍光体と、緑色蛍光体と、青色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色LEDなどを挙げることができる。

【0065】

本実施形態の液晶表示素子21は、その液晶モードについて、上述のTNモードの他、STN(Super Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、VA(Vertical Alignment)またはOCB(Optically Compensated Birefringence)などの液晶モードとすることもできる。その場合、特に、配向膜26については、各液晶モードに最適な液晶層の配向を実現する配向膜が選択される。例えば、VAモードの液晶表示素子の場合、配向膜には、垂直配向型の配向膜が使用される。

【0066】

50

図5は、本実施の形態のカラー液晶表示素子の別の例の模式的な断面図である。

【0067】

図5に示す液晶表示素子51は、本実施の形態のカラー液晶表示素子の別の例であり、薄膜トランジスタ型のTN(Twisted Nematic)モード液晶表示素子である。液晶表示素子51は、上述の本実施形態の液晶表示素子21と同様に、アレイ基板31と対向基板22とが、TN液晶からなる液晶層23を介して対向した構造を有する。そして、アレイ基板に31を用いる以外は、上述の液晶表示素子21と同様の構造を有する。よって、上述の液晶表示素子21と共通する構成要素については、共通する符号を用い、重複する説明は省略する。

【0068】

液晶表示素子51は、アレイ基板31の着色パターン32上に形成された絶縁膜33を有する。よって、着色パターン32と絶縁膜33とからカラーフィルタ層34が構成される。すなわち、液晶表示素子51のアレイ基板31は、基板4上にスイッチング能動素子8と、着色パターン32および絶縁膜33からなるカラーフィルタ層34とを有する。透明電極9は、カラーフィルタ層34の絶縁膜33の上に配置される。絶縁膜33は、着色パターン32を保護し、一方で優れた特性の透明電極9を形成するよう設けられている。

【0069】

以上のように、本実施の形態の液晶表示素子は、カラーフィルタオンアレイ構造を有し、そのアレイ基板のカラーフィルタ層は低温加熱による形成が可能である。したがって、色特性に優れるものの耐熱性に課題を有する染料を着色剤として使用しても、工程劣化を低減することができ、高信頼性を実現することができる。すなわち、本実施の形態の液晶表示素子は、カラーフィルタオンアレイ構造を有するとともに、染料を含有する着色剤を使用したカラーフィルタ層の適用を可能としている。本実施の形態の液晶表示素子において、このような素子構造とカラーフィルタ層の改善の両立は、本実施の形態の液晶表示素子のアレイ基板の主要な構成要素であるカラーフィルタ層の構成によって実現される。したがって、次に、本実施の形態の液晶表示素子のアレイ基板の主要な構成要素である、カラーフィルタ層の構成についてより詳しく説明する。

【0070】

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層は、着色組成物を用いて基板上に形成された着色パターンからなる。また、上述のように絶縁膜を有することも可能である。その場合、絶縁膜は感放射線性樹脂組成物を用いてその着色パターン上に形成されたものである。以下ではまず、本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層を構成する着色パターンについて、特にその形成に用いられる着色組成物を中心に説明する。次いで、絶縁膜について、特にその形成に用いられる感放射線性樹脂組成物を中心に説明する。

【0071】

<着色組成物>

本実施形態のカラーフィルタ層の着色パターンの製造に用いられる着色組成物は、[A]アルカリ可溶性樹脂、[B]重合性化合物、[C]重合開始剤、および[D]着色剤を含有する。そしてさらに、[E]化合物を含有することができる。また、本発明の効果を損なわない限りその他の任意成分を含有してもよい。以下、着色組成物に含有される各成分について説明する。

【0072】

<[A]アルカリ可溶性樹脂>

[A]アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有することで、アルカリ現像性を有する樹脂であれば、特に限定されない。そして、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構造単位及びエポキシ基を有する構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含む共重合体であることが好ましい。[A]アルカリ可溶性樹脂が、上記特定構造単位を含むことで、優れた表面硬化性および深部硬化性を有する硬化膜を形成することができる。

【0073】

10

20

30

40

50

[A] アルカリ可溶性樹脂は、(A 1) 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種(以下、「(A 1) 化合物」とも称する)と、(A 2) エポキシ基含有不飽和化合物(以下、「(A 2) 化合物」とも称する)とを共重合して合成することができる。

【 0 0 7 4 】

[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、カルボキシル基含有構造単位を与える(A 1) 化合物と、エポキシ基含有構造単位を与える(A 2) 化合物とを共重合することによって製造できる。また、(A 3) 水酸基含有構造単位を与える水酸基含有不飽和化合物(以下、「(A 3) 化合物」とも称する)をさらに加えて、共重合体とすることもできる。さらに、[A] アルカリ可溶性樹脂の製造においては、上記(A 1) 化合物、(A 2) 化合物および(A 3) 化合物と共に、(A 4) 化合物(上記(A 1)、(A 2) 及び(A 3) 化合物に由来する構造単位以外の構造単位を与える不飽和化合物)をさらに加えて、共重合体とすることもできる。以下、各化合物を詳述する。

10

【 0 0 7 5 】

[(A 1) 化合物]

(A 1) 化合物としては、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の無水物、多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕エステル、両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有する不飽和多環式化合物及びその無水物等が挙げられる。

20

【 0 0 7 6 】

不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等；

不飽和ジカルボン酸の無水物としては、例えば、上記ジカルボン酸として例示した化合物の無水物等；

多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕エステルとしては、例えば、コハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕等；

両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、 γ -カルボキシポリプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等；

30

カルボキシル基を有する不飽和多環式化合物及びその無水物としては、例えば、5-カルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-エチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-エチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン無水物等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

これらの(A 1) 化合物のうち、モノカルボン酸、ジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性及び入手の容易性からより好ましい。これらの(A 1) 化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

40

(A 1) 化合物の使用割合としては、(A 1) 化合物並びに(A 2) 化合物(必要に応じて任意の(A 3) 化合物および(A 4) 化合物)の合計に基づいて、5質量%~30質量%が好ましく、10質量%~25質量%がより好ましい。(A 1) 化合物の使用割合を5質量%~30質量%とすることによって、[A] アルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を最適化すると共に、放射線感度に優れる着色組成物が得られる。

【 0 0 7 8 】

[(A 2) 化合物]

(A 2) 化合物はラジカル重合性を有するエポキシ基含有不飽和化合物である。エポキ

50

シ基としては、オキシラニル基（１，２ - エポキシ構造）、オキセタニル基（１，３ - エポキシ構造）が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

オキシラニル基を有する不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2 - メチルグリシジル、 - エチルアクリル酸グリシジル、 - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 - n - ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸 3 , 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシブチル、アクリル酸 6 , 7 - エポキシヘブチル、メタクリル酸 6 , 7 - エポキシヘブチル、 - エチルアクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2 - メチルグリシジル、メタクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルが、共重合反応性および着色パターン等の耐溶媒性等の向上の観点から好ましい。

10

【 0 0 8 0 】

オキセタニル基を有する不飽和化合物としては、例えば、

3 - (アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル)オキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - エチルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキセタン等のアクリル酸エステル；

20

3 - (メタクリロイルオキシメチル)オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル)オキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - エチルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 , 2 - ジフルオロオキセタン等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

30

【 0 0 8 1 】

これらの (A 2) 化合物のうち、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。これらの (A 2) 化合物は、単独で使用してもよいし 2 種以上を混合して使用してもよい。

(A 2) 化合物の使用割合としては、(A 1) 化合物並びに (A 2) 化合物 (必要に応じて任意の (A 3) 化合物および (A 4) 化合物) の合計に基づいて、5 質量% ~ 6 0 質量% が好ましく、1 0 質量% ~ 5 0 質量% がより好ましい。(A 2) 化合物の使用割合を 5 質量% ~ 6 0 質量% とすることによって、優れた硬化性等を有する硬化膜を形成できる。

【 0 0 8 2 】

40

[(A 3) 化合物]

(A 3) 化合物としては、まず、水酸基を有する (メタ)アクリル酸エステル、フェノール性水酸基を有する (メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシスチレンが挙げられる。

水酸基を有するアクリル酸エステルとしては、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、アクリル酸 5 - ヒドロキシペンチル、アクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル等が挙げられる。

また、水酸基を有するメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、メタクリル酸 5 - ヒドロキシペンチル、メタクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル等が挙げられる。

50

【 0 0 8 3 】

フェノール性水酸基を有するアクリル酸エステルとしては、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、4 - ヒドロキシフェニルアクリレート等が挙げられる。フェノール性水酸基を有するメタクリル酸エステルとしては、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。

ヒドロキシスチレンとしては、o - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、-メチル - p - ヒドロキシスチレンが好ましい。これらの (A 3) 化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

(A 3) 化合物の使用割合としては、(A 1) 化合物、(A 2) 化合物並びに (A 3) 化合物 (必要に応じて任意の (A 4) 化合物) の合計に基づいて、1 質量 % ~ 3 0 質量 % が好ましく、5 質量 % ~ 2 5 質量 % がより好ましい。

10

【 0 0 8 4 】

[(A 4) 化合物]

(A 4) 化合物は、上記の (A 1) 化合物、(A 2) 化合物および (A 3) 化合物以外での不飽和化合物であれば特に制限されるものではない。(A 4) 化合物としては、例えば、メタクリル酸鎖状アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、アクリル酸鎖状アルキルエステル、アクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリアルエステル、アクリル酸アリアルエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物、マレイミド化合物、不飽和芳香族化合物、共役ジエン、テトラヒドロフラン骨格、フラン骨格、テトラヒドロピラン骨格、ピラン骨格等をもつ不飽和化合物及びその他の不飽和化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 8 5 】

メタクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 s e c - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸 n - ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸 n - ステアリル等が挙げられる。

メタクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2 - メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルオキシエチル、メタクリル酸イソボロニル等が挙げられる。

30

【 0 0 8 6 】

アクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 s e c - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸 n - ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸 n - ステアリル等が挙げられる。

アクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えば、シクロヘキシルアクリレート、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルアクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等が挙げられる。

40

【 0 0 8 7 】

メタクリル酸アリアルエステルとしては、例えば、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。

アクリル酸アリアルエステルとしては、例えば、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、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が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

ビシクロ不飽和化合物としては、例えば、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - メトキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - エト

50

キシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド、N - (4 - ヒドロキシベンジル) マレイミド、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドベンゾエート、N - スクシンイミジル - 4 - マレイミドブチレート、N - スクシンイミジル - 6 - マレイミドカプロエート、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドプロピオネート、N - (9 - アクリジニル) マレイミド等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

不飽和芳香族化合物としては、例えば、スチレン、*i* - メチルスチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、ビニルトルエン、*p* - メトキシスチレン等が挙げられる。

共役ジエンとしては、例えば、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン等が挙げられる。

テトラヒドロフラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2 - メタクリロイルオキシ - プロピオン酸テトラヒドロフルフリルエステル、3 - (メタ) アクリロイルオキシテトラヒドロフラン - 2 - オン等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

フラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば、2 - メチル - 5 - (3 - フリル) - 1 - ペンテン - 3 - オン、フルフリル (メタ) アクリレート、1 - フラン - 2 - ブチル - 3 - エン - 2 - オン、1 - フラン - 2 - ブチル - 3 - メトキシ - 3 - エン - 2 - オン、6 - (2 - フリル) - 2 - メチル - 1 - ヘキセン - 3 - オン、6 - フラン - 2 - イル - ヘキシ - 1 - エン - 3 - オン、アクリル酸 - 2 - フラン - 2 - イル - 1 - メチル - エチルエステル、6 - (2 - フリル) - 6 - メチル - 1 - ヘプテン - 3 - オン等が挙げられる。

テトラヒドロピラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば、(テトラヒドロピラン - 2 - イル) メチルメタクリレート、2, 6 - ジメチル - 8 - (テトラヒドロピラン - 2 - イルオキシ) - オクト - 1 - エン - 3 - オン、2 - メタクリル酸テトラヒドロピラン - 2 - イルエステル、1 - (テトラヒドロピラン - 2 - オキシ) - ブチル - 3 - エン - 2 - オン等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

ピラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば、4 - (1, 4 - ジオキサ - 5 - オキソ - 6 - ヘプテニル) - 6 - メチル - 2 - ピラン、4 - (1, 5 - ジオキサ - 6 - オキソ - 7 - オクテニル) - 6 - メチル - 2 - ピラン等が挙げられる。

その他の不飽和化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

これらの (A 4) 化合物のうち、メタクリル酸鎖状アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、マレイミド化合物、テトラヒドロフラン骨格、フラン骨格、テトラヒドロピラン骨格、ピラン骨格、不飽和芳香族化合物、アクリル酸環状アルキルエステルが好ましい。これらのうち、スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 *t* - ブチル、メタクリル酸 *n* - ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル、*p* - メトキシスチレン、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (*n* = 2 ~ 10) モノ (メタ) アクリレート、3 - (メタ) アクリロイルオキシテトラヒドロフラン - 2 - オンが、共重合反応性及びアルカリ水溶液に対する溶解性の点からより好ましい。これらの (A 4) 化合物は、単独で使用してもよいし 2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 9 3 】

(A 4) 化合物の使用割合としては、(A 1) 化合物、(A 2) 化合物並びに (A 4)

化合物（及び任意の（A3）化合物）の合計に基づいて、10質量%～80質量%が好ましい。

【0094】

< [A] アルカリ可溶性樹脂の合成方法 1 >

[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、上記（A1）化合物並びに（A2）化合物（任意の（A3）化合物および（A4）化合物）とを共重合することによって製造できる。かかる合成方法によれば、少なくともエポキシ基含有構造単位を含む共重合体を合成することができる。

【0095】

[A] アルカリ可溶性樹脂を製造するための重合反応に用いられる溶媒としては、例えば、アルコール、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルプロピオネート、ケトン、エステル等が挙げられる。

[A] アルカリ可溶性樹脂を製造するための重合反応に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用できる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス-（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物が挙げられる。

【0096】

[A] アルカリ可溶性樹脂を製造するための重合反応においては、分子量を調整するために、分子量調整剤を使用できる。分子量調整剤としては、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0097】

[A] アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）としては、1,000～30,000が好ましく、5,000～20,000がより好ましい。[A] アルカリ可溶性樹脂のMwを上記範囲とすることで、着色組成物の感度及び現像性を高めることができる。なお、本明細書における重合体のMw及び数平均分子量（Mn）は下記の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

装置：GPC-101（昭和電工製）

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803及びGPC-KF-804を結合

移動相：テトラヒドロフラン

カラム温度：40

流速：1.0 mL / 分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【0098】

< [A] アルカリ可溶性樹脂の合成方法 2 >

また、[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、上述の（A1）化合物を1種以上使用して合成できる共重合体（以下、「特定共重合体」とも称する）と、上記（A2）化合物とを反応させて合成できる。かかる合成方法によれば、少なくとも（メタ）アクリロイルオキシ基を有する構造単位を含む共重合体を合成することができる。

[A] アルカリ可溶性樹脂が含む（メタ）アクリロイルオキシ基を有する構造単位は、

もよく、共重合体を一旦溶液から分離した後に [A] アルカリ可溶性樹脂の製造に供してもよい。

【 0 1 0 6 】

特定共重合体の Mw としては、2,000 ~ 100,000 が好ましく、5,000 ~ 50,000 がより好ましい。Mw を 2,000 以上とすることで、着色組成物の十分な現像マージンを得ると共に、形成される塗膜の残膜率（パターン状薄膜が適正に残存する比率）の低下を防止し、さらには得られるパターンの形状や耐熱性等を良好に保つことができる。一方、Mw を 100,000 以下とすることで、高度な感度を保持し、良好なパターン形状を得ることができる。また、特定共重合体の分子量分布（Mw / Mn）としては、5.0 以下が好ましく、3.0 以下がより好ましい。Mw / Mn を 5.0 以下とすることで、得られるスパーサーパターンの形状を良好に保つことができる。また、上記特定範囲の Mw / Mn を有する特定共重合体を含む着色組成物は、高度な現像性を有し、現像工程において、現像残りを生じることなく容易に所定パターン形状を形成することができる。

10

【 0 1 0 7 】

[A] アルカリ可溶性樹脂の (A 1) 化合物に由来する構造単位の含有率としては、5 質量% ~ 60 質量% が好ましく、7 質量% ~ 50 質量% がより好ましく、8 質量% ~ 40 質量% が特に好ましい。

[A] アルカリ可溶性樹脂の (A 1) 化合物以外の (A 3) 化合物、(A 4) 化合物等の化合物に由来する構造単位の含有率としては、10 質量% ~ 90 質量%、20 質量% ~ 80 質量% である。

20

【 0 1 0 8 】

特定共重合体と (A 2) 化合物との反応においては、必要に応じて適当な触媒の存在下において、好ましくは重合禁止剤を含む共重合体の溶液に、エポキシ基を有する不飽和化合物を投入し、加温下で所定時間攪拌する。上記触媒としては、例えば、テトラブチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。上記重合禁止剤としては、例えば、p - メトキシフェノール等が挙げられる。反応温度としては、70 ~ 100 が好ましい。反応時間としては、8 時間 ~ 12 時間が好ましい。

【 0 1 0 9 】

(A 2) 化合物の使用割合としては、共重合体中の (A 1) 化合物に由来するカルボキシル基に対して、5 質量% ~ 99 質量% が好ましく、10 質量% ~ 97 質量% がより好ましい。(A 2) 化合物の使用割合を上記範囲とすることで、共重合体との反応性、硬化膜の硬化性等がより向上する。(A 2) 化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

30

【 0 1 1 0 】

< [B] 重合性化合物 >

本実施の形態のアレキ基板のカラーフィルタ層において、着色パターンの製造に用いられる着色組成物に含有される [B] 重合性化合物について説明する。

[B] 重合性化合物として使用できるものは、例えば、 - カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9 - ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ)アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2 - (2' - ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2 - (メタ)アクリロイロキシエチル)フォスフェート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリス

40

50

リトールヘキサアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート等の他、直鎖アルキレン基および脂環式構造を有しかつ2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に1個以上の水酸基を有しかつ3個～5個の(メタ)アクリロイロキシ基を有する化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0111】

使用可能な[B]重合性化合物の市販品としては、例えば、

アロニックス(登録商標)M-400、同M-402、同M-405、同M-450、同M-1310、同M-1600、同M-1960、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-8530、同M-8560、同M-9050、アロニックス(登録商標)TO-756、同TO-1450、同TO-1382(以上、東亜合成社)、KAYARAD(登録商標)DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同MAX-3510(以上、日本化薬社)、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業社)、ウレタンアクリレート系化合物としてニューフロンティア(登録商標)R-1150(第一工業製薬社)、KAYARAD(登録商標)DPHA、KAYARAD(登録商標)DPHA-40H、UX-5000(日本化薬社)、UN-9000H(根上工業社)、アロニックス(登録商標)M-5300、同M-5600、同M-5700、M-210、同M-220、同M-240、同M-270、同M-6200、同M-305、同M-309、同M-310、同M-315(以上、東亜合成社)、KAYARAD(登録商標)HDDA、KAYARAD(登録商標)HX-220、同HX-620、同R-526、同R-167、同R-604、同R-684、同R-551、同R-712、UX-2201、UX-2301、UX-3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101、UX-8101、UX-0937、MU-2100、MU-4001(以上、日本化薬社)、アートレジンUN-9000PEP、同UN-9200A、同UN-7600、同UN-333、同UN-1003、同UN-1255、同UN-6060PTM、同UN-6060P、同SH-500B(以上、根上工業社)、ビスコート260、同312、同335HP(以上、大阪有機化学工業社)等が挙げられる。

10

20

30

【0112】

[B]重合性化合物は、単独または2種以上を混合して使用できる。着色組成物における[B]重合性化合物の使用割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して10質量部～700質量部が好ましく、20質量部～600質量部がより好ましい。[B]重合性化合物の使用割合を上記範囲とすることで、着色組成物は、低露光量においても十分な耐熱性、耐溶媒性、電圧保持率を有した着色パターン等を形成できる。

【0113】

<[C]重合開始剤>

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、着色パターンの製造に用いられる着色組成物に含有される[C]重合開始剤について説明する。

[C]重合開始剤は、感放射線性重合開始剤であり、放射線に感応して[B]重合性化合物の重合を開始しうる活性種を生じる成分である。このような[C]重合開始剤としては、O-アシルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ピイミダゾール化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0114】

O-アシルオキシム化合物としては、例えば、1,2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)-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)、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベン

50

ゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - エタン - 1 - オンオキシム - O - ベンゾエート、 1 - [9 - n - ブチル - 6 - (2 - エチルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - エタン - 1 - オンオキシム - O - ベンゾエート、 エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム)、 エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロピラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム)、 エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 5 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム)、 エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル} - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム) 等が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

これらのうち、 1 , 2 - オクタンジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 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) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム)、 エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム) または エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル} - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル} - 1 - (O - アセチルオキシム) が好ましい。

【 0 1 1 6 】

アセトフェノン化合物としては、例えば、 - アミノケトン化合物、 - ヒドロキシケトン化合物が挙げられる。

- アミノケトン化合物としては、例えば、 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

- ヒドロキシケトン化合物としては、例えば、 1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 1 - (4 - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

これらのうち - アミノケトン化合物が好ましく、 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンがより好ましい。

【 0 1 1 8 】

ビイミダゾール化合物としては、例えば、 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾールまたは 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾールが好ましく、そのうち、 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾールがより好ましい。

【 0 1 1 9 】

[C] 重合開始剤の使用割合としては、 [A] アルカリ可溶性樹脂 1 0 0 質量部に対して、 1 質量部 ~ 4 0 質量部が好ましく、 5 質量部 ~ 3 0 質量部がより好ましい。 [C] 重

10

20

30

40

50

合開始剤の使用割合を1質量部～40質量部とすることで、着色組成物は、低露光量の場合でも高い耐溶媒性等を有する着色パターンおよびカラーフィルタ層を形成できる。

【0120】

< [D] 着色剤 >

上述のように、本実施形態のアレイ基板において、着色パターンおよびカラーフィルタ層には高い色純度、輝度、コントラスト等が強く求められている。したがって、カラーフィルタ層の着色パターン形成に用いられる着色組成物に含有される [D] 着色剤としては、そうした特性の実現に適したものの選択が必要となる。着色剤としては、例えば、顔料、染料および天然色素のいずれをも使用できるが、着色パターンおよびカラーフィルタ層に求められる高い色純度や輝度などを考慮すると顔料および染料の選択が好ましい。そして、染料の選択が特に好ましい。

10

【0121】

[D] 着色剤として使用可能な染料については、例えば、油溶性染料、アシッド染料またはその誘導体、ダイレクト染料、モーダント染料等が挙げられる。染料として、有機溶媒に可溶である限り公知の染料を使用できる。

【0122】

C . I . 油溶性染料としては、例えば、

C . I . ソルベントイエロー 4 (以下、「C . I . ソルベントイエロー」の記載を省略し、番号のみを記載する。その他の染料も同様に記載する)、14、15、23、24、38、62、63、68、82、88、94、98、99、162、179 ;

20

C . I . ソルベントレッド 45、49、125、130 ;

C . I . ソルベントオレンジ 2、7、11、15、26、56 ;

C . I . ソルベントブルー 35、37、59、67 ;

C . I . ソルベントグリーン 1、3、4、5、7、28、29、32、33、34、35等が挙げられる。

【0123】

C . I . アシッド染料としては、例えば、

C . I . アシッドイエロー 1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、38、40、42、54、65、72、73、76、79、98、99、111、112、113、114、116、119、123、128、134、135、138、139、140、144、150、155、157、160、161、163、168、169、172、177、178、179、184、190、193、196、197、199、202、203、204、205、207、212、214、220、221、228、230、232、235、238、240、242、243、251 ;

30

Valifast yellow 1101、1109、1151、3108、3120、3130、3150、3170、4120 ;

C . I . アシッドレッド 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、66、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、182、183、198、206、211、215、216、217、227、228、249、252、257、258、260、261、266、268、270、274、277、280、281、195、308、312、315、316、339、341、345、346、349、382、383、394、401、412、417、418、422、426 ;

40

C . I . アシッドオレンジ 6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、62、63、64、74、75、94、95、107、108、169、173 ;

C . I . アシッドブルー 1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、42、45、51、62、70、74、80、83、86、87、90、92、96、103、108、112、113、120、129、138、147、150、158、17

50

1、182、192、210、242、249、243、256、259、267、278、280、285、290、296、315、324、335、340；

C.I.アシッドバイオレット6B、7、9、17、19、49；

C.I.アシッドグリーン1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106、109；

C.I.アシッドブラック24等の染料が挙げられる。

【0124】

C.I.ダイレクト染料としては、例えば、

C.I.ダイレクトイエロー2、33、34、35、38、39、43、47、50、54、58、68、69、70、71、86、93、94、95、98、102、108、109、129、136、138、141；

C.I.ダイレクトレッド79、82、83、84、91、92、96、97、98、99、105、106、107、172、173、176、177、179、181、182、184、204、207、211、213、218、220、221、222、232、233、234、241、243、246、250；

C.I.ダイレクトオレンジ34、39、41、46、50、52、56、57、61、64、65、68、70、96、97、106、107；

C.I.ダイレクトブルー57、77、80、81、84、85、86、90、93、94、95、97、98、99、100、101、106、107、108、109、113、114、115、117、119、137、149、150、153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、166、167、170、171、172、173、188、189、190、192、193、194、196、198、199、200、207、209、210、212、213、214、222、228、229、237、238、242、243、244、245、247、248、250、251、252、256、257、259、260、268、274、275、293；

C.I.ダイレクトバイオレット47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、82、84、89、90、93、95、96、103、104；

C.I.ダイレクトグリーン25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、68、69、72、77、79、82等が挙げられる。

【0125】

C.I.モーダント染料としては、例えば、

C.I.モーダントイエロー5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62、65；

C.I.モーダントレッド1、2、3、4、9、11、12、14、17、18、19、22、23、24、25、26、30、32、33、36、37、38、39、41、43、45、46、48、53、56、63、71、74、85、86、88、90、94、95；

C.I.モーダントオレンジ3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、28、29、32、34、35、36、37、42、43、47、48；

C.I.モーダントブルー1、2、3、7、8、9、12、13、15、16、19、20、21、22、23、24、26、30、31、32、39、40、41、43、44、48、49、53、61、74、77、83、84；

C.I.モーダントバイオレット1、2、4、5、7、14、22、24、30、31、32、37、40、41、44、45、47、48、53、58；

C.I.モーダントグリーン1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、35、41、43、53等が挙げられる。

【0126】

[D]着色剤として使用可能な顔料については、有機顔料、無機顔料のいずれの使用も可能である。有機顔料としては、例えば、カラーインデックス(C.I.; The So

10

20

30

40

50

ciety of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメントに分類されている化合物が挙げられる。具体的には、下記のようなカラーインデックス(C. I.)名が付されているものが挙げられる。

【0127】

C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー20、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー31、C. I. ピグメントイエロー55、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー109、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー153、C. I. ピグメントイエロー154、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー166、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー211；

10

【0128】

C. I. ピグメントオレンジ5、C. I. ピグメントオレンジ13、C. I. ピグメントオレンジ14、C. I. ピグメントオレンジ24、C. I. ピグメントオレンジ34、C. I. ピグメントオレンジ36、C. I. ピグメントオレンジ38、C. I. ピグメントオレンジ40、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントオレンジ46、C. I. ピグメントオレンジ49、C. I. ピグメントオレンジ61、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ68、C. I. ピグメントオレンジ70、C. I. ピグメントオレンジ71、C. I. ピグメントオレンジ72、C. I. ピグメントオレンジ73、C. I. ピグメントオレンジ74；

20

【0129】

C. I. ピグメントレッド1、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド17、C. I. ピグメントレッド31、C. I. ピグメントレッド32、C. I. ピグメントレッド41、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントレッド170、C. I. ピグメントレッド171、C. I. ピグメントレッド175、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド179、C. I. ピグメントレッド180、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメントレッド187、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド207、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド214、C. I. ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド221、C. I. ピグメントレッド224、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントレッド243、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントレッド262、C. I. ピグメントレッド264、C. I. ピグメントレッド272；

30

【0130】

C. I. ピグメントバイオレット1、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントバイオレット32、C. I. ピグメントバイオレット36、C. I. ピグメントバイオレット38；

40

【0131】

C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15:4、C. I. ピグメントブルー15:6、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー80；

C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン58；

50

C . I . ピグメントブラウン 2 3、C . I . ピグメントブラウン 2 5 ;
C . I . ピグメントブラック 1、C . I . ピグメントブラック 7 等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

次に、着色パターン of [D] 着色剤に用いられる、染料や顔料等の着色剤の化学構造について説明する。着色剤の化学構造については、アゾ系、トリアリール系メタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ジケトピロロピロール系等が挙げられる。これらのうち、トリアリール系メタン系、バルピツール酸アゾ系、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、トリアリールメタン系、フタロシアニン系、アントラキノン系、アンストラピリドン系およびジケトピロロピロール系の着色剤の選択が好ましい。

10

【 0 1 3 3 】

好ましい [D] 着色剤の例であるトリアリールメタン系着色剤は、青色、バイオレット色を呈するものである。

青色、バイオレット色を呈するものとは、C . I . ピグメントブルー、C . I . ピグメントバイオレット等の顔料、C . I . ベーシックブルー、C . I . ベーシックバイオレット等の塩基性染料、C . I . ソルベントブルー、C . I . ソルベントバイオレット等の油性染料、C . I . アシッドブルー、C . I . アシッドバイオレット等の酸性染料、C . I . ディスパーズブルー、C . I . ディスパーズバイオレット等の分散性染料等、C . I . フードブルー、C . I . フードバイオレット等の食用着色剤等に属するものである。

20

さらに、これらの酸性染料（直接染料も含む）、塩基性染料をカウンタイオンで変性した造塩染料に属するものである。

【 0 1 3 4 】

トリアリールメタン系着色剤の例である、トリフェニルメタン系着色剤は、中心の炭素に対してパラの位置にある NH_2 または OH 基が酸化によりキノン構造をとることによって発色するものである。また、主として塩基性染料であるが、スルホン酸基を導入したものは酸性染料となる。

NH_2 、 OH 基の数によって以下 3 つの型に分けられるが、中でもトリアミノトリフェニルメタン系染料の形態であることが良好な青色を発色する点で好ましいものである。

- a) ジアミノトリフェニルメタン系染料
- b) トリアミノトリフェニルメタン系染料
- c) OH 基を有するロゾール酸系染料

30

トリアミノトリフェニルメタン系染料は色調が鮮明であり、耐光性に優れ好ましい。また、その中でも塩基性染料であるジフェニルナフチルメタン染料が、特に好ましい。

【 0 1 3 5 】

トリアリールメタン系着色剤としては、以下の 5 つの形態の染料および顔料を用いることができる。

- 1) トリアリールメタン系染料の塩基性染料（トリアリールメタン系塩基性染料）
- 2) トリアリールメタン系塩基性染料と有機スルホン酸との造塩化合物、トリアリールメタン系塩基性染料と芳香族ヒドロキシカルボン酸との造塩化合物
- 3) トリアリールメタン系染料の酸性染料
- 4) トリアリールメタン系酸性染料と第四級アンモニウムとの造塩化合物
- 5) トリアリールメタン系染料のレーキ顔料（特に、トリアリールメタン系染料の金属レーキ顔料）

40

これらの形態としては、中でもトリアリールメタン系染料の塩基性染料、トリアリールメタン系塩基性染料と有機スルホン酸との造塩化合物、トリアリールメタン系塩基性染料と芳香族ヒドロキシカルボン酸との造塩化合物、トリアリールメタン系染料の金属レーキ顔料を用いることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

トリアリールメタン系染料は、 $400\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$ において高い透過率を持つ分光

50

特性を有している。しかし、良好な分光特性を持つにもかかわらず、一般的な染料と同様に、耐熱性が極めて乏しい。高い信頼性が要求される、カラー液晶表示画像表示装置に用いるには、従来、特性が十分ではないとされてきた。そのため、本実施形態のカラーフィルタ層の着色パターンに用いることが好ましい。また、従来のトリアリールメタン系染料の問題点の改善を行うよう、染料をベース化、造塩化、油溶性化、樹脂により変性して使用することも可能である。または、染料をレーキ化して顔料とすることも可能である。

【0137】

トリアリールメタン系染料の塩基性染料、油溶性染料はカルボキシル基のごとき酸基を有する樹脂やロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂（ロジン変性フマル酸樹脂も同義である）と混合することで、耐性が改善され好ましいものである。これら、酸基を有する樹脂、ロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂の酸価は、20～200であることが好ましい。ここで、酸価とはJIS K-0070の方法により測定された値である。

10

【0138】

トリアリールメタン系塩基性染料としては、C.I.ベシックブルー1、5、7、26、C.I.ベシックバイオレット1、3）等があげられる。中でもC.I.ベシックブルー7を用いることが好ましい。

【0139】

次いで、トリアリールメタン系塩基性染料と有機スルホン酸との造塩化合物について説明する。トリアリールメタン系塩基性染料と有機スルホン酸は水溶液、アルコール溶液中等に両者を溶解させることで、反応し造塩化合物を得ることができる。

20

有機スルホン酸としては、ナフタレン類のスルホン化物、ナフトール類のスルホン化物などを用いることができる。

【0140】

ナフタレン類のスルホン化物はナフタレンの炭素原子にスルホン酸基が結合した化合物の総称であり、ナフトール類のスルホン化物はナフトールの炭素原子にスルホン酸基が結合した化合物の総称である。

ナフタレン類のスルホン化物にはスルホン酸基が1個結合したナフタレンモノスルホン酸、2個結合したナフタレンジスルホン酸、3個結合したナフタレントリスルホン酸がある。具体的には、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、1,3-ナフタレンジスルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、1,6-ナフタレンジスルホン酸、1,7-ナフタレンジスルホン酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸、2,7-ナフタレンジスルホン酸、1,3,5-ナフタレントリスルホン酸、1,3,6-ナフタレントリスルホン酸、1,3,7-ナフタレントリスルホン酸などである。

30

また、ナフタレン類のスルホン化物は、前記述べたナフタレンスルホン酸に加え、ナフチルアミンスルホン酸も含む。そして、スルホン酸基が1個結合したナフチルアミンモノスルホン酸、2個結合したナフチルアミンジスルホン酸、3個結合したナフチルアミントリスルホン酸がある。具体的には、1,4-ナフチルアミンスルホン酸（ナフチオン酸）、1,5-ナフチルアミンスルホン酸（ローレンツ酸）、1,6-ナフチルアミンスルホン酸（6-クレーブ酸）、1,7-ナフチルアミンスルホン酸（7-クレーブ酸）、1,8-ナフチルアミンスルホン酸（ペリ酸）、2,1-ナフチルアミンスルホン酸（トピアス酸）、2,5-ナフチルアミンスルホン酸、2,6-ナフチルアミンスルホン酸（ブレンナー酸）、1,3,6-ナフチルアミンジスルホン酸（フロイント酸）、1,3,7-ナフチルアミンジスルホン酸、2,3,6-ナフチルアミンジスルホン酸（アミノR酸）、2,4,6-ナフチルアミンジスルホン酸（C酸）、2,5,7-ナフチルアミンジスルホン酸（アミノJ酸）、2,6,8-ナフチルアミンジスルホン酸（アミノG酸）、1,3,6,8-ナフチルアミントリスルホン酸（コッホ酸）などである。

40

【0141】

ナフトール類のスルホン化物にもスルホン酸基が1個結合したナフトールモノスルホン酸、2個結合したナフトールジスルホン酸、3個結合したナフトールトリスルホン酸がある。具体的には、1-ナフトール-2-スルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸（

50

NW酸)、1-ナフトール-5-スルホン酸(L酸)、1-ナフトール-8-スルホン酸、2-ナフトール-1-スルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸(シェーファー酸)、2-ナフトール-8-スルホン酸(クロセイン酸)、1-ナフトール-2,4-ジスルホン酸、1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、1-ナフトール-3,8-ジスルホン酸(酸)、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸(R酸)、2-ナフトール-3,8-ジスルホン酸、2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸(G酸)、1-ナフトール-2,4,7-トリスルホン酸、1-ナフトール-3,6,8-トリスルホン酸(オキシコッホ酸)、2-ナフトール-3,6,8-トリスルホン酸などである。

【0142】

この中でもスルホン酸基が2個結合したナフトレンジスルホン酸及びナフトールジスルホン酸が好ましい。中でも1,5-ナフトレンジスルホン酸、2,7-ナフトレンジスルホン酸、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、2-ナフトール-3,8-ジスルホン酸が好ましい。

さらにはピクトリアピュアブルーBO(C.I.ベーシックブルー7)とナフトレンジスルホン酸とからなる造塩化合物、ピクトリアピュアブルーBO(C.I.ベーシックブルー7)とナフトールジスルホン酸とからなる造塩化合物は好ましい染料である。

【0143】

ナフトレン類のジスルホン化物、ナフトール類のジスルホン化物をトリアリールメタン系塩基性染料と反応せしめ、本発明の着色剤とする場合、トリアリールメタン系染料2モルに対し、1モルのジスルホン化物が反応し造塩する。これは電荷を中和し、かつ着色剤成分がカウンタイオン成分のモル比で2倍の量を有していることで、着色剤として染料の発色を損なわないものとなり好ましいものである。すなわち少なくとも2つのスルホン酸基を有する有機スルホン酸を用いることが好ましいものである。

【0144】

また、トリアリールメタン系塩基性染料と有機スルホン酸、(芳香族ヒドロキシカルボン酸)との造塩化合物は従来知られている方法により合成することができる。特開2003-215850号公報などに具体的な手法が開示されている。

【0145】

また、上述の有機スルホン酸と同様に芳香族ヒドロキシカルボン酸を用いて造塩化合物を得ることができる。好ましい芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、中でも3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-フェニルサリチル酸を用いることが好ましい。芳香族ヒドロキシカルボン酸を用いる場合は、トリアリールメタン系染料中のアミノ基(-NH₂)の部分と芳香族ヒドロキシカルボン酸のカルボン酸(-COOH)の部分が結合した造塩化合物が得られる。また水酸基(-OH)は造塩の反応とは関係なく残存している。

さらにはピクトリアピュアブルーBO(C.I.ベーシックブルー7)と3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸とからなる造塩化合物は好ましい染料である。

【0146】

トリアリールメタン系染料の酸性染料としては、食用青色101号(C.I.アシッドブルー1)、アシッドピュアブルー(C.I.アシッドブルー3)、レーキブルーI(C.I.アシッドブルー5)、レーキブルーII(C.I.アシッドブルー7)、食用青色1号(C.I.アシッドブルー9)、C.I.アシッドブルー22、C.I.アシッドブルー83、C.I.アシッドブルー90、C.I.アシッドブルー93、C.I.アシッドブルー100、C.I.アシッドブルー103、C.I.アシッドブルー104、C.I.アシッドブルー109を用いることが好ましい。

【0147】

トリアリールメタン系酸性染料と第四級アンモニウム化合物との造塩化合物としては、従来知られている方法により合成することができる。

一例をあげると、トリアリールメタン系酸性染料を水に溶解した後、第四級アンモニウム化合物を添加、攪拌しながら造塩化処理を行えばよい。ここでトリアリールメタン系

10

20

30

40

50

酸性染料中のスルホン酸基 ($-SO^3H$) の部分と第四級アンモニウム化合物のアンモニウム基 (NH_4^+) の部分が結合した造塩化合物が得られる。第四級アンモニウム化合物としては、トリエチルベンジルクロライドなどを用いることが好ましい。

【0148】

本実施の形態において、トリアリールメタン系着色剤として、トリアリールメタンレーキ顔料を用いることができる。

【0149】

顔料化においてなされるレーキ化とは、可溶性である染料から沈殿剤により不溶性塩として得ることであり、化学的に反応を有しながら、沈殿剤粒子に染料成分が吸着している状態である。

10

【0150】

トリアミノトリフェニルメタン系染料はレーキ化することで耐候性、耐熱性が改善され、安定した良好な着色剤となる。

【0151】

トリアリールメタン系染料をレーキ化するための沈殿剤としては、塩化バリウム、塩化カルシウム、硫酸アンモニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、酢酸鉛、タンニン酸、カタノール、タモール、コンプレックスアシッドと称されるコンプレックスヘテロポリ酸 (フォスフォタングステン酸、フォスフォモリブデン酸、フォスフォタングステン・モリブデン酸、シリコタングステンモリブデン酸、シリコタングステン酸、シリコモリブデン酸) 等が挙げられる。中でもコンプレックスヘテロポリ酸を用いたレーキ顔料は、鮮明で着色力が大きく、耐光性が著しく向上したもので、好ましいものである。

20

【0152】

トリアリールメタン系顔料として具体的に、C・I・ピグメントブルー1、C・I・ピグメントブルー2、C・I・ピグメントブルー9、C・I・ピグメントブルー10、C・I・ピグメントブルー14、C・I・ピグメントブルー62、C・I・ピグメントバイオレット3、C・I・ピグメントバイオレット27、C・I・ピグメントバイオレット39等が挙げられる。

更に好ましいものを具体的に示すと、

C・I・ピグメントブルー1。

C・I・ベーシックブルー26、C・I・ベーシックブルー7 リンタングステン・モリブデン酸でレーキ化。

30

C・I・ピグメントバイオレット3。

C・I・ベーシックバイオレット1をリンタングステン・モリブデン酸でレーキ化。

C・I・ピグメントバイオレット39。

C・I・ベーシックバイオレット3 (クリスタルバイオレット) をリンタングステン・モリブデン酸でレーキ化。

中でもC・I・ピグメントブルー1を用いることが好ましい。

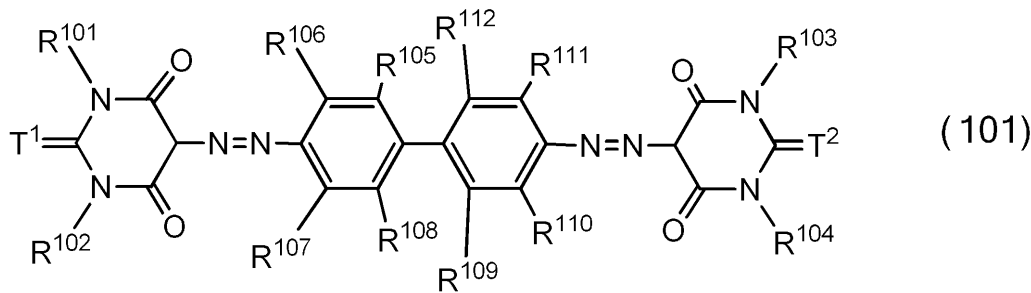
【0153】

次に、好ましい[D]着色剤の例であるバルビツール酸アゾ系染料およびピリドンアゾ系は、例えば、以下の構造を有する。しかし、本実施の形態において用いられるバルビツール酸アゾ系染料およびピリドンアゾ系は、これらに限られるわけではない。

40

【0154】

【化 7】



【 0 1 5 5 】

10

式 (1 0 1) 中、 T^1 および T^2 は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子を表す。

$R^{101} \sim R^{104}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基または置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアシル基を表す。

$R^{105} \sim R^{112}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシル基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基または N 位 - 置換スルファモイル基を表す。上記脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

20

【 0 1 5 6 】

より詳細に説明すると、式 (1 0 1) において、 $R^{101} \sim R^{104}$ における炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよい。炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは 2 ~ 8、より好ましくは 3 ~ 6 である。炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、エチルヘキシル基 (2 - エチルヘキシル基など)、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘキシルアルキル基などが挙げられる。

また、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 8 の (好ましくは炭素数 1 ~ 4 の) アルコキシル基または炭素数 1 ~ 8 の (好ましくは炭素数 1 ~ 4 の) チオアルコキシル基で置換されていてもよい。置換された脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシエチル基 (2 - ヒドロキシエチル基など)、エトキシエチル基 (2 - エトキシエチル基など)、エチルヘキシルオキシプロピル基 (3 - (2 - エチルヘキシルオキシ) プロピル基など) 及びメチルチオプロピル基 (3 - メチルチオプロピル基など) などが挙げられる。

30

【 0 1 5 7 】

$R^{101} \sim R^{104}$ における炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、無置換であってもよく、脂肪族炭化水素基、アルコキシル基、カルボキシル基、スルホ基またはエステル結合を含む基などの置換基を有していてもよい。前記アリール基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、好ましくは 6 ~ 10 である。アリール基としては、例えばフェニル基、2 - メチルフェニル基、3 - メチルフェニル基、4 - メチルフェニル基、2 - メトキシフェニル基、3 - メトキシフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - スルホフェニル基、3 - スルホフェニル基、4 - スルホフェニル基およびエトキシカルボニルフェニル基 (4 - (COOC_2H_5) Ph 基 (Ph 基はフェニル基を示す) など) などが挙げられる。

40

【 0 1 5 8 】

$R^{101} \sim R^{104}$ における炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基のアルキル部分は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよい。アラルキル基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、好ましくは 7 ~ 10 である。炭素数 7 ~ 20 のアラルキルとしては、ベンジル基およびフェネチル基などが挙げられる。

$R^{101} \sim R^{104}$ における炭素数 2 ~ 10 のアシル基は、無置換であってもよく、脂

50

脂肪族炭化水素基またはアルコキシル基などの置換基が結合していてもよい。アシル基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、その数は、好ましくは2～10である。アシル基としては、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、メトキシベンゾイル基（*p*-メトキシベンゾイル基など）などが挙げられる。

【0159】

$R^{105} \sim R^{112}$ における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基は、 $R^{101} \sim R^{104}$ の場合と同様のものが挙げられる。 $R^{105} \sim R^{112}$ の脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子として、好ましくはフッ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換された脂肪族炭化水素基の具体例としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

10

【0160】

$R^{105} \sim R^{112}$ における炭素数1～8のアルコキシル基の炭素数は、好ましくは1～4である。アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基および*tert*-ブトキシ基などが挙げられる。

【0161】

$R^{105} \sim R^{112}$ におけるN位-置換スルファモイル基は、例えば、N位-一置換スルファモイル基であることが好ましく、 $-SO_2NHR^{140}$ で表される。

$-SO_2NHR^{140}$ に含まれる R^{140} は、置換基を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキル基または置換基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基を表す。

20

【0162】

R^{140} における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれず、その数は、好ましくは6～10である。

R^{140} における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メチルブチル基（1,1,3,3-テトラメチルブチル基など）、メチルヘキシル基（1-メチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基など）、エチルヘキシル基（2-エチルヘキシル基など）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基（2-メチルシクロヘキシル基など）及びシクロヘキシルアルキル基などが挙げられる。

30

【0163】

$-SO_2NHR^{140}$ に含まれる R^{140} における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基は、炭素数1～8の（好ましくは炭素数1～4の）アルコキシル基で置換されていてもよく、例えば、プロポキシプロピル基（3-（イソプロポキシ）プロピル基など）などが挙げられる。

【0164】

R^{140} における炭素数6～20のアリール基は、無置換であってもよく、脂肪族炭化水素基またはヒドロキシル基などの置換基を有していてもよい。前記アリール基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、好ましくは6～10である。アリール基としては、例えば、フェニル基、ヒドロキシフェニル基（4-ヒドロキシフェニル基など）、トリフルオロメチルフェニル基（4-トリフルオロメチルフェニル基など）などが挙げられる。

40

【0165】

R^{140} における炭素数7～20のアラルキル基のアルキル部分は、直鎖状または分岐状のいずれでもよい。アラルキル基の炭素数は、通常、7～20、好ましくは7～10である。このアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルプロピル基（1-メチル-3-フェニルプロピル基など）、フェニルブチル基（3-アミノ-1-フェニルブチル基など

50

) などのフェニルアルキル基などが挙げられる。

【0166】

R¹⁴⁰における炭素数2～10のアシル基は、無置換であってもよく、アシル基に含まれる水素原子が脂肪族炭化水素基またはアルコキシル基で置換されていてもよい。アシル基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、その数は、好ましくは6～10である。アシル基としては、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、o-トルイル基、m-トルイル基、p-トルイル基及びメトキシベンゾイル基(p-メトキシベンゾイル基など)などが挙げられる。

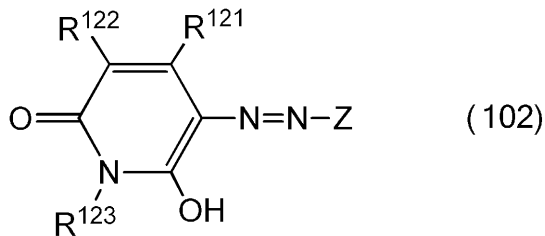
【0167】

好ましい着色剤の例であるピリドンアゾ系は、例えば、以下の構造を有する。

10

【0168】

【化8】



20

【0169】

式(102)中、Zは、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホ基、スルファモイル基およびN位-置換スルファモイル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を1個または2個有するフェニル基、あるいはハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホ基、スルファモイル基およびN位-置換スルファモイル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を1～3個有するナフチル基を表す。

【0170】

30

R¹²¹は、水素原子、直鎖状、分岐状または環状である炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、カルボキシル基あるいはトリフルオロメチル基を表す。

R¹²²は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基、N位-置換カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホ基を表す。

R¹²³は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～20の複素環基、カルバモイル基、N位-置換カルバモイル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭素数7～30のアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアシル基、置換基を有していてもよい炭素数1～30の脂肪族スルホニル基あるいは置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリールスルホニル基を表す。

40

【0171】

より詳細に説明すると、式(102)中、Zにおける炭素数1～12の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数を全て含み、その数は、通常、1～12、好ましくは2～11である。脂肪族炭化水素基としては、例えば、n-オクチル基、メチルヘキシル基(1,5-ジメチルヘキシル基など)、エチルヘキシル基(2-エチルヘキシル基など)、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基(2,2-ジメチルシクロヘキシル基など)及びシクロヘキシルアルキル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～8

50

のアルコキシル基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。置換基を有する脂肪族炭化水素基としては、アルコキシプロピル基（3 - (2' - エチルヘキシルオキシ)プロピル基など）および8 - (カルボキシ)オクチル基などが挙げられる。

【0172】

Zにおける炭素数1～8のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n - プロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基及びtert - ブトキシ基などが挙げられる。

Zにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

ZにおけるN位 - 置換スルファモイル基は、 $-SO_2N(R^{141})R^{142}$ で表される。R¹⁴¹およびR¹⁴²は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキル基または置換基を有していてもよい炭素数2～15のアシル基を表す（ただし、R¹⁴¹およびR¹⁴²が、同時に水素原子であることはない）。

炭素数1～16の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～16である。

【0173】

R¹⁴¹およびR¹⁴²における、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数には置換基の炭素数は含まれず、その数は、通常、1～16、好ましくは6～10である。脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、メチルブチル基（1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル基など）、メチルヘキシル基（1, 5 - ジメチルヘキシル基など）、エチルヘキシル基（2 - エチルヘキシル基など）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基（2 - メチルシクロヘキシル基など）及びシクロヘキシルアルキル基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～8のアルコキシル基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。置換基を有する脂肪族炭化水素基としては、プロポキシプロピル基（3 - (イソプロポキシ)プロピル基など）、2 - (カルボキシ)エチル基、3 - (カルボキシ)エチル基及び4 - カルボキシエチル基などが挙げられる。

【0174】

R¹⁴¹およびR¹⁴²における、炭素数6～20のアリール基は、脂肪族炭化水素基またはヒドロキシル基などの置換基を有していてもよい。アリール基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、通常、6～20、好ましくは6～10である。アリール基としては、フェニル基、カルボキシフェニル基（2 - カルボキシフェニル基、2, 4 - カルボキシフェニル基など）、ヒドロキシフェニル基（4 - ヒドロキシフェニル基など）、トリフルオロメチルフェニル基（4 - トリフルオロメチルフェニル基など）及びメトキシフェニル基（4 - メトキシフェニル基）などが挙げられる。

【0175】

R¹⁴¹およびR¹⁴²における炭素数7～20のアラルキル基のアルキル部分は、直鎖状または分岐状のいずれでもよい。アラルキル基の炭素数は、通常、7～20、好ましくは7～10である。アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基（2 - フェニルエチル基、2 - (4 - ヒドロキシフェニル)エチル基など）、フェニルエチレン基（2 - フェニルエチレン基など）、フェニルプロピル基（1 - メチル - 3 - フェニルプロピル基など）およびフェニルブチル基（3 - アミノ - 1 - フェニルブチル基など）などのフェニルアルキル基が挙げられる。

【0176】

R¹⁴¹およびR¹⁴²における炭素数2～15のアシル基は、無置換であってもよく、脂肪族炭化水素基、アルコキシル基またはカルボキシル基などの置換基を有していても

10

20

30

40

50

よい。アシル基の炭素数は、置換基の炭素数を含めて数えられ、その数は、通常、2～15、好ましくは6～10である。アシル基としては、例えばアセチル基、ベンゾイル基、メトキシベンゾイル基（p-メトキシベンゾイル基など）、カルボキシアセチル基、2-カルボキシプロピオニル基、3-カルボキシプロピオニル基、2-カルボキシブチリル基、3-カルボキシブチリル基及び4-カルボキシブチリル基などが挙げられる。

【0177】

R^{121} は水素原子、直鎖状、分岐状または環状である炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、カルボキシル基あるいはトリフルオロメチル基を表す。

R^{121} における炭素数1～10の脂肪族炭化水素基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。その炭素数は、好ましくは2～8、より好ましくは3～6である。脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0178】

R^{122} は、水素原子、シアノ基、カルバモイル基またはN位-置換カルバモイル基、スルファモイル基またはスルホ基を表す。

【0179】

R^{122} におけるN位-置換カルバモイル基としては、 $-CON(R^{143})R^{144}$ が挙げられる。 R^{143} および R^{144} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキル基または置換基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基を表す。

R^{143} および R^{144} の脂肪族炭化水素基、アリール基、アラルキル基およびアシル基の説明および具体例は、前述の R^{141} および R^{142} と同じである。ただし、アシル基はハロゲン原子を有していてもよい。ハロゲン原子を有しているアシル基としては、例えば、プロモベンゾイル基（p-プロモベンゾイル基など）などが挙げられる。

【0180】

R^{123} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3～20の複素環基、カルバモイル基、N位-置換カルバモイル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭素数7～30のアリールオキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアシル基、置換基を有していてもよい炭素数1～30の脂肪族スルホニル基または置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリールスルホニル基を表す。

R^{123} における脂肪族炭化水素基としては、上述の R^{121} における脂肪族炭化水素基と同じ基が挙げられる。

【0181】

R^{123} におけるアリール基としては、炭素数は、通常、6～30であり、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～16である。アリール基の具体的な例としては、フェニル基、4-ニトロフェニル基、2-ニトロフェニル基、2-クロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基及び2-メトキシカルボニル-4-ニトロフェニル基などが挙げられる。

【0182】

R^{123} におけるアラルキル基としては、直鎖状または分岐状のいずれでもよく、炭素数は、好ましくは7～10である。アラルキルの具体的な例としては、ベンジル基、フェニルプロピル基（1-メチル-3-フェニルプロピル基など）及びフェニルブチル基（3-アミノ-1-フェニルブチル基など）などのフェニルアルキル基が挙げられる。

【0183】

10

20

30

40

50

R^{1 2 3}における炭素数3～20の複素環基としては、飽和であっても不飽和であってもよく、炭素数としては、3～20が好ましく、より好ましくは5～15である。複素環基の具体的な例としては、ピラゾール基、1,2,4-トリアゾール基、イソチアゾール基、ベンゾイソチアゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、オキサゾール基及び1,2,4-チアジアゾール基などが挙げられる。また、さらに置換基を有していてもよい。

【0184】

R^{1 2 3}におけるN位-置換カルバモイル基としては、R^{1 2 2}について上述したN位-置換カルバモイル基と同じである。

【0185】

R^{1 2 3}におけるアルキルオキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、環状であってもよい。アルキルオキシカルボニル基の炭素数としては、通常、2～20であり、好ましくは2～16であり、さらに好ましくは2～10である。アルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基およびブトキシカルボニル基などが挙げられる。

10

【0186】

R^{1 2 3}におけるアリーロキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、炭素数としては、通常、7～30であり、好ましくは7～20であり、さらに好ましくは7～16である。アリーロキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基および4-メチルフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

20

【0187】

R^{1 2 3}におけるアシル基としては、脂肪族カルボニル基であってもアリーロカルボニル基であってもよく、飽和または不飽和のいずれでもよく、環状であってもよく、更に置換基を有していてもよい。炭素数としては、通常、2～20であり、好ましくは2～15であり、さらに好ましくは2～10である。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

【0188】

R^{1 2 3}における脂肪族スルホニル基は、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよい。炭素数としては、通常、1～30であり、好ましくは1～20であり、さらに好ましくは1～16である。脂肪族スルホニル基としては、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、メトキシメタンスルホニル基、メトキシエタンスルホニル基及びエトキシエタンスルホニル基などが挙げられる。

30

R^{1 2 3}におけるアリーロスルホニル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数としては、通常、6～30であり、好ましくは6～20であり、さらに好ましくは6～18である。アリーロスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル及びトルエンスルホニル基などが挙げられる。

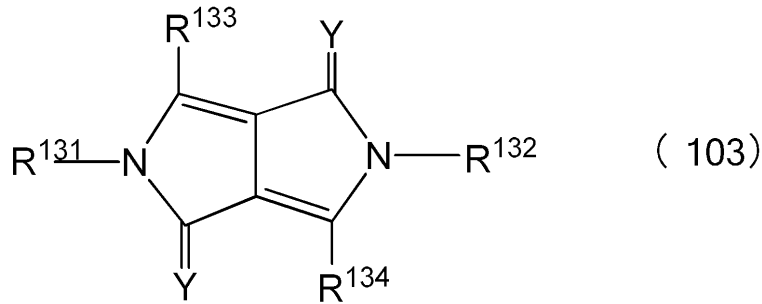
【0189】

次に、好ましい[D]着色剤の例であるジケトピロロピロール系およびフタロシアニン系は、例えば、以下の構造を有する。しかし、本実施の形態において用いられるジケトピロロピロール系およびフタロシアニン系着色剤は、これらに限られるわけではない。

40

【0190】

【化 9】



10

【 0 1 9 1 】

式(103)中、Yは、酸素原子または硫黄原子を表す。R¹³¹とR¹³²は、同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基を表す。R¹³³、R¹³⁴は、同一であっても異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、または炭素環もしくは複素環式芳香族残基を表す。

【 0 1 9 2 】

より詳細に説明すると、式(103)において、R¹³¹、R¹³²、R¹³³およびR¹³⁴におけるアルキル基としては分岐していても分岐していなくともよく、好ましくは1個~18個、更に好ましくは、1個~12個、とりわけ好ましくは、1個~6個の炭素原子を有しているのがよい。具体的には、メチル、エチル、イソプロピル、第二ブチル、第三ブチル、第三アミル基、オクチル、デシル、ドデシルまたはオクタデシル基等が挙げられる。

20

【 0 1 9 3 】

R¹³¹、R¹³²、R¹³³およびR¹³⁴におけるシクロアルキル基としては、好ましくは3個~8個、更に好ましくは、3個~6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。R¹³¹、R¹³²におけるアルケニル基としては、好ましくは2個~8個、更に好ましくは、2個~6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、ビニル基、アリル基等が挙げられる。R¹³³、R¹³⁴におけるアルキニル基としては、好ましくは2個~8個、更に好ましくは、2個~6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、エチニル基等が挙げられる。

30

【 0 1 9 4 】

R¹³¹、R¹³²におけるアリール基としては、好ましくは6個~10個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。R¹³¹、R¹³²におけるアルキルカルバモイル基のアルキル基としては、上記のアルキル基と同様のものを挙げることができる。R¹³¹、R¹³²におけるアリールカルバモイル基のアリール基としては、上記のアリール基と同様のものを挙げることができる。R¹³³、R¹³⁴におけるアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、炭素数1個~4個のものを挙げることができ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

40

【 0 1 9 5 】

式(103)においてR¹³¹、R¹³²、R¹³³およびR¹³⁴がアラルキル基を表わす場合には、特に、単環~三環式、さらに好ましくは、単環式または二環式のアリール残基を含有するのがよい。具体的には、例えば、ベンジルおよびフェニルエチルが挙げられる。式(103)において、R¹³³およびR¹³⁴が炭素環式芳香族残基を表わす場合には、単環~四環式、とりわけ単環式または二環式残基、すなわちフェニル、ジフェニルまたはナフチルが好適である。

【 0 1 9 6 】

式(103)において、R¹³³およびR¹³⁴が複素環式芳香族残基を表わす場合に

50

は、単環～三環式のもの好適である。これらのものは純複素環式であってもよく、また1個の複素環および1個または複数の縮合ベンゼン環を含有していてもよく、具体的には、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、クマリニル、ベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリルまたはベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

【0197】

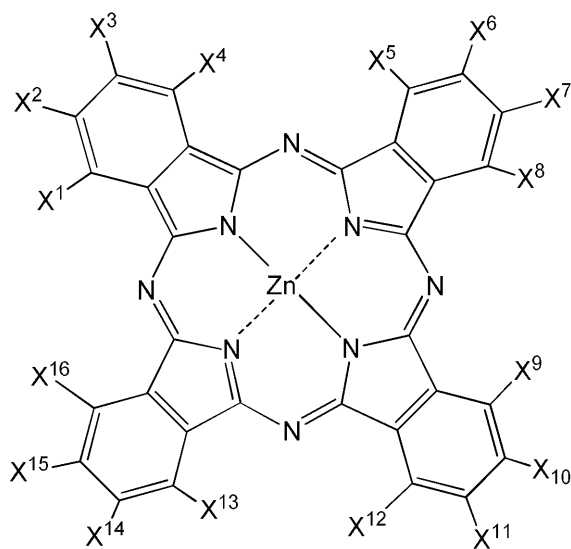
式(103)においては、 R^{131} 、 R^{132} は水素原子が好ましい。また、 R^{133} 、 R^{134} 、各々独立に炭素数1～4個のアルキル基、ジアルキルアミノ基、ハロアルキル基あるいはハロゲン原子を置換基として有していてもよいフェニル基が好ましい。

【0198】

次に、好ましい[D]着色剤の例であるフタロシアニン系着色剤は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系着色剤であり、例えば、以下の構造を有する。

【0199】

【化10】



(104)

式(104)中、 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子または臭素原子を表す。

【0200】

より詳細には、式(104)中、 $X^1 \sim X^{16}$ で表される置換基の数は、好ましくは塩素原子が0個～6個で、臭素原子が10個～16個であり、かつ塩素原子と臭素原子との和が10個～16個であり、より好ましくは、塩素原子が0～3個で、臭素原子が13個～16個であり、かつ塩素原子と臭素原子との和が13～16個であり、さらに好ましくは塩素原子が1個～3個で、臭素原子が13個～15個であり、かつ塩素原子と臭素原子との和が14個～16個である。

【0201】

次に、[D]着色剤に使用可能な無機顔料については、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら(赤色酸化鉄(III))、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等が挙げられる。

【0202】

次に着色組成物に含有される[D]着色剤の含有量について説明する。

[D]着色剤の含有量としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、1質量部～400質量部が好ましく、5質量部～350質量部がより好ましい。[D]着色剤の含有量を上記範囲とすることで、着色組成物のアルカリ現像性や、画素の耐熱性、耐溶媒性と着色パターンおよびカラーフィルタ層としての高輝度化や高コントラスト化が高いレベルでバランス良く達成できる。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 3 】

< [E] 化合物 >

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、その着色パターンの製造に用いられる着色組成物は [E] 化合物を含有することができる。 [E] 化合物は、硬化剤としての機能を果たす化合物である。したがって、便宜上、 [E] 化合物 (硬化剤) や [E] 硬化剤などと称することもある。 [E] 化合物は、下記式 (1) で表される化合物、下記式 (2) で表される化合物、3級アミン化合物、アミン塩、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物である。着色組成物が、その特定の化合物群から選択される [E] 化合物を含有することで着色パターンの低温硬化を実現することができる。併せて、着色組成物の保存安定性を向上させることもできる。以下、各化合物を詳述する。

10

【 0 2 0 4 】

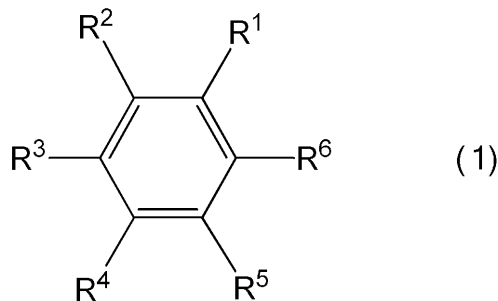
[式 (1) および式 (2) で表される化合物]

[E] 化合物としては、下記式 (1) および式 (2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。 [E] 化合物として、アミノ基と電子欠乏基とを有する、上述の特定化合物を選択することで、着色パターンの低温硬化を実現することができる。併せて、着色組成物の保存安定性を向上させることもできる。さらに得られたカラーフィルタ層を備えた液晶表示素子の電圧保持率をより向上できる。

20

【 0 2 0 5 】

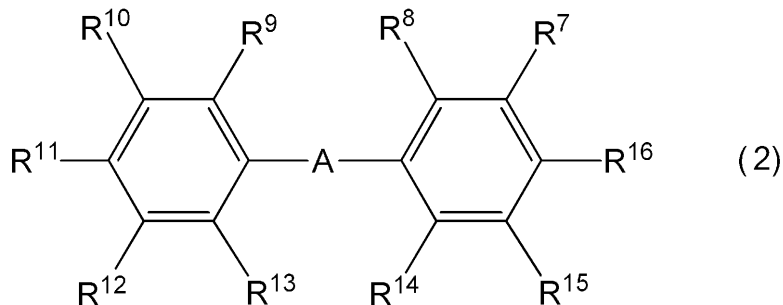
【 化 1 1 】



30

【 0 2 0 6 】

【 化 1 2 】



40

【 0 2 0 7 】

式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基であり、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。

上記式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、そのアミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基で置換されていてもよい。そして、着色組成物に用いられる [E] 化合物の場合、そのアミノ基は、炭素数 1

50

～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。A は、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

【 0 2 0 8 】

上記 R¹ ～ R¹⁶ が示す電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、アシル基、アルキルスルホニル基、アルキルオキシスルフォニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基、スルホニル基等が挙げられる。これらのうち、ニトロ基、アルキルオキシスルフォニル基、トリフルオロメチル基が好ましい。A が示す基としては、スルホニル基、フルオロアルキル基で置換されていてもよいメチレン基が好ましい。

10

【 0 2 0 9 】

上記式 (1) および式 (2) で表される化合物としては、

2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 3 - ビス (4 - アミノフェニル) スクシノニトリル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノフェニルベンゾエート、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、1, 4 - ジアミノ - 2 - クロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - プロモベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ヨードベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ニトロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - トリフルオロメチルベンゼン、2, 5 - ジアミノベンゾニトリル、2, 5 - ジアミノアセトフェノン、2, 5 - ジアミノ安息香酸、2, 2' - ジクロロベンジジン、2, 2' - ジプロモベンジジン、2, 2' - ジヨードベンジジン、2, 2' - ジニトロベンジジン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンが好ましく、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンがより好ましい。

20

【 0 2 1 0 】

上記式 (1) および式 (2) で表される化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用できる。上記式 (1) および式 (2) で表される化合物の含有割合としては、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、0.1 質量部 ～ 20 質量部が好ましく、0.2 質量部 ～ 10 質量部がより好ましい。上記式 (1) および式 (2) で表される化合物の含有割合を上記範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

30

【 0 2 1 1 】

[3 級アミン化合物]

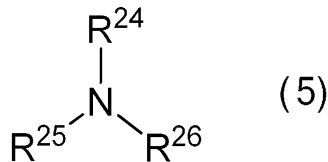
反応性の高い一般的な 1 級アミン化合物や 2 級アミン化合物をエポキシ化合物と共存させると、組成物溶液の保存中にアミンのエポキシ基への求核攻撃により硬化反応が進行し、製品としての品質を損なうおそれがある。しかし、3 級アミンを使用した場合は、比較的反応性が低いことに起因してか組成部中ではエポキシ化合物と共存させても保存安定性は良好となる。

40

3 級アミン化合物としては、下記式 (5) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を使用することができる。

【 0 2 1 2 】

【化 1 3】



【0 2 1 3】

上記式(5)中、 $R^{24} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~18のアリール基または炭素数7~30のアラルキル基である。但し、 R^{24} および R^{25} は互いに結合して、それらが結合する窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。上記アルキル基、アリール基およびアラルキル基は水素原子の一部または全部が置換されていてもよい。

10

【0 2 1 4】

上記 $R^{24} \sim R^{26}$ が示す上記炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、直鎖状または分岐状のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

【0 2 1 5】

上記 $R^{24} \sim R^{26}$ が示す炭素数6~18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

20

上記 $R^{24} \sim R^{26}$ が示す炭素数7~30のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0 2 1 6】

3級アミン化合物としては、例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、トリドデシルアミン、ジブチルベンジルアミン、トリナフチルアミン、N-エチル-N-メチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-フェニル-N-メチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-4-プロモアニリン、N,N-ジメチル-4-メトキシアニリン、N-フェニルピペリジン、N-(4-メトキシフェニル)ピペリジン、N-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、6-ベンジルオキシ-N-フェニル-7-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、2-ジメチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。

30

【0 2 1 7】

これらの3級アミン化合物のうち、トリオクチルアミン、2-ジメチルアミノメチルフェノール、N,N-ジエチルアニリン等が好ましい。3級アミン化合物は、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。着色組成物における3級アミン化合物の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部~10質量部が好ましく、0.5質量部~5質量部がより好ましい。3級アミン化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

40

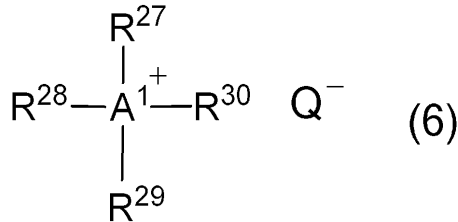
【0 2 1 8】

[アミン塩およびホスホニウム塩]

アミン塩およびホスホニウム塩としては、下記式(6)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0 2 1 9】

【化 1 4】



【 0 2 2 0】

上記式(6)中、 A^{1} は、窒素原子またはリン原子である。 $R^{27} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～18のアリール基または炭素数7～30のアラルキル基である。但し、これらの基は水素原子の一部または全部が置換されていてもよい。 Q^{-} は、1価の陰イオンである。

【 0 2 2 1】

上記 $R^{27} \sim R^{30}$ が示す炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、直鎖状または分岐状の、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

【 0 2 2 2】

上記 $R^{27} \sim R^{30}$ が示す炭素数6～18のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【 0 2 2 3】

上記 $R^{27} \sim R^{30}$ が示す炭素数7～30のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【 0 2 2 4】

上記 Q^{-} が示す1価の陰イオンとしては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、過マンガン酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸二水素イオン、硫化水素イオン、チオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、フェノキシドイオン、テトラフルオロボレートイオン、テトラアリールボレートイオン、ヘキサフルオロアンチモネートイオン等が挙げられる。

【 0 2 2 5】

A^{1} が窒素原子である場合、すなわちアンモニウム塩としては、例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ドデシルジメチルベンジルアンモニウム、塩化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化デシルトリメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、臭化ベンザルコニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウムが挙げられる。

【 0 2 2 6】

A^{1} がリン原子である場合、すなわちホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(p-トリル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(p-エチルフェニル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(p-メトキシフェニル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(p-エトキシフェニル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(p-tert-ブトキシフェニル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(m-トリル)ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ(m-メトキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)フェニルホスホニウム・テトラ(p-トリ

ル)ポレート、テトラ(p-トリル)ホスホニウム・テトラ(p-トリル)ポレート、トリ(p-メトキシフェニル)フェニルホスホニウム・テトラ(p-トリル)ポレート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート、メチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート、p-トリルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられる。

【0227】

これらのアミン塩およびホスホニウム塩のうち、塩化テトラメチルアンモニウム、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネートが好ましい。アミン塩およびホスホニウム塩は、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。着色組成物におけるアミン塩およびホスホニウム塩の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.05質量部～10質量部が好ましく、0.1質量部～5質量部がより好ましい。アミン塩およびホスホニウム塩の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

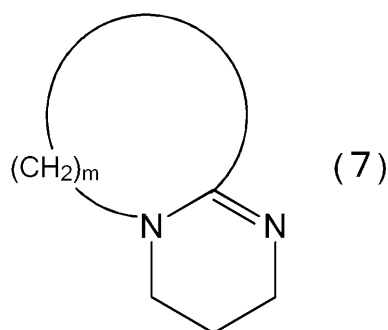
【0228】

[アミジン塩]

アミジン塩としては、下記式(7)で表される化合物の塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0229】

【化15】



【0230】

上記式(7)中、mは2～6の整数である。但し、アルキレン基が有する水素原子の一部または全部が有機基で置換されていてもよい。なお、上記アルキレン基とは、テトラヒドロピリミジン環中のアルキレン基および式(7)において(CH₂)_mで表されるアルキレン基の両方をいう。

【0231】

上記アルキレン基が置換基として有していてもよい有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；

ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、3-ヒドロキシ-t-ブチル基、6-ヒドロキシヘキシル基等の炭素数1～6のヒドロキシアルキル基；

ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、t-ブチルメチルアミノ基、ジn-ヘキシルアミノ基等の炭素数2～12のジアルキルアミノ基等が挙げられる。

【0232】

上記式(7)で表される化合物としては、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-ノン-5(DBN)、1,5-ジアザビシクロ[4,4,0]-デセン-5、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7(DBU)、5-ヒドロキシプロピル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7、5-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7等が挙げられる。これらのうち、DBN

10

20

30

40

50

および DBU が好ましい。

【 0 2 3 3 】

上記式 (7) で表される化合物が塩を形成するための酸としては、有機酸および無機酸が挙げられる。

有機酸としては、例えばカルボン酸、モノアルキル炭酸、芳香族ヒドロキシ化合物、スルホン酸等が挙げられる。

【 0 2 3 4 】

これらの酸のうち、カルボン酸、芳香族ヒドロキシ化合物、スルホン酸が好ましく、飽和脂肪酸、芳香族ヒドロキシ化合物、スルホン酸がより好ましく、強酸であるスルホン酸が特に好ましく、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸が最も好ましい。アミジン塩としては、DBU とトルエンスルホン酸との塩、DBU とオクチルベンゼンスルホン酸との塩、DBN とトルエンスルホン酸との塩、DBN とオクチルベンゼンスルホン酸との塩が好ましい。

10

【 0 2 3 5 】

アミジン塩は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用できる。着色組成物におけるアミジン塩の含有割合としては、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、0.1 質量部 ~ 10 質量部が好ましく、0.5 質量部 ~ 5 質量部がより好ましい。アミジン塩の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【 0 2 3 6 】

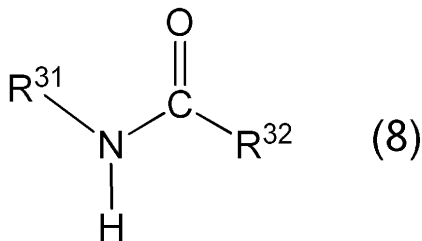
20

[アミド化合物]

アミド化合物としては、下記式 (8) ~ 式 (10) で表されるアミド基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を使用することができる。

【 0 2 3 7 】

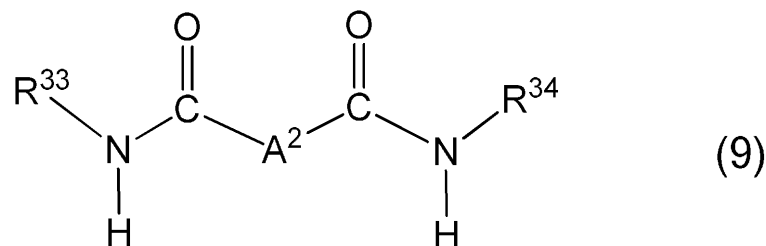
【 化 1 6 】



30

【 0 2 3 8 】

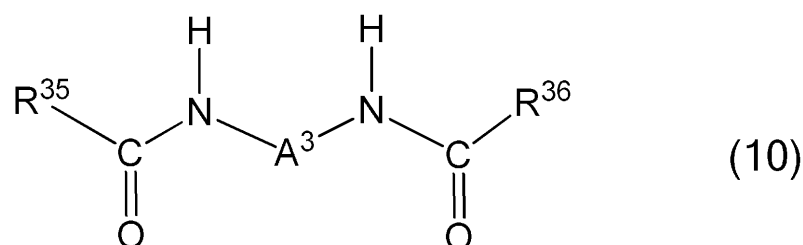
【 化 1 7 】



40

【 0 2 3 9 】

【 化 1 8 】



50

【0240】

上記式(8)中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ビニル基、または2-ピリジル基である。但し、上記炭素数1~12のアルキル基、フェニル基およびナフチル基は、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基またはアセチル基で置換されていてもよい。

上記式(9)中、 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~12のアルキル基またはシクロヘキシル基である。 A^2 は、メチレン基、炭素数2~12のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、またはビニレン基である。但し、上記メチレン基、炭素数2~12のアルキレン基、フェニレン基およびナフチレン基は、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

10

【0241】

上記式(10)中、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~12のアルキル基またはシクロヘキシル基である。 A^3 は、メチレン基、炭素数2~12のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、またはビニレン基である。但し、上記メチレン基、炭素数2~12のアルキレン基、フェニレン基およびナフチレン基は、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0242】

上記式(8)で表されるアミド化合物は分子内に一つのアミド結合を有する化合物である。その具体例としては、例えば、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、フタルアミド酸、アクリルアミド、ベンズアミド、ナフトアミド、ニコチンアミド、イソニコチンアミド等が挙げられる。

20

これらのうち、室温での保存安定性、得られる着色パターン等の耐熱性、電圧保持率等を向上できる観点からアセトアミド、N-メチルアセトアミド、フタルアミド酸が好ましい。

【0243】

上記式(9)および(10)で表される化合物は分子内に2つのアミド結合を有する化合物である。その具体例としては、例えば、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、マロンアミド、スクシンアミド、N,N'-ジアセチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジアセチル-ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジアセチル-ドデシルメチレンジアミン等が挙げられる。

30

これらのうち、保存安定性と低温硬化とを高いレベルで両立できるという観点から、イソフタルアミド、アジピンアミド、N,N'-ジアセチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジアセチル-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0244】

アミド化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。着色組成物におけるアミド化合物の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部~10質量部が好ましく、0.5質量部~5質量部がより好ましい。アミド化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

40

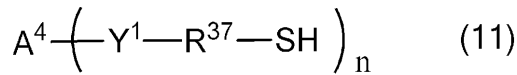
【0245】

[チオール化合物]

チオール化合物としては、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物である。チオール化合物は、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する限り特に限定されるものではないが、下記式(11)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0246】

【化 19】



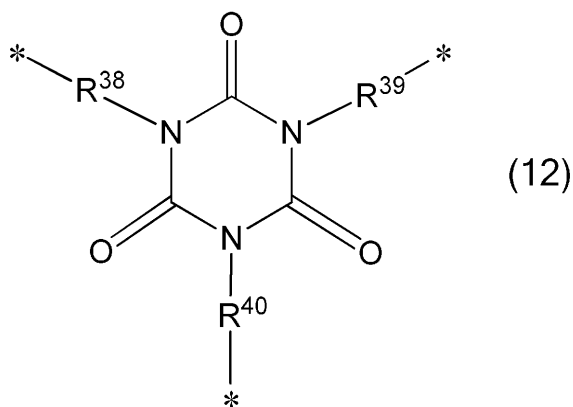
【0247】

式(11)中、 R^{37} は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基である。但し、これらの基は水素原子の一部または全部がアルキル基で置換されていてもよい。 Y^1 は、単結合、 $-CO-$ または $O-CO-^*$ である。但し、 $*$ を付した結合手が R^{37} と結合する。 n は2～10の整数である。 A^4 は、1個または複数個のエーテル結合を有していてもよい炭素数2～70の n 価の炭化水素基、または、 n が3の場合下記式(12)で示される基である。

10

【0248】

【化 20】



20

上記式(12)中、 $R^{38} \sim R^{40}$ は、それぞれ独立してメチレン基または炭素数2～6のアルキレン基である。「 $*$ 」は、それぞれ結合手であることを表す。

【0249】

上記式(11)で表される化合物として、典型的にはメルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル化物などを使用することができる。エステル化物を構成するメルカプトカルボン酸としては、例えばチオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトブタン酸、3-メルカプトペンタン酸等が挙げられる。また、エステル化物を構成する多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、テトラエチレングリコール、ジペンタエリスリトール、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

30

【0250】

上記式(11)で表される化合物としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトペンチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンが好ましい。

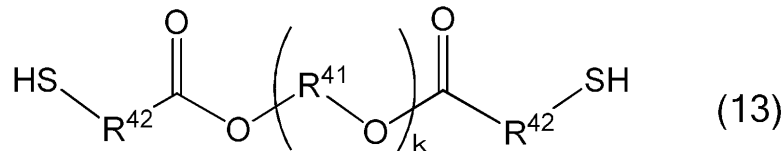
40

【0251】

チオール化合物の1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物としては、下記式(13)～式(15)で表される化合物を用いることもできる。

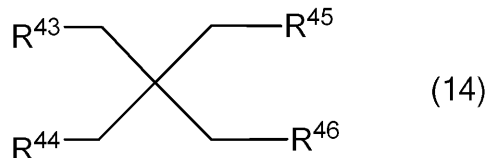
【0252】

【化 2 1】



【 0 2 5 3】

【化 2 2】



10

【 0 2 5 4】

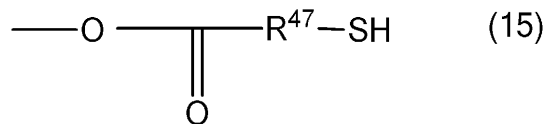
上記式(13)中、 R^{41} は、メチレン基または炭素数2~20のアルキレン基である。 R^{42} は、メチレン基または炭素数2~6の直鎖若しくは分岐アルキレン基である。 k は1~20の整数である。

上記式(14)中、 R^{43} ~ R^{46} は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基または下記式(15)で表される基である。但し、 R^{43} ~ R^{46} の少なくとも1つは下記式(15)で表される基である。

20

【 0 2 5 5】

【化 2 3】



上記式(15)中、 R^{47} は、メチレン基または炭素数2~6の直鎖若しくは分岐アルキレン基である。

【 0 2 5 6】

30

チオール化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。着色組成物におけるチオール化合物の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、1質量部~20質量部が好ましく、5質量部~15質量部がより好ましい。チオール化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【 0 2 5 7】

[ブロックイソシアネート化合物]

ブロックポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を活性水素基含有化合物(ブロック剤)と反応させて常温で不活性としたものであり、これを加熱するとブロック剤が解離してイソシアネート基が再生されるという性質を持つものである。着色組成物がブロックポリイソシアネートを含有することで、効果的な架橋剤としてイソシアネート-水酸基架橋反応が進行し、着色組成物の保存安定性と低温硬化とを高いレベルで両立できる。

40

【 0 2 5 8】

ブロックポリイソシアネート化合物は、脂肪族または脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートと活性水素とを有する化合物(ブロック剤)との公知の反応によって得られる。

【 0 2 5 9】

ジイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘ

50

キサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリジンイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。

【0260】

市販品としては、例えば、

イソシアネート基をメチルエチルケトンのオキシムでブロックしたものとして、デュラネート（登録商標）TPA-B80E、TPA-B80X、E402-B80T、MF-B60XN、MF-B60X、MF-B80M（以上、旭化成工業社）；

イソシアネート基を活性メチレンでブロックしたものとして、デュラネート（登録商標）MF-K60X（旭化成工業社）；

（メタ）アクリロイル基を有するイソシアネート化合物のブロック体として、カレンズ（登録商標）MOI-BP、カレンズ（登録商標）MOI-BM（以上、昭和電工社）が挙げられる。これらのうち、デュラネート（登録商標）E402-B80T、MF-K60Xを用いた場合に高いフレキシブル性が発現し、他との混合系にして使用する事で、自在にその硬さを制御する事ができるため好ましい。

【0261】

ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、例えば、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ピュウレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロファネート型ポリイソシアネート等が挙げられる。硬化性の観点からイソシアヌレート型ポリイソシアネートが好ましい。

【0262】

ブロック剤としては、例えば、アルコール系化合物、フェノール系化合物、活性メチレン系化合物、メルカプタン系化合物、酸アミド系化合物、酸イミド系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、尿素系化合物、オキシム系化合物、アミン系化合物、イミン系化合物、ピリジン系化合物等が挙げられる。

【0263】

アルコール系化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルカルピトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等；

フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等；

活性メチレン系化合物としては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等；

メルカプタン系化合物としては、例えば、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等；

酸アミド系化合物としては、例えば、アセトアニリド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等；

酸イミド系化合物としては、例えば、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等；

イミダゾール系化合物としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等；

ピラゾール系化合物としては、例えば、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3,5-エチルピラゾール等；

尿素系化合物としては、例えば、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等；

オキシム系化合物としては、例えば、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等；

10

20

30

40

50

アミン系化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等；
イミン系化合物としては、例えば、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等
ピリジン系化合物としては、例えば、2 - ヒドロキシピリジン、2 - ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0264】

ブロックポリイソシアネート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。着色組成物におけるブロックポリイソシアネート化合物の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.5質量部～5質量部がより好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物の含有割合を上記範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

10

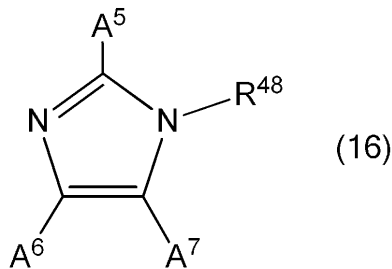
【0265】

[イミダゾール環含有化合物]

イミダゾール環含有化合物としては、下記式(16)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0266】

【化24】



20

【0267】

上記式(16)中、 A^5 、 A^6 、 A^7 および R^{48} は、それぞれ独立して水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基である。また、 A^6 と A^7 は互いに連結して環を形成してもよい。

【0268】

A^5 、 A^6 、 A^7 および R^{48} が示す炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基としては、例えば、

30

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基等の炭素数1～20のアルキル基；

シクロペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～20のシクロアルキル基；

フェニル基、トルイル基、ベンジル基、メチルベンジル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基等の炭素数6～20のアリール基；

40

ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等の炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【0269】

上記炭化水素基は置換されていてもよく、この置換基の具体例としては、

水酸基；

カルボキシ基；

ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキ

50

シブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；

メトキシル基、エトキシル基、n-プロポキシル基、i-プロポキシル基、n-ブトキシル基、2-メチルプロポキシル基、1-メチルプロポキシル基、t-ブトキシル基等の炭素数1~4のアルコキシル基；

シアノ基；

シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等の炭素数2~5のアルコキシカルボニル基；

メトキシカルボニルメトキシル基、エトキシカルボニルメトキシル基、t-ブトキシカルボニルメトキシル基等の炭素数3~6のアルコキシカルボニルアルコキシル基；

フッ素、塩素等のハロゲン原子；

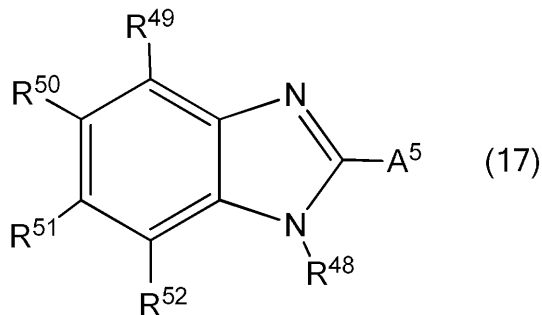
フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等のフルオロアルキル基等が挙げられる。

【0270】

上記A⁶とA⁷が互いに連結して形成する環としては、好ましくは芳香環、炭素数2~20の飽和若しくは不飽和の含窒素複素環が挙げられる。A⁶とA⁷が互いに連結して形成する環が、ベンゼン環の場合のイミダゾール環含有化合物としては、下記式(17)で表される化合物が挙げられる。

【0271】

【化25】



【0272】

上記式(17)中、R⁴⁸およびA⁵は、上記式(16)と同義である。R⁴⁹~R⁵²は、それぞれ独立して置換基を有していてもよい炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状の炭化水素基である。なお、R⁴⁹~R⁵²が示す炭化水素基としては、上記式(16)中の炭化水素基と同様のものを挙げる事ができる。

【0273】

イミダゾール環含有化合物としては、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾールが好ましい。イミダゾール環含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。イミダゾール環含有化合物の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部~10質量部が好ましく、0.5質量部~5質量部がより好ましい。イミダゾール環含有化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、着色組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0274】

<その他の任意成分>

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、その着色パターンの形成に用いられる着色組成物は、上記の[A]アルカリ可溶性樹脂、[B]重合性化合物、[C]重合開始剤、および[D]着色剤に加え、[E]化合物(硬化剤)のほか、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、接着助剤、耐熱性向上剤等の

10

20

30

40

50

その他の任意成分を含有できる。これらの各任意成分は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。以下、各成分を詳述する。

【0275】

[界面活性剤]

界面活性剤は、着色組成物の塗膜形成性をより向上させるために使用できる。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびその他の界面活性剤が挙げられる。

【0276】

フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖および側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基および/またはフルオロアルキレン基を有する化合物が好ましい。

10

【0277】

フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、フタージェント(登録商標)FT-100、同-110、同-140A、同-150、同-250、同-251、同-300、同-310、同-400S、フタージェント(登録商標)FTX-218、同-251(以上、ネオス社)等が挙げられる。

【0278】

シリコン系界面活性剤の市販品としては、例えば、トーレシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、同SF-8428、同DC-57、同DC-190(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン社)等が挙げられる。

20

【0279】

界面活性剤の使用量としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、1.0質量部以下が好ましく、0.7質量部以下がより好ましい。界面活性剤の使用量が1.0質量部を超えると、膜ムラを生じやすくなる。

【0280】

[保存安定剤]

保存安定剤としては、例えば、硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化合物、アミン、ニトロニトロソ化合物等が挙げられ、より具体的には、4-メトキシフェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム等が挙げられる。

30

【0281】

保存安定剤の使用量としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、3.0質量部以下が好ましく、1.0質量部以下がより好ましい。保存安定剤の配合量が3.0質量部を超えると、感度が低下してパターン形状が劣化する場合がある。

【0282】

[接着助剤]

接着助剤は、得られる着色パターンおよびカラーフィルタ層と基板などとの接着性をさらに向上させるために使用できる。接着助剤としてはカルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、オキシラニル基等の反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ましく、例えばトリメトキシシリル安息香酸、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

40

【0283】

接着助剤の使用量としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。接着助剤の使用量が20質量部を超えると、現像残りを生じやすくなる傾向がある。

【0284】

<着色組成物の調製方法>

50

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、その着色パターンの形成に用いられる着色組成物は、[A]アルカリ可溶性樹脂、[B]重合性化合物、[C]重合開始剤、および[D]着色剤のほか、さらに[E]化合物（硬化剤）および必要に応じ添加されるその他の任意成分を均一に混合することによって調製される。この着色組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状で用いられる。

【 0 2 8 5 】

着色組成物の調製に用いられる溶媒としては、必須成分および任意成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。このような溶媒としては、上述した[A]アルカリ可溶性樹脂を製造するために使用できる溶媒として例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 2 8 6 】

例えば、このような溶媒のうち、各成分の溶解性、各成分との反応性、塗膜形成の容易性等の観点から、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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 - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

【 0 2 8 7 】

酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、酢酸エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸 3 - メチル - 3 - メトキシブチル等の酢酸（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

【 0 2 8 8 】

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、ジアセトンアルコール（4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンタン - 2 - オン）、4 - ヒドロキシ - 4 - メチルヘキサン - 2 - オン等のケトン類；

プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート類；

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；

酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、ギ酸 n - ペンチル、酢酸 i - ペンチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、プロピオン酸 n - ブチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸 n - プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 -

10

20

30

40

50

メチルプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、2 - オキシ酪酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。

【0289】

これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、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、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸3 - メトキシブチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酢酸n - ブチル、酢酸i - ブチル、ギ酸n - アミル、酢酸i - アミル、プロピオン酸n - ブチル、酪酸エチル、酪酸i - プロピル、酪酸n - ブチル、ピルピン酸エチルが好ましい。溶媒は単独または2種以上を使用できる。

10

【0290】

さらに、上記溶媒と共に、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶媒を併用することもできる。上記高沸点溶媒は、単独または2種以上を使用できる。

20

【0291】

溶媒の含有量としては限定されないが、得られる着色組成物の塗布性、安定性等の観点から着色組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5質量% ~ 50質量%となる量が好ましく、10質量% ~ 40質量%となる量がより好ましい。着色組成物を溶液状態として調製する場合、固形分濃度（組成物溶液中に占める溶媒以外の成分）は、使用目的や所望の膜厚の値等に応じて任意の濃度（例えば5質量% ~ 50質量%）に設定できる。さらに好ましい固形分濃度は、基板上への塗膜の形成方法により異なるが、これについては後述する。このようにして調製された組成物溶液は、孔径0.5 μ m程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後、使用に供することができる。

30

【0292】

以上の成分と調製方法による着色組成物は、低温硬化により着色パターンを形成することができる。具体的には、200 以下の硬化温度で耐溶媒性等の良好な信頼性を有する着色パターンを得ることができ、さらには180 以下の硬化温度であっても、耐溶媒性等の良好な信頼性を有する着色パターンを得ることができる。そして、低温硬化によって本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層を提供することができる。

【0293】

次に、本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層は、着色パターンを有するが、その着色パターンの上に絶縁膜を設けることが可能である。すなわち、本実施の形態のアレイ基板では、着色パターンとその上の絶縁膜とからカラーフィルタ層を構成することが可能である。この絶縁膜は、着色パターン上、感放射線性樹脂組成物を用いて形成される。そして、絶縁膜は、着色パターンを保護し、さらに、その上に形成される透明電極の優れた特性を実現するための保護膜の機能を備えることも可能である。以下で、本実施の形態のアレイ基板において、カラーフィルタ層の絶縁膜の形成に用いられる感放射線性樹脂組成物について説明する。

40

【0294】

< 感放射線性樹脂組成物 >

50

本実施の形態のアレイ基板において、カラーフィルタ層の絶縁膜の形成に用いられる感放射線性樹脂組成物は、[I]化合物、[I I]重合性化合物、[I I I]重合開始剤および[I V]化合物を含有し、さらに任意成分を含有してもよい。感光性材料である感放射線性樹脂組成物は、感放射線性を利用した露光により低温硬化を実現する。併せて、保存安定性を有し、かつ十分な放射線感度を有する。以下、各成分について説明する。

【 0 2 9 5 】

< [I]化合物 >

感放射線性樹脂組成物に含有される[I]化合物はエポキシ基を有する化合物である。[I]化合物としては、例えば、1分子内に2個以上のオキシラニル基、オキセタニル基、グリシジル基、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基を有する化合物等が挙げられる。

10

【 0 2 9 6 】

1分子内に2個以上の3, 4 - エポキシシクロヘキシル基を有する化合物としては、例えば、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ラクトン変性3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

20

1分子中に2個以上のオキセタニル基(1, 3 - エポキシ構造)を有する化合物としては、例えば1, 4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、ビス{[1 - エチル(3 - オキセタニル)]メチル}エーテル、ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【 0 2 9 7 】

1分子中に2個以上のグリシジル基を有する化合物として、例えば、

ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル等のビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル；

30

1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール

40

のポリグリシジルエーテル；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；

ポリフェノール型エポキシ樹脂；

環状脂肪族エポキシ樹脂；

脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル；

高級脂肪酸のグリシジルエステル；

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等が挙げられる。

【 0 2 9 8 】

これらの市販品としては、例えば、

50

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂として、エピコート 1001、同 1002、同 1003、同 1004、同 1007、同 1009、同 1010、同 828（以上、ジャパンエポキシレジン社）等；

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂として、エピコート 807（ジャパンエポキシレジン社）等；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エピコート 152、同 154、同 157S65（以上、ジャパンエポキシレジン社）、EPPN201、同 202（以上、日本化薬社）等；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EOCN（登録商標）102、同 103S、同 104S、1020、1025、1027（以上、日本化薬社）、エピコート 180S75（ジャパンエポキシレジン社）等；

ポリフェノール型エポキシ樹脂として、エピコート 1032H60、同 XY-4000（以上、ジャパンエポキシレジン社）等；

環状脂肪族エポキシ樹脂として、CY-175、同 177、同 179、アラルダイト CY-182、同 192、184（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社）、ERL-4234、4299、4221、4206（以上、U.C.C社）、ショーダイン 509（昭和電工社）、エピクロン 200、同 400（以上、大日本インキ社）、エピコート 871、同 872（以上、ジャパンエポキシレジン社）、ED-5661、同 5662（以上、セラニーズコーティング社）等；

脂肪族ポリグリシジルエーテルとしてエポライト 100MF（共栄社化学社）、エピオール（登録商標）TMP（日本油脂社）等が挙げられる。

これらのうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびポリフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0299】

上記に例示したような [I] 化合物と、後述するカルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物とが共に感放射線性組成物に含有される場合における、上記に例示した [I] 化合物の使用量としては、後述するカルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 100 質量部に対して、50 質量部以下が好ましく、30 質量部以下がより好ましく、2 質量部～15 質量部の範囲内とすることが特に好ましい。

【0300】

[I] 化合物は重合体であることが好ましく、この重合体がカルボキシル基をさらに有することがより好ましい。[I] 化合物が、カルボキシル基を持つ構造を有することで感放射線性樹脂組成物は、耐熱性、耐光性、耐薬品性、透過率、平坦性等により優れる硬化膜を形成できる。

【0301】

[I] 化合物としては、上述したカラーフィルタ層の着色パターンの形成に用いられた着色組成物に含有される [A] アルカリ可溶性樹脂と同様の共重合体を用いることができる。例えば、上述した (A1) 不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種 ((A1) 化合物) と、(A2) エポキシ基含有不飽和化合物 ((A2) 化合物) とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。その場合、感放射線性樹脂組成物は、感放射線性を利用した露光・現像によって低温硬化を実現するとともに、容易に微細かつ精巧なパターンを形成することも可能である。

【0302】

< [II] 重合性化合物 >

[II] 重合性化合物としては、上述した本実施形態のアレイ基板のカラーフィルタ層の着色パターンにおいて、その形成に用いられる着色組成物に含有される [B] 重合性化合物と同様の化合物を用いることができる。

【0303】

[II] 重合性化合物は、単独で、または 2 種以上を混合して使用できる。感放射線性樹脂組成物における [II] 重合性化合物の含有割合としては、カルボキシル基を有する

共重合体である [I] 化合物 100 質量部に対して、20 質量部 ~ 200 質量部が好ましく、40 質量部 ~ 160 質量部がより好ましい。[I I] 重合性化合物の含有割合を上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物は、密着性に優れ低露光量においても十分な硬度を有した硬化膜を形成でき、優れた絶縁膜を提供できる。

【 0304 】

< [I I I] 重合開始剤 >

[I I I] 重合開始剤は感放射線性重合開始剤であり、放射線に感応して重合反応を開始しうる活性種を生じる成分である。本実施形態のアレイ基板のカラーフィルタ層の着色パターンにおいて、その形成に用いられる着色組成物に含有される [C] 重合開始剤と同様の化合物を用いることができる。

10

【 0305 】

[I I I] 重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。感放射線性樹脂組成物における [I I I] 重合開始剤の含有割合としては、カルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 100 質量部に対して、1 質量部 ~ 40 質量部が好ましく、5 質量部 ~ 30 質量部がより好ましい。[I I I] 重合開始剤の含有割合を 1 質量部 ~ 40 質量部とすることで、感放射線性樹脂組成物は、低露光量の場合でも高い硬度および密着性を有する絶縁膜を形成できる。

【 0306 】

< [I V] 化合物 >

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、その絶縁膜の形成に用いられる感放射線性樹脂組成物は、アミノ基と電子吸引性基とを有する [I V] 化合物を含有することで、感放射線性樹脂組成物の低温硬化における硬化膜の硬化促進を実現できる。併せて、保存安定性も実現する。さらに、得られた絶縁膜を有するカラーフィルタ層を備えた液晶表示素子の電圧保持率を高いレベルで保持できる。

20

【 0307 】

[I V] 化合物は、上記式 (1) および式 (2) で表わされる化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。式 (1) および式 (2) で表わされる化合物の構造の詳細については、上述の着色組成物に含有される [E] 化合物を説明する際に説明した。よって、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基であり、そのアミノ基の水素原子の全部または一部が炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基で置換されていてもよいが、感放射線性樹脂組成物に用いられる [I V] 化合物の場合、そのアミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基で置換されていてもよい。

30

【 0308 】

[I V] 化合物としては、

2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 3 - ビス (4 - アミノフェニル) スクシノニトリル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノフェニルベンゾエート、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、1, 4 - ジアミノ - 2 - クロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - プロモベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ヨードベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ニトロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - トリフルオロメチルベンゼン、2, 5 - ジアミノベンゾニトリル、2, 5 - ジアミノアセトフェノン、2, 5 - ジアミノ安息香酸、2, 2' - ジクロロベンジジン、2, 2' - ジプロモベンジジン、2, 2' - ジヨードベンジジン、2, 2' - ジニトロベンジジン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンが好ましく、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンがより好ましい。

40

【 0309 】

50

感放射線性樹脂組成物における [I V] 化合物の含有割合としては、カルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部 ~ 2 0 質量部が好ましく、0 . 2 質量部 ~ 1 0 質量部がより好ましい。 [I V] 化合物の含有割合を 0 . 1 質量部 ~ 1 0 質量部とすることで、感放射線性樹脂組成物から形成される絶縁膜の硬化促進を実現することができる。併せて、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を向上し、さらに、得られた絶縁膜を有するカラーフィルタ層を備えた液晶表示素子の電圧保持率を高いレベルで保持できる。

【 0 3 1 0 】

< その他の任意成分 >

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、絶縁膜の形成に用いられる感放射線性樹脂組成物は、上述した [I] 化合物、 [I I] 重合性化合物、 [I I I] 重合開始剤、および [I V] 化合物に加え、所期の効果を損なわない範囲で必要に応じて [V] 接着助剤、 [V I] 界面活性剤、 [V I I] 保存安定剤および [V I I I] 耐熱性向上剤等の任意成分を含有できる。これらの各任意成分は、単独で使用してもよいし 2 種以上を混合して使用してもよい。以下、順に詳述する。

10

【 0 3 1 1 】

[[V] 接着助剤]

[V] 接着助剤は、得られる絶縁膜とその下にある層との接着性をさらに向上させるために使用できる。このような [V] 接着助剤としては、上述した着色組成物のその他の任意成分である接着助剤と同様の化合物を用いることができる。

20

【 0 3 1 2 】

[V] 接着助剤の使用量としては、カルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 1 0 0 質量部に対して、2 0 質量部以下が好ましく、1 5 質量部以下がより好ましい。 [V] 接着助剤の使用量が 2 0 質量部を超えると現像残りを生じやすくなる傾向がある。

【 0 3 1 3 】

[[V I] 界面活性剤]

[V I] 界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗膜形成性をより向上させるために使用できる。 [V I] 界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびその他の界面活性剤が挙げられるが、上述した着色組成物のその他の任意成分である界面活性剤と同様のものを用いることができる。

30

【 0 3 1 4 】

[V I] 界面活性剤の使用量としては、カルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 1 0 0 質量部に対して、1 . 0 質量部以下が好ましく、0 . 8 質量部以下がより好ましい。 [V I] 界面活性剤の使用量が 1 . 0 質量部を超えると、膜ムラを生じやすくなる。

【 0 3 1 5 】

[[V I I] 保存安定剤]

[V I I] 保存安定剤としては、上述した着色組成物のその他の任意成分である保存安定剤と同様のものを用いることができ、例えば、硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化合物、アミン、ニトロニトロソ化合物等が挙げられ、より具体的には、4 - メトキシフェノール、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム等が挙げられる。

40

【 0 3 1 6 】

[V I I] 保存安定剤の使用量としては、カルボキシル基を有する共重合体である [I] 化合物 1 0 0 質量部に対して、3 . 0 質量部以下が好ましく、1 . 0 質量部以下がより好ましい。 [V I I] 保存安定剤の配合量が 3 . 0 質量部を超えると、感放射線性樹脂組成物の感度が低下してパターン形状が劣化する場合がある。

【 0 3 1 7 】

[[V I I I] 耐熱性向上剤]

[V I I I] 耐熱性向上剤としては、上述した着色組成物のその他の任意成分である耐

50

熱安定剤と同様のものを用いることができる。

【V I I I】耐熱性向上剤の使用量としては、カルボキシル基を有する共重合体である【I】化合物100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。【V I I I】耐熱性向上剤の配合量が50質量部を超えると、感放射線性樹脂組成物の感度が低下してパターン形状が劣化する場合がある。

【0318】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、その絶縁膜を形成する感放射線性樹脂組成物は、【I】化合物、【I I】重合性化合物、【I I I】重合開始剤および【I V】化合物に加え、所期の効果を損なわない範囲で必要に応じて上述した任意成分を所定の割合で混合することにより調製される。この感放射線性樹脂組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。

10

【0319】

感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、【I】化合物、【I I】重合性化合物、【I I I】重合開始剤、【I V】化合物および任意成分を均一に溶解または分散し、各成分と反応しないものが用いられる。このような溶媒としては、本実施形態のカラーフィルタ層の着色パターンの形成に用いられる着色組成物の調製に使用する溶媒として例示したものが挙げられる。溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【0320】

感放射線性樹脂組成物の溶媒として、高沸点溶媒を併用する場合、その使用量としては、全溶媒量に対して、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が特に好ましい。高沸点溶媒の使用量が50質量%以下の時、塗膜の膜厚均一性、感度および残膜率が良好となる。

20

【0321】

感放射線性樹脂組成物を溶液状態として調製する場合、固形分濃度（組成物溶液中に占める溶媒以外の成分）は、使用目的や所望の膜厚の値等に応じて任意の濃度（例えば、5質量%～50質量%）に設定できる。より好ましい固形分濃度としては、基板上への塗膜の形成方法により異なるが、これについては後述する。このようにして調製された組成物溶液については、孔径0.5μm程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後、使用に供することができる。

30

【0322】

以上の成分と調製方法による感放射線性樹脂組成物は、低温硬化によりカラーフィルタ層の絶縁膜を形成することができる。具体的には、200以下の硬化温度で、さらには180以下の硬化温度であっても、良好な信頼性を有する絶縁膜を得ることができる。そして、低温硬化によって本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層を提供することができる。

【0323】

次に、本実施の形態のアレイ基板から本実施の形態の液晶表示素子を製造する場合、上述したアレイ基板の着色パターン上の透明電極の上に液晶配向用の配向膜を設ける。そして、配向膜を有するアレイ基板を製造する。配向膜は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤または光配向性基を有さないポリイミドを含む液晶配向剤を用いて得ることができる。その場合、200以下の加熱温度で配向膜を形成することが可能となる。次に、配向膜を形成する液晶配向剤について、特にその主要成分について説明する。

40

【0324】

<液晶配向剤>

本実施の形態のアレイ基板において配向膜を形成する液晶配向剤は、上述のように、光配向性基を有する【L】感放射線性重合体、または光配向性基を有さない【M】ポリイミドを主要な成分として含有する液晶配向剤である。これらはいずれも、例えば、200以下など、低温の加熱温度で配向膜を形成することが可能である。特に、光配向性基を有

50

する〔L〕感放射線性重合体を含有する液晶配向剤が、より低温での配向膜形成が可能であって好ましい。また、本実施の形態のアレイ基板の配向膜を形成する液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限り〔N〕その他の成分を含有することができる。以下、それら成分について説明する。

【0325】

〔〔L〕感放射線性重合体〕

本実施の形態のカラーフィルタの配向膜を形成する液晶配向剤に含有される〔L〕感放射線性重合体は、光配向性基を有する重合体である。この〔L〕感放射線性重合体が有する光配向性基は、光照射により膜に異方性を付与する官能基であり、本実施の形態では、特に、光異性化反応及び光二量化反応の少なくともいずれかを生じることにより膜に異方性を与える基である。

10

【0326】

光配向性基として具体的には、アゾベンゼン、スチルベン、 α -イミノ- β -ケトエステル、スピロピラン、スピロオキサジン、桂皮酸、カルコン、スチルバゾール、ベンジリデンフタルイミジン、クマリン、ジフェニルアセリレンおよびアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物由来の構造を有する基である。上述の光配向性基としては、これらの中でも、桂皮酸由来の構造を有する基が特に好ましい。

【0327】

光配向性基を有する〔L〕感放射線性重合体としては、上述の光配向性基が直接または連結基を介して結合された重合体であるのが好ましい。そのような重合体としては、例えば、ポリアミック酸およびポリイミドの少なくともいずれかの重合体に上述の光配向性基が結合したものの、ポリアミック酸およびポリイミドとは別の重合体に上述の光配向性基が結合したものが挙げられる。後者の場合、光配向性基を有する重合体の基本骨格としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルエーテル、ポリオレフィン、ポリオルガノシロキサン等を挙げることができる。

20

感放射線性重合体としては、ポリアミック酸、ポリイミドまたはポリオルガノシロキサンを基本骨格とするものが好ましい。また、これらの中でも、ポリオルガノシロキサンが特に好ましく、例えば、国際公開(WO)第2009/025386号に記載された方法により得ることができる。

【0328】

30

〔〔M〕ポリイミド〕

本実施の形態のカラーフィルタの配向膜を形成する液晶配向剤に含有される〔M〕ポリイミドは、光配向性基を有さないポリイミドである。

このような光配向性基を有さない〔M〕ポリイミドは、光配向性基を有さないポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。このようなポリアミック酸は、例えば、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させることにより得ることができ、特開2010-97188号公報に記載されるようにして得ることができる。

【0329】

〔M〕ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造が併存する部分イミド化物であってもよい。〔M〕ポリイミドは、そのイミド化率が30%以上であることが好ましく、50%~99%であることがより好ましく、65%~99%であることがより好ましい。このイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部がイソイミド環であってもよく、例えば、特開2010-97188号公報に記載されるようにして得ることができる。

40

【0330】

〔〔N〕その他の成分〕

50

本実施の形態のカラーフィルタの配向膜を形成する液晶配向剤は、光配向性基を有する感放射線性重合体および光配向性基を有さないポリイミド以外の〔N〕その他の成分を含有することができる。〔N〕その他の成分としては、例えば、光配向性基を有する〔L〕感放射線性重合体および光配向性基を有さない〔M〕ポリイミド以外の重合体、硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤、エポキシ化合物、官能性シラン化合物、界面活性剤、光増感剤などを挙げることができる。

【0331】

<カラーフィルタ層およびアレイ基板並びにそれらの製造方法>

本実施の形態のアレイ基板の製造においては、上述した着色組成物から着色パターンを形成してカラーフィルタ層を形成するための工程が主要な製造工程として含まれる。そして、着色パターンの上には絶縁膜を形成してカラーフィルタ層を構成することも可能である。その場合、さらに、上述した感放射線性樹脂組成物から絶縁膜を形成するための工程が、主要な製造工程として含まれるようになる。以下、カラーフィルタ層およびアレイ基板並びにこれらの製造方法について説明する。

10

【0332】

本実施の形態のアレイ基板の製造方法では、着色パターンからなるカラーフィルタ層が形成され、少なくとも下記の工程〔1〕～〔3〕を下記の順で含むことが好ましい。

〔1〕着色組成物の塗膜を、スイッチング能動素子や電極等（ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ソース配線、およびゲート配線など。以下、電極等と総称することができる。）の形成された基板上に形成する工程（以下、「〔1〕工程」と称することがある。）

20

〔2〕着色組成物の塗膜に着色パターンを形成する工程（以下、「〔2〕工程」と称することがある。）

〔3〕着色パターンが形成された塗膜を200以下で硬化する工程（以下、「〔3〕工程」と称することがある。）

【0333】

そして、カラーフィルタ層は着色パターンの上に絶縁膜を有することができる。その場合、上記〔3〕工程のあとに、下記の工程〔4〕～〔7〕を下記の順で含むことができる。

〔4〕感放射線性樹脂組成物の塗膜を〔3〕工程の後の基板上に形成する工程（以下、「〔4〕工程」と称することがある。）

30

〔5〕〔4〕工程での、基板上の感放射線性樹脂組成物の塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程（以下、「〔5〕工程」と称することがある。）

〔6〕放射線が照射された塗膜を現像する工程（以下、「〔6〕工程」と称することがある。）

〔7〕現像された塗膜を200以下で硬化する工程（以下、「〔7〕工程」と称することがある。）

【0334】

以上の各工程を含む、本実施形態のアレイ基板の製造方法により、上述した着色組成物を用いて、スイッチング能動素子や電極等の形成された基板上に、カラーフィルタ層の着色パターンを形成することができる。そして、カラーフィルタ層の絶縁膜を形成する場合は、上述した感放射線性樹脂組成物を用いて、形成された着色パターンの上に絶縁膜を形成することができる。その結果、耐熱性、耐薬品性、電圧保持率等が良好なカラーフィルタを形成することができる。

40

【0335】

また、着色パターンを形成してアレイ基板のカラーフィルタ層を製造する場合、硬化工程である〔3〕工程において、低温硬化を実現できる。従って、上述の着色組成物には着色剤として耐熱性に課題がある染料を使用することができる。さらに、絶縁膜を着色パターンの上に形成してカラーフィルタ層を製造する場合は、それぞれの硬化工程で低温硬化を実現することができる。具体的には、上記〔3〕工程において、そして、上記〔7〕

50

工程において、それぞれ200以下の温度で硬化が可能となる。従って、カラーフィルタ層が着色パターン上に絶縁膜を有する場合であっても、着色パターンの着色組成物には着色剤として耐熱性に課題がある染料を使用することができる。そのため、色特性に優れたカラーフィルタを製造することができる。さらに、以上のようにして製造されるカラーフィルタは、省エネルギーの観点から低温硬化が望まれる場合においても好適なカラーフィルタとなる。以下、各工程について詳述する。

【0336】

[[1]工程]

本工程では上述の着色組成物の塗膜を基板上に形成する。この基板には、スイッチング能動素子、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ソース配線、およびゲート配線などが形成されている。これら能動素子等は、基板上、通常の半導体膜成膜と、絶縁膜成膜と、

10

フォトリソグラフィ法によるエッチングを繰り返すことにより形成されたものである。この基板の表面上に、例えば、赤色の[D]着色剤を含有する着色組成物を塗布した後、プレベークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。基板上に着色パターンを形成する他の方法としては、特開平7-318723号公報、特開2000-310706号公報等に関示されているインクジェット方式により各色の画素を得る方法も利用できる。

【0337】

基板の材料としては、例えば、ソーダライムガラスや無アルカリガラス等のガラス、シリコン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等が挙げられる。また、これらの基板には、所望によりシランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

20

【0338】

着色組成物を基板に塗布する方法としては、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンコート法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法等が挙げられる。これらのうち、スピンコート法、スリットダイ塗布法が好ましい。

プレベークは、通常、減圧乾燥と加熱乾燥を組み合わせで行われる。減圧乾燥としては、通常50Pa～200Paに到達するまで行う。また、加熱乾燥の条件としては、通常70～110で1分間～10分間程度である。

30

乾燥後の膜厚としては、通常0.6μm～8.0μm、好ましくは1.2μm～5.0μmである。

【0339】

[[2]工程]

[2]工程では、[1]工程で形成した塗膜にフォトマスクを介して露光をし、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去することにより赤色の画素パターンが所定の配列で配置された画素アレイが形成され、着色パターンを得ることができる。

【0340】

次いで、緑色または青色の各着色組成物を用い、上述の[1]工程および[2]工程を繰り返し緑色の画素アレイおよび青色の画素アレイを同一基板上に順次形成する。これにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本実施形態においては、各色の画素を形成する順序および色数は、上記のものに限定されない。

40

【0341】

また、ブラックマトリックスは、スパッタや蒸着により成膜したクロム等の金属薄膜を、フォトリソグラフィ法を利用して所望のパターンとすることにより形成できるが、黒色の着色剤を含有する着色組成物を用いて、上記画素の形成の場合と同様にして形成できる。

【0342】

放射線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンゲステンラン

50

ブ、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、YAGレーザ、XeClエキシマーレーザ、窒素レーザ等のレーザ光源等が挙げられる。波長が190nm～450nmの範囲にある放射線が好ましい。放射線の露光量は、 $10\text{ J/m}^2 \sim 10,000\text{ J/m}^2$ が好ましい。

【0343】

アルカリ現像液としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネンが好ましい。

【0344】

アルカリ現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤等を適量添加できる。尚、アルカリ現像後は通常、水洗する。現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用できる。現像条件としては、常温で5秒～300秒が好ましい。

【0345】

[[3]工程]

[2]工程で着色パターンを形成した後、硬化（ポストバークとも言う）を行うことにより、着色パターンを硬化させることができ、着色パターンの形成を完了することができる。ポストバークの加熱条件としては200以下である。ポストバークの加熱時間としては、10分間～60分間である。本実施の形態ではポストバーク温度が低温であっても、耐溶媒性等の良好な着色パターンを得ることができる。具体的には、ポストバーク温度が200以下であっても、さらには180以下であっても、十分な耐溶媒性等を有するカラーフィルタが得られる。画素の膜厚としては、通常0.5 μm ～5.0 μm 、1.0 μm ～3.0 μm が好ましい。なお、実際に商業上要求されるレベルまで硬度等を高めるためには通常120を超える温度での硬化工程が必要とされる。そして、180以下の範囲内で、より高い温度での硬化が好ましい。

【0346】

そして、着色パターンの形成の後、スパッタリング法などを利用して、着色パターンの上に、例えば、ITOからなる透明導電層を形成する。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングして、着色パターン上に透明電極を形成することができる。

以上の製造方法に従い、着色パターンを製造し、本実施の形態のアレイ基板を製造することができる。上述のように、本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層の着色パターンは、着色組成物を適当な基板上に塗布・パターンニングした後、200以下の低温硬化により硬化して形成される。したがって、本実施の形態のアレイ基板では、200以下の低温硬化による製造が可能である。

【0347】

また、本実施の形態のアレイ基板のカラーフィルタ層が、着色パターンの上に絶縁膜を有する場合は、上記[3]工程の後、透明電極の形成の前に、以下の[4]工程から[7]工程を実施して絶縁膜を形成する。

【0348】

[[4]工程]

[3]工程の後、その着色パターンの形成された基板において、着色パターンの上に感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。

塗布法により塗膜を形成する場合、着色パターンの形成された基板の上に感放射線性樹脂組成物の溶液を塗布し、次いで、好ましくは塗布面を加熱（プレバーク）することにより、塗膜を形成することができる。塗布法に用いる組成物溶液の固形分濃度としては、5質量%～50質量%が好ましく、10質量%～40質量%がより好ましく、15質量%～35質量%が特に好ましい。感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法としては、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリット塗布法（スリット

10

20

30

40

50

ダイ塗布法)、バー塗布法、インクジェット塗布法等の適宜の方法が採用できる。これらのうち、スピンコート法またはスリット塗布法が好ましい。

【0349】

上述のプレベークの条件としては、各成分の種類、配合割合等によって異なるが、70～120 が好ましく、1分間～15分間程度である。塗膜のプレベーク後の膜厚は、0.5 μm～10 μmが好ましく、1.0 μm～7.0 μm程度がより好ましい。

【0350】

[[5] 工程]

次いで、[4] 工程で形成された塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する。このとき、塗膜の一部にのみ照射する際には、例えば、所定のパターンを有するフォトマスクを介して照射する方法によることができる。

照射に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線等が挙げられる。このうち波長が250 nm～550 nmの範囲にある放射線が好ましく、365 nmの紫外線を含む放射線がより好ましい。

【0351】

放射線照射量(露光量)は、照射される放射線の波長365 nmにおける強度を照度計(OAI model 356、Optical Associates Inc. 製)により測定した値として、100 J/m²～5,000 J/m²が好ましく、200 J/m²～3,000 J/m²がより好ましい。

本実施形態のアレイ基板のカラーフィルタ層において、絶縁膜形成に用いられる感放射線性樹脂組成物は、従来知られている絶縁膜形成の組成物と比較して放射線感度が高く、上記放射線照射量が700 J/m²以下、さらには600 J/m²以下であっても所望の膜厚、良好な形状、優れた密着性および高い硬度の絶縁膜を得ることができる利点を有する。

【0352】

[[6] 工程]

次に、放射線照射後の塗膜を現像することにより、不要な部分を除去して、所定のパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ性化合物の水溶液が使用できる。上述のアルカリ性化合物の水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を適量添加して使用することもできる。さらに、界面活性剤をそのみで、または、上述の水溶性有機溶媒を添加とともに、適量添加して使用することもできる。

【0353】

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等のいずれでもよく、現像時間は、常温で10秒～180秒間程度が好ましい。現像処理に続いて、例えば、流水洗浄を30秒～90秒間行った後、圧縮空気や圧縮窒素で風乾することによって所望のパターンが得られる。

【0354】

[[7] 工程]

次いで、得られたパターン状塗膜を、ホットプレート、オープン等の適当な加熱装置により硬化(ポストベークとも言う)することによって、硬化膜として絶縁膜が得られる。硬化温度としては、200 以下が好ましい。そして、180 以下であっても十分な特性の絶縁膜が得られる。具体的には、100～200 が好ましく、低温硬化と信頼性を高いレベルで両立させようとする場合、150～180 がより好ましい。硬化時間としては、例えば、ホットプレート上では5分間～30分間、オープン中では30分間～180分間が好ましい。感放射線性樹脂組成物は、上述のように[IV]化合物を含有するため、このように低い低温硬化を実現することができる。併せて、保存安定性を実現するとともに、十分な解像度および放射線感度を有する。

10

20

30

40

50

【0355】

従って、感放射線性樹脂組成物は、低温硬化が望ましい染料使用の着色パターンと組み合わせられて用いられる絶縁膜の形成材料として好適に用いられる。

そして、上述のように、絶縁膜の形成の後、スパッタリング法などを利用して、絶縁膜の上に、例えば、ITOからなる透明導電層を形成する。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングして、絶縁膜上に透明電極を形成することができる。

【0356】

以上の製造方法に従い、着色パターンを製造し、その上に絶縁膜を形成して本実施の形態のアレイ基板であって、カラーフィルタ層が絶縁膜を有しているアレイ基板を製造することができる。その場合、上述のように、アレイ基板のカラーフィルタ層の着色パターンは、着色組成物を適当な基板上に塗布・パターンニングした後、硬化して形成される。絶縁膜も同様に感放射線性樹脂組成物を塗布・パターンニングした後、硬化して形成される。そして、着色組成物と感放射線性樹脂組成物はいずれも、200 以下の低温硬化により着色パターンと絶縁膜を形成することができる。

10

【0357】

したがって、本実施の形態のアレイ基板は、カラーフィルタ層が絶縁膜を有する場合であっても、200 以下の低温硬化による製造が可能である。そして、本実施の形態のアレイ基板では、着色パターンを形成した後に絶縁膜を形成する。絶縁膜が200 以下の低温硬化により形成できるため、着色パターンは形成の後に、絶縁膜形成のための高温加熱の状態に晒されることがない。したがって、色特性に優れるものの耐熱性に課題を有する染料を着色剤として使用しても、工程劣化を低減することが可能となる。

20

【0358】

さらに、上述のように、着色組成物と感放射線性樹脂組成物は、同様の材料を用いて構成される感放射線性の樹脂組成物とすることが可能である。したがって、本実施の形態のアレイ基板であって、カラーフィルタ層が絶縁膜を有しているアレイ基板の製造時においては、後の絶縁膜形成を考慮し、着色パターン形成時の硬化温度を調整することができる。すなわち、基板上、着色パターンの最適な硬化温度に比べ、低い硬化温度によって着色パターンを形成する。その後、着色パターン上に形成される絶縁膜の硬化加熱により、着色パターンに対しても加熱をすることが可能である。

30

【0359】

例えば、着色パターンと絶縁膜の最適な硬化温度がそれぞれ200 以下であり、具体的には180 であった場合、着色パターンを、例えば、150 の硬化温度で形成しておくことができる。次いで、その着色パターンの上に感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成し、最適な180 で硬化することにより、絶縁膜を形成する。その結果、その下層に形成されている着色パターンにも加熱がなされ、所望の状態の着色パターンと絶縁膜を備えた本実施の形態のカラーフィルタを得ることが可能となる。

【0360】

次に、本実施の形態のアレイ基板から本実施の形態の液晶表示素子を製造する場合、上述したアレイ基板の着色パターン上の透明電極の上に液晶配向用の配向膜を設け、配向膜を有したアレイ基板を製造する。以下、配向膜の形成工程について説明する。

40

【0361】

上述したアレイ基板を用い、透明電極上に、上述した液晶配向剤を、例えば、ロールコーター法、スピナ法、印刷法、インクジェット法などの適宜の塗布方法により塗布する。次いで、液晶配向剤の塗布されたアレイ基板をプレバークし、その後、ポストバークすることにより塗膜を形成する。プレバーク条件としては、例えば、40 ~ 120 で0.1分間~5分間である。ポストバーク条件としては、好ましくは120 ~ 230、より好ましくは150 ~ 200、さらに好ましくは150 ~ 180 で、好ましくは5分間~200分間、より好ましくは10分間~100分間である。ポストバーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは0.001 μm ~ 1 μmであり、より好ましくは0.005 μ

50

m ~ 0.5 μmである。

【0362】

液晶配向剤を塗布する際に使用される液晶配向剤の固形分濃度（液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合）は、粘性、揮発性などを考慮して適宜に選択されるが、好ましくは1重量% ~ 10重量%の範囲である。

【0363】

光配向性基を有する[L]感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いる場合は、上述の塗膜に直線偏光もしくは部分偏光された放射線、または非偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する。ここで、放射線としては、例えば、150nm ~ 800nmの波長の光を含む紫外線および可視光線を用いることができる。特に、放射線としては、300nm ~ 400nmの波長の光を含む紫外線が好ましい。使用する放射線が直線偏光または部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせてもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向である必要がある。

放射線の照射量としては、好ましくは1 J/m²以上10,000 J/m²未満であり、より好ましくは10 J/m² ~ 3,000 J/m²である。

【0364】

光配向性基を有さない[M]ポリイミドを含む液晶配向剤を用いる場合は、ポストバーク後の塗膜をそのまま配向膜として使用することができる。そして、必要に応じてポストバーク後の塗膜に対し、例えば、ナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦る処理（ラビング処理）を施して、液晶配向能を付与することも可能である。

以上のように、アレイ基板上に配向膜を形成して、配向膜を有するアレイ基板を製造する場合、上述の液晶配向剤を使用し、200以下の加熱温度、さらに、180以下の加熱温度で配向膜を形成することが可能である。したがって、上述した[1]工程 ~ [3]工程で形成された、カラーフィルタ層の着色パターンが、配向膜の形成工程で高温の状態に晒されることを避けることができる。

【実施例】

【0365】

以下、実施例に基づき本発明の実施形態を詳述するが、この実施例によって本発明が限定的に解釈されるものではない。

【0366】

<着色パターンの形成と評価>

実施例1

[[A]アルカリ可溶性樹脂(A-1)の合成]

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5質量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル220質量部を仕込んだ。引き続き、(A1)化合物としてメタクリル酸18質量部、(A2)化合物としてメタクリル酸2-メチルグリシジル14質量部およびメタクリル酸グリシジル20質量部、(A4)化合物としてスチレン10質量部、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン-8-イル23質量部およびメタクリル酸メチル15質量部を仕込み、窒素置換したのち、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持して重合することにより、共重合体であるアルカリ可溶性樹脂(A-1)を含む溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は31.5%であり、共重合体(A-1)のMwは、10,100であった。

【0367】

実施例2

[[A]アルカリ可溶性樹脂(A-2)の合成]

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、AIBN4質量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル300質量部を仕込み、引き続き(A1)化合物としてメタクリ

10

20

30

40

50

ル酸 2.3 質量部、(A4) 化合物としてスチレン 10 質量部、メタクリル酸ベンジル 3.2 質量部およびメタクリル酸メチル 3.5 質量部を仕込み、さらに 4-メチルスチレンジイマー 2.7 質量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 80℃ に上昇し、この温度を 4 時間保持した後、100℃ に上昇させ、この温度を 1 時間保持して重合することにより共重合体を含む溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 24.9%、Mw は 12,500 であった。次いで、得られた共重合体を含む溶液に、テトラブチルアンモニウムプロミド 1.1 質量部、重合禁止剤として 4-メトキシフェノール 0.05 質量部を加え、空気雰囲気下 90℃ で 30 分間攪拌後、(A2) 化合物としてメタクリル酸グリシジル 1.6 質量部を入れて 90℃ のまま 10 時間反応させることにより、共重合体であるアルカリ可溶性樹脂 (A-2) を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 29.0% であり、Mw は、14,200 であった。

【0368】

実施例 3

[着色組成物の調製]

実施例 1 で得られた共重合体 (A-1) 90 質量部に対し、[B] 重合性化合物としてエチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (B-1) と多官能アクリレート化合物の混合物 (KAYARAD (登録商標) DPHA-40H、日本化薬社) (B-2) との混合物 (混合比率 ((B-1)/(B-2)) = 4) を 100 質量部、[C] 重合開始剤として 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (イルガキュア 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社) (C-1) を 2.5 質量部、[D] 着色剤として赤色染料からなる赤色着色剤 (D-1) を 100 質量部、[E] 化合物としてペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (E-1) と 3-アミノベンゼンスルホン酸エチル (E-2) との混合物 (混合比率 ((E-1)/(E-2)) = 5) を 6 質量部、別のアルカリ可溶性樹脂として実施例 2 で得られた共重合体 (A-2) を 10 質量部混合した。次いで、溶媒としてシクロヘキサノンを用い、着色組成物の固形分濃度が 30 質量% となるように溶媒を加えた後、孔径 0.5 μm のミリポアフィルタでろ過することにより、赤色着色組成物を調製した。

【0369】

[D] 着色剤として緑色染料からなる緑色着色剤 (D-2) を用いた以外、上記と同様にして、緑色着色組成物を調製した。また、[D] 着色剤として青色染料からなる青色着色剤 (D-3) を用いた以外、上記と同様にして、青色着色組成物を調製した。

【0370】

実施例 4

[着色パターンの形成]

表面にナトリウムイオンの溶出を防止する SiO₂ 膜が形成されたソーダガラス基板に、実施例 3 で得られた赤色着色組成物を、スピンコーターを用いて塗布した。次いで 90℃ のホットプレートで 2 分間プレバークを行って、プレバーク後の膜厚が 2.5 μm の塗膜を形成した。これらの基板を室温に冷却した後、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に 365 nm、405 nm および 436 nm の各波長を含む放射線を 1,000 (J/m²) の露光量で露光した。その後、これらの基板に対して現像液 (2.3% の 0.04 質量% 水酸化カリウム水溶液) を現像圧 1 (kgf/cm²) (ノズル径 1 mm) で吐出することにより、シャワー現像を行い基板上に 200 μm × 200 μm の着色パターンを多数形成した。さらに 180℃ で 30 分間ポストバークを行って赤色の着色パターンを形成した。

【0371】

着色組成物として実施例 3 で得られた緑色着色組成物を用いた以外、上記と同様にして、緑色の着色パターンを形成した。また、着色組成物として実施例 3 で得られた青色着色組成物を用いた以外、上記と同様にして、青色の着色パターンを形成した。

【0372】

10

20

30

40

50

実施例 5

[着色パターンの評価]

製造した着色パターンについて下記の評価を行った。

【 0373 】

現像耐性の評価

上記各色の着色パターンの形成において、下記式

現像前後の膜厚比 = (現像後の膜厚 / 現像前の膜厚) × 100

の値を算出した。上記各色の着色パターンはいずれも現像前後の膜厚比が95%以上であり、良好な現像耐性を有することがわかった。

【 0374 】

耐熱性の評価

上記各色の着色パターンについて、さらに180℃で30分間追加加熱した。そして、追加加熱前後の色変化 $E a b^*$ を求めた。上記各色の着色パターンはいずれも $E a b^*$ が3未満であり、良好な耐熱性を有することがわかった。

【 0375 】

耐溶媒性の評価

上記、着色パターンについて、基板とともに、60℃のN-メチルピロリドンに30分間浸漬した。その後、基板上の各色の着色パターンを観察したところ、いずれも、浸漬後に着色パターンが保持されており、かつ浸漬後のN-メチルピロリドンが全く着色していないことが確認された。上記いずれの着色パターンも耐溶媒性が良好であることがわかった。

【 0376 】

< 絶縁膜の形成と評価 >

実施例 6

[[I] 化合物の合成]

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)7質量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル200質量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸16質量部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート16質量部、メチルメタクリレート38質量部、スチレン10質量部、メタクリル酸グリシジル20質量部を仕込み、窒素置換した後、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を70℃に上昇し、この温度を4時間保持して重合することにより、共重合体(I-1)を含有する溶液を得た(固形分濃度=34.4質量%、 $M_w = 8,000$ 、 $M_w / M_n = 2.3$)。なお、固形分濃度は共重合体溶液の全質量に占める共重合体質量の割合を意味する。

【 0377 】

実施例 7

[感放射線性樹脂組成物の調製]

[I] 化合物である実施例6で得られた共重合体(I-1)100質量部に対し、[I I] 重合性化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(I I - 1)を100質量部、[I I I] 重合開始剤としてエタノン-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)(イルガキュアOXE02、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社)(I I I - 1)を5質量部、および[I V] 化合物として4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(I V - 1)を混合し、さらに[V] 接着助剤として - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5質量部、[V I] 界面活性剤(FTX-218、ネオス社)0.5質量部、[V I I] 保存安定剤として4-メトキシフェノール0.5質量部を混合し、固形分濃度が30質量%となるように、それぞれ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た後、孔径0.5μmのミリポアフィルタでろ過することにより、感放射線性樹脂組成物を調製した。

【 0378 】

10

20

30

40

50

実施例 8

[絶縁膜の形成]

無アルカリガラス基板上に、実施例 7 で調製した感放射線性樹脂組成物溶液をスピナーにより塗布した後、100 のホットプレート上で 2 分間プレバークすることにより膜厚 4.0 μm の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜に高圧水銀ランプを用いて露光量 700 J/m² として放射線照射を行った。次いで、オープン中で 180 の硬化温度および 30 分間の硬化時間でポストバークすることにより絶縁膜を形成した。

【 0 3 7 9 】

実施例 9

[絶縁膜の評価]

保存安定性の評価

調製直後の実施例 7 の感放射線性樹脂組成物溶液から、実施例 8 の形成方法により絶縁膜を形成し、膜厚を測定した（下記式において、「調製直後の膜厚」と称する）。また、実施例 7 の形成方法により調製した後、5 日間 25 で感放射線性樹脂組成物溶液を保存し、5 日後に同様に形成した絶縁膜の膜厚を測定した（下記式において、「5 日後の膜厚」と称する）。膜厚増加率（%）を下記式から算出した。

膜厚増加率（%）=（5 日後の膜厚 - 調製直後の膜厚）/（調製直後の膜厚）× 100
膜厚増加率が 3 % 以下であり、保存安定性は良好と判断した。

【 0 3 8 0 】

耐光性の評価

実施例 8 の形成方法による絶縁膜について、さらに、UV 照射装置（UVX - 02516 S1JS01、ウシオ社）にて 130 mW の照度で 800,000 J/m² 照射して、膜減り量を調べた。膜減り量は 2 % 以下であり、耐光性は良好と判断した。

【 0 3 8 1 】

耐熱性の評価

実施例 8 の形成方法による絶縁膜について、さらにオープン中、230 で 20 分加熱し、この加熱前後での膜厚を触針式膜厚測定機（アルファステップ IQ、KLA テンコール社）で測定した。そして、残膜率（処理後膜厚 / 処理前膜厚 × 100）を算出し、この残膜率を耐熱性とした。残膜率は 99 % であり、耐熱性は良好と判断した。

【 0 3 8 2 】

耐薬品性の評価

実施例 8 の形成方法による絶縁膜について、60 に加温した配向膜剥離液ケミクリーン TS - 204（三洋化成工業社）中に 15 分浸漬し、水洗後、さらにオープン中、120 で 15 分乾燥させた。この処理前後の膜厚を触針式膜厚測定機（アルファステップ IQ、KLA テンコール社）で測定し、残膜率（処理後膜厚 / 処理前膜厚 × 100）を算出し、この残膜率を耐薬品性とした。残膜率は 99 % であり、耐薬品性は良好と判断した。

【 0 3 8 3 】

< アレイ基板の製造 >

実施例 10

実施例 3 により得られた各色の着色組成物（赤色着色組成物、緑色着色組成物および青色着色組成物）を使用し、スイッチング能動素子や電極等の形成された基板上にカラーフィルタ層を形成した。この基板には、スイッチング能動素子、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、ソース配線、およびゲート配線などが形成されている。これら能動素子等は、基板上、通常の半導体膜成膜と、絶縁膜成膜と、フォトリソグラフィ法によるエッチングを繰り返すことにより形成されたものである。そして、カラーフィルタ層は、着色パターンの上に絶縁膜を有する。

【 0 3 8 4 】

まず、赤色着色組成物をスイッチング能動素子などが形成された基板の上に、スリットダイコーターにより塗布し、ホットプレート上で 90、2 分間プレバークして塗膜を形成

10

20

30

40

50

した。その後、所定のパターンマスクを介して、露光機 Canon PLA501F (キヤノン社) を用いて ghi 線 (波長 436 nm、405 nm、365 nm の強度比 = 2.7 : 2.5 : 4.8) を i 線換算で $1,000 \text{ J/m}^2$ の露光量で照射し、0.05% 水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、超純水にて 60 秒間リンスした後、さらにオープン中で 180 にて 30 分間加熱処理して、膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ の赤色の着色パターン (パターン幅 $100 \mu\text{m}$) を形成した。

【0385】

次いで、同様に操作して、緑色着色組成物を用いて基板上に緑色の着色パターンを形成した。さらに、青色着色組成物を用いて青色の着色パターンを形成し、基板上に赤、緑、および青の 3 色の着色パターン (ストライプ幅 $100 \mu\text{m}$) を形成した。上記のポストベーク温度 180、30 分の条件で形成された赤色、緑色、青色の 3 色の着色パターンは、硬化不十分によるパターンの欠けや、基板との剥がれ等の問題が発生することなく形成された。

10

【0386】

次に、得られた 3 色の着色パターンの上に、上述した感放射線性樹脂組成物をスリットダイコーターで塗布した。次いで、ホットプレート上で 90、5 分間プレベークして塗膜を形成し、さらにオープン中で 180 にて 60 分間加熱処理し、3 色の着色パターンの上面からの膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ の絶縁膜を形成した。次いで、スパッタリング法を用いて、絶縁膜の上に ITO からなる透明導電層を形成し、フォトリソグラフィ法を利用して透明導電層をエッチングして、絶縁膜上に透明電極を形成した。以上のようにして、本実施例のアレイ基板を製造した。得られた本実施例のアレイ基板は、カラーフィルタ層の色純度が優れており、優れた色特性を有していた。

20

【0387】

実施例 11

[カラーフィルタ層の平坦性の測定]

実施例 10 の、絶縁膜を有するカラーフィルタ層を備えたアレイ基板について、絶縁膜上に透明電極が形成される前に、接触式膜厚測定装置 - ステップ (テンコールジャパン社) にて絶縁膜の表面の凹凸 (平坦性) を測定した (測定長 $2,000 \mu\text{m}$ 、測定範囲 $2,000 \mu\text{m}$ 角、測定点数 $n = 5$)。すなわち、測定方向を赤、緑、青の着色パターン短軸方向および同一色の着色パターン長軸方向の 2 方向とし、各方向につき $n = 5$ で測定した (合計の n 数は 10)。測定ごとの最高部と最低部との高低差 (nm) の 10 回の平均値を求め評価した。評価の結果、絶縁膜形成後も着色パターンが収縮、膨張することなく、絶縁膜の表面には凹凸はなく、良好な平坦性を示すことがわかった。

30

【0388】

実施例 12

[光配向膜を有するアレイ基板の製造]

本実施例においては、実施例 10 で得られたアレイ基板を用い、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて光配向膜を形成する。

はじめに、実施例 10 のアレイ基板の透明電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤として、国際公開 (WO) 2009/025386 号の実施例 6 に記載の液晶配向剤 A-1 をスピナにより塗布する。次いで、80 のホットプレートで 1 分間プレベークを行った後、内部を窒素置換したオープン中、180 で 1 時間加熱して膜厚 80 nm の塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg-Xe ランプ及びグランドレープリズムを用いて 313 nm の輝線を含む偏光紫外線 200 J/m^2 を、基板表面に垂直な方向に対して 40° 傾いた方向から照射し、光配向膜を有するアレイ基板を製造した。

40

【0389】

実施例 13

[垂直配向膜を有するカラーフィルタの製造]

本実施例においては、実施例 10 で得られたアレイ基板を用い、光配向性基を有さない

50

ポリイミドを含む液晶配向剤を用いて垂直配向膜を形成する。

はじめに、実施例 10 のアレイ基板の透明電極の上に、光配向性基を有さないポリイミドを含む液晶配向剤として、垂直配向膜形成用の AL60101 (ジェイエスアール(株)製) をスピナにより塗布した。次いで、80 のホットプレートで 1 分間プレベークを行った後、内部を窒素置換したオープン中、180 で 1 時間加熱して膜厚 80 nm の塗膜を形成し、垂直配向膜を有するアレイ基板を製造した。

【0390】

< 液晶表示素子の製造 >

実施例 14

実施例 12 で得られたアレイ基板を用いた。そして、対向基板として透明な基板上に透明な共通電極を配設した基板を準備し、その共通電極の上に実施例 12 でアレイ基板上に形成したのと同様の光配向膜を形成して、配向膜の形成された対向基板を準備した。これら一対の基板を用い、TN 液晶層を挟持して、カラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子を製造した。本実施例のカラーフィルタオンアレイ構造の液晶表示素子は、上述した図 5 に示す液晶表示素子と同様の構造を有する。本実施例の液晶表示素子は、優れた電気特性と表示特性と信頼性能を示した。 10

【産業上の利用可能性】

【0391】

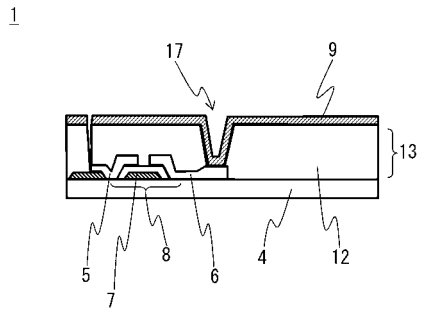
本発明のアレイ基板は、低温硬化により製造でき、色特性に優れ、高信頼性を有する。従って、本発明のアレイ基板は優れた表示品位と信頼性が求められる大型液晶テレビ用などに好適に使用できる。 20

【符号の説明】

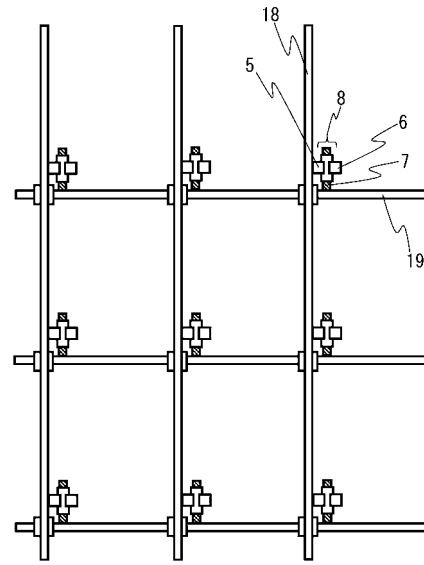
【0392】

- 1、31、101 アレイ基板
- 4、24、104、111 基板
- 5、105 ソース電極
- 6、106 ドレイン電極
- 7、107 ゲート電極
- 8、108 スイッチング能動素子
- 9、109、 透明電極 30
- 12、32、112 着色パターン
- 13、34 カラーフィルタ層
- 17 コンタクトホール
- 18 ソース配線
- 19 ゲート配線
- 21、51、100 液晶表示素子
- 22 対向基板
- 23、103 液晶層
- 25、114 共通電極
- 26、115 配向膜 40
- 27、117 バックライト光
- 28、116 偏光板
- 33 絶縁膜
- 102 カラーフィルタ基板
- 113 ブラックマトリクス

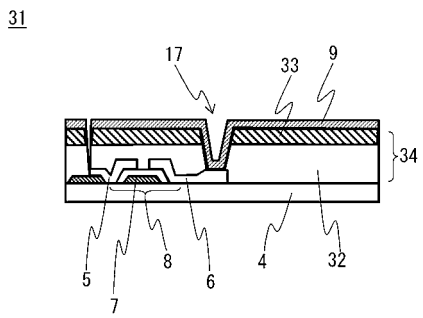
【 図 1 】



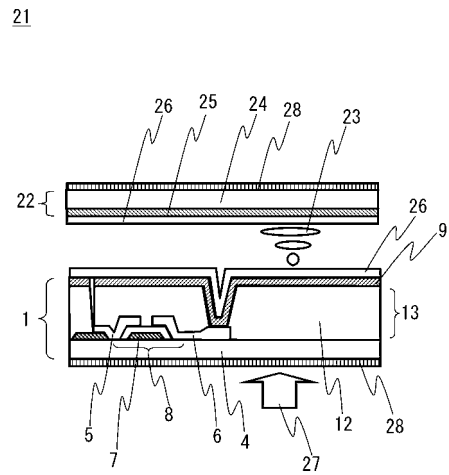
【 図 2 】



【 図 3 】

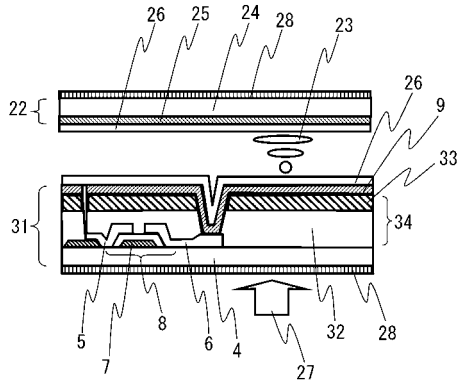


【 図 4 】



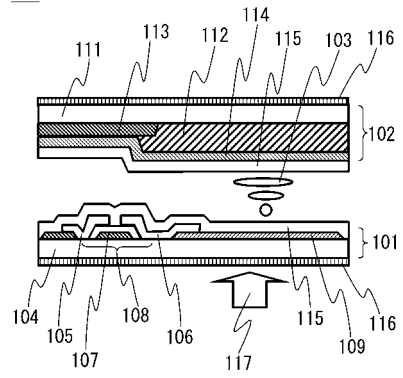
【 図 5 】

51



【 図 6 】

100



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 2 B 5/22 (2006.01) G 0 2 F 1/1337 5 2 0
G 0 2 B 5/22

Fターム(参考) 2H096 AA28 BA05 EA02 HA01
2H125 AC36 AC43 AC44 AC46 AC49 AC63 AD02 AD06 AE13P AN22P
AN39P AN42P AN65P AN72P AN73P AN74P BA05P BA09P BA17P BA32P
CA17 CA22 CB05 CC01 CC13
2H191 FA02Y FA82Z FA83Z FA85Z FB02 FB22 FD20 GA08 GA19 HA06
HA09 HA11 HA13 HA15 LA04 LA40