

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 8 月 30 日 (30.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/097331 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

(74) 代理人: 飯田敏三 (IIDA, Toshizo); 〒1050004 東京都
港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053089

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2007 年 2 月 20 日 (20.02.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-046009 2006 年 2 月 22 日 (22.02.2006) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フ
ィルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大谷 薫明
(OHTANI, Shigeaki) [JP/JP]; 〒4188666 静岡県富士
宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
Shizuoka (JP). 前田 稔 (MAEDA, Minoru) [JP/JP]; 〒
4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フ
ィルム株式会社内 Shizuoka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INKJET INK FOR COLOR FILTER, COLOR FILTER, THEIR PRODUCTION METHODS, AND LIQUID CRYSTAL
DISPLAY USING THEM

(54) 発明の名称: カラーフィルタ用インクジェットインク、カラーフィルタ、およびそれらの製造方法、ならびに
それらを用いた液晶表示装置

(57) Abstract: Disclosed is an inkjet ink for color filters which is obtained by dispersing deposited pigment fine particles of nanome-
ter size in a medium containing a polymerizable monomer and/or a polymerizable oligomer. Also disclosed are a color filter using
such an inkjet ink, a method for producing such an inkjet ink or color filter, and a liquid crystal display using them.

(57) 要約: 重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーを含む媒体に、ナノメートルサイズの析出顔料微粒
子を分散させてなるカラーフィルタ用インクジェットインク、それを用いたカラーフィルタ、およびそれらの製造
方法、ならびにそれらを用いた液晶表示装置。



WO 2007/097331 A1

明 細 書

カラーフィルタ用インクジェットインク、カラーフィルタ、およびそれらの製造方法、ならびにそれらを用いた液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、カラーフィルタ、カラーフィルタ用インクジェットインク、およびそれらの製造方法、ならびにそれらを用いた液晶表示装置に関し、さらに詳しくはコントラストが高く、耐光性を有するカラーフィルタ、カラーフィルタ用インクジェットインク、およびそれらの製造方法、ならびに液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置(LCD)等の画質の向上が大きい。そして普及ディスプレイであるCRT(ブラウン管)との代替が広い用途で進み、色再現範囲や輝度における性能改良要求が一層高まっている。この要求に応えるために、カラーフィルタは鍵を握る部品材料である。カラーフィルタは、LCDパネル等の表示画像に着色する機能を持ちLCDパネルの色特性を左右し、基本的な表示性能に大きな影響を与えるからである。

カラーフィルタの要求特性としては、透過性、色純度、コントラスト、低反射化などが挙げられる。特に、透過性やコントラストが低いと光が減衰してディスプレイとして暗くなったり、明暗が不明瞭になったりする。そのため高透過率が望まれる。その一方、RGBを組み合わせて得られる色の再現域が広く、各色純度が高いことも望まれる。

これに対し、カラーフィルタの透過率を向上させるだけであれば、例えば顔料の粒径を小さくすればよい。しかし、そうすると色純度が低下して色再現域が減少する。色再現域を広げようとして顔料濃度を上げれば透過率が下がる。すなわち両者は相反する傾向がある。さらに耐久性まで考慮すると、従来のものではとてもその要求に応えられていない。

[0003] 顔料は鮮明な色調、高い着色力、耐光性などを有し、上述のようにカラーフィルタに応用されている。顔料の中でも実用上重要なものは、一般に微細な粒子のものが多。これは、該顔料の凝集を防ぎ微細化することによって鮮明な色調と高い着色

力を得ようとするものである。しかし、例えばソルトミリングのような物理的な方法で顔料を微細化していくと顔料の分散液は高粘度を示すことが多い。そのため、この顔料分散液を工業的規模で調製するとき該顔料分散液の分散機からの取り出しが困難となったり、パイプラインによる輸送ができなくなったり、更には貯蔵中にゲル化したりする。

[0004] それらの点を改善し、流動性、分散性に優れた顔料分散液あるいは着色感光性組成物を得るため、有機顔料の表面処理を行ったり(例えば、特開平11-269401号公報及び特開平11-302553号公報参照)、種々の分散剤を使用したりすることが知られている(例えば、特開平8-48890号公報及び特開2000-239554号公報参照)。また、良溶媒に溶解した試料を貧溶媒に注入することにより、粒子を得る再沈法を用いる方法が特開2004-123853号公報及び特開2003-336001号公報に述べられている。

[0005] しかしながら、それらの顔料を着色感光性組成物に用いようとするれば、その層は一般に極めて薄く、かつ薄厚で高い着色濃度を示すことが要求される。そのため、例えば有機溶媒中に有機顔料を高濃度にまた均一に微細化した状態で分散させることが必要となる。これらの要求を満足する顔料およびそれを用いたカラーフィルタは、未だ提供されていないのが現状である。

[0006] カラーフィルタに対するさらなる要求として、コストダウンと高コントラスト化の両立がある。コストダウンについては、その施策の1つとしてRGBの画素をインクジェット法により形成することが考えられる。他方、高コントラスト化についていえば、顔料の微粒子化が考えられる。しかし、従来の顔料粒子を用いたのでは前述のとおりそれらの要求に応えることはできない。また本発明者らが確認したところによれば、ビーズ分散などの従来の方法で得た顔料粒子では、画素を形成するインクの安定性が劣化しインクノズルのつまりがおこる。したがって安定に製造できないため生産性が低下し、結局コストアップになってしまう。また、完成したそのカラーフィルタには色ムラが発生し、パネルを長時間使用した際のカラーフィルタ濃度の低下が見られた。また、特開2003-336001号公報に記載のものでは画素材料の溶解やカラーフィルタ表面の「アレ」が生じてしまう。

発明の開示

[0007] 本発明はカラーフィルタの製造コストを低減し、かつ優れた表示特性を示すカラーフィルタ用インクジェットインク、カラーフィルタ、およびそれらの製造方法、ならびにそれらを用いた液晶表示装置の提供を課題とする。さらに詳しくは、インクノズルのつまりが生じにくく、高コントラストで色むらが抑えられ、さらに耐久性に優れるカラーフィルタ用インクジェットインク、カラーフィルタ、およびそれらの製造方法、ならびにそれらを用いた液晶表示装置の提供を課題とする。

[0008] 本発明によれば、以下の手段が提供される：

(1) 重合性モノマーおよび／または重合性オリゴマーを含む媒体に、ナノメートルサイズの析出顔料微粒子を分散させてなることを特徴とするカラーフィルタ用インクジェットインク。

(2) 前記析出顔料微粒子の顔料がC. I. P. R. 254、C. I. P. G. 36、C. I. P. Y. 138、およびC. I. P. Y. 150から選ばれるいずれか1種であることを特徴とする(1)に記載のカラーフィルタ用インクジェットインク。

(3) 射出時の粘度が5～25mPa・sであり、且つ、射出時の表面張力が15～40mN/mであることを特徴とする(1)又は(2)に記載のカラーフィルタ用インクジェットインク。

(4) 顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合し、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として析出させる工程を含むことを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用インクジェットインクの製造方法。

(5) 基板上に遮光性を有する隔壁を形成し、該隔壁により区切られた複数の凹部を設け、インクジェット方式によりR(赤)インク、G(緑)インク、およびB(青)インクのそれぞれを前記凹部に吹き付けて堆積させ、各凹部に各色の着色樹脂層を形成するカラーフィルタの製造方法であって、前記Rインク、Gインク、およびBインクの少なくとも1種にナノメートルサイズの顔料微粒子を含有させることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

(6) 前記インクの射出時の粘度が5～25mPa・sであり、且つ射出時の表面張力が1

5〜40mN/mであることを特徴とする(5)に記載のカラーフィルタの製造方法。

(7)前記顔料微粒子が、顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合して、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として析出させた顔料微粒子であることを特徴とする(5)又は(6)に記載のカラーフィルタの製造方法。

(8)前記顔料がC. I. P. R. 254、C. I. P. G. 36、C. I. P. Y. 138、およびC. I. P. Y. 150から選ばれるいずれか1種であることを特徴とする(5)〜(7)のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。

(9)基板上に遮光性を有する隔壁を形成するに際し、仮支持体上に遮光性を有する樹脂層を少なくとも設けた感光性樹脂転写材料から、基板上に、前記遮光性を有する樹脂層を転写する工程を含むことを特徴とする(5)〜(8)のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。

(10)(1)〜(3)のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いて製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。

(11)(5)〜(9)のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。

(12)(10)または(11)記載のカラーフィルタを備えたことを特徴とする液晶表示装置。

[0009] 本発明において、「析出顔料微粒子」とは、顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合し、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として析出生成させたものをいう。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクに用いられる顔料は特に限定されず、単独で用いても、ペリレン、ペリノン、キナクリドン、キナクリドンキノ、アントラキノ、アントアントロン、ベンズイミダゾロン、ジスアゾ縮合、ジスアゾ、アゾ、インダントロン、

フタロシアニン、トリアリールカルボニウム、ジオキサジン、アミノアントラキノン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、イソインドリン、イソインドリノン、ピラントロンもしくはイソピオラントロン系顔料などの混合物として用いてもよい。

[0012] 本発明に用いる顔料として、特開2005-17716号公報[0038]～[0054]に記載の顔料及び染料や、特開2004-361447号公報[0068]～[0072]に記載の顔料や、特開2005-17521号公報[0080]～[0088]に記載の着色剤を好適に用いることができる。

[0013] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、高い色再現域が達成できる点から、なかでもC. I. P. R. 254、C. I. P. G. 36、C. I. P. Y. 138、およびC. I. P. Y. 150から選ばれるいずれか1種の顔料を用いることが好ましい。

本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、2種類以上の顔料または顔料の固溶体を組み合わせて用いることもでき、また、通常の染料と組み合わせて用いることもできる。

有機色素としては、例えば、アゾ色素、シアニン色素、メロシアニン色素、クマリン系色素などが挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリジアセチレン、ポリイミドなどが挙げられる。

[0014] 本発明に使用できる染料は特に限定されず、従来カラーフィルタ用として用いられている染料が使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平

8-151531号公報等に開示されている色素が使用できる。

[0015] 化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、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、キサテン系、フタロシアニン系、ペンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。

また、水またはアルカリ現像を行うレジスト系の場合、現像により光未照射部のバインダーおよび／または染料を完全に除去するという観点では、酸性染料および／またはその誘導体が好適に使用できる場合がある。その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、および／または、これらの誘導体等も有用に使用することができる。

上記酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

[0016] 以下に上記酸性染料の具体例を挙げるが、本発明はこれらにより限定されるものではない。例えば、acid alizarin violet N; acid black 1, 2, 24, 48; acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192, 243, 324 :1; acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50; acid

orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95; acid red 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, 183, 198, 211, 215, 216, 217, 249, 252, 257, 260, 266, 274; acid violet 6B, 7, 9, 17, 19; acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243; Food Yellow 3; およびこれらの染料の誘導体が挙げられる。

また、上記以外の、アゾ系、キサテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、

C. I. Solvent Blue 44, 38; C. I. Solvent orange 45; Rhodamine B, Rhodamine 110等の酸性染料およびこれらの染料の誘導体も好ましく用いられる。

有機色素としては、例えば、アゾ色素、シアニン色素、メロシアニン色素、クマリン系色素などが挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリジアセチレン、ポリイミドなどが挙げられる。

[0017] 次に、顔料をナノメートルサイズ、すなわちナノメートルサイズの顔料微粒子として生成させる際に用いられる良溶媒について説明する。ここで、良溶媒と下記貧溶媒との組み合わせは有機顔料の溶解度に十分な差があることが必要であり、有機顔料に合わせて好ましいものを選択する必要があるが、析出顔料微粒子を析出生成させる工程を可能にする組み合わせであればいかなる選択も可能である。

良溶媒は用いる顔料を溶解することが可能で、顔料微粒子作製時に用いる貧溶媒と相溶するもしくは均一に混ざるものであれば特に制限はない。顔料の良溶媒への溶解性は顔料の溶解度が0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。この溶解度は酸性またはアルカリ性で溶解された場合の溶解度であってもよい。また、良溶媒と貧溶媒との相溶性もしくは均一混合性は、良溶媒の貧溶媒に対する溶解度が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。

[0018] 良溶媒としては、例えば、水性溶媒(例えば、水、または塩酸、水酸化ナトリウム水溶液)、アルコール化合物溶媒、アミド化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、これらの混合溶媒などが挙げられ、水性溶媒、アルコール化合物溶媒、エステル化合物溶媒、スルホキシド化合物溶媒またはアミド化合物溶媒が好ましく、水性溶媒、スルホキシド化合物溶媒またはアミド化合物溶媒がより好ましく、スルホキシド化合物溶媒またはアミド化合物溶媒が特に好ましい。

[0019] アルコール化合物溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノールなどが挙げられる。アミド化合物溶媒としては、例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピ

ロリドン、2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドなどが挙げられる。ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。エーテル化合物溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサンなどが挙げられる。ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。スルホキッド化合物溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキッド、ジエチルスルホキッド、ヘキサメチレンスルホキッド、スルホランなどが挙げられる。ハロゲン化合物溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、トリクロロエチレンなどが挙げられる。エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテートなどが挙げられる。イオン性液体としては、例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムとPF₆⁻との塩などが挙げられる。

[0020] また、良溶媒に顔料を溶解した顔料溶液の濃度としては、溶解時の条件における顔料の良溶媒に対する飽和濃度乃至これの1/100程度の範囲が望ましい。

顔料溶液の調製条件に特に制約はなく、常圧から亜臨界、超臨界条件の範囲を選択できる。常圧での温度は-10~150℃が好ましく、-5~130℃がより好ましく、0~100℃が特に好ましい。

[0021] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを製造する際、顔料溶液に含まれる顔料は良溶媒中に均一に溶解されなければならないが、酸性でもしくはアルカリ性で溶解することも好ましい。一般に分子内にアルカリ性で解離可能な基を有する顔料の場合はアルカリ性が、アルカリ性で解離する基が存在せず、プロトンが付加しやすい窒素原子を分子内に多く有するときは酸性が用いられる。例えば、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ジスアゾ縮合系顔料はアルカリ性で、フタロシアニン系顔料は酸性で溶解される。

[0022] アルカリ性で溶解させる場合に用いられる塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナ

トリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、もしくは水酸化バリウムなどの無機塩基、またはトリアルキルアミン、ジアザビスクロウンデセン (DBU)、金属アルコキシドなどの有機塩基が挙げられ、好ましくは無機塩基である。

[0023] 使用される塩基の量は、顔料を均一に溶解可能な量であれば、特に限定されないが、無機塩基の場合、好ましくは顔料に対して1.0～30モル当量であり、より好ましくは1.0～25モル当量であり、さらに好ましくは1.0～20モル当量である。有機塩基の場合、好ましくは顔料に対して1.0～100モル当量であり、より好ましくは5.0～100モル当量であり、さらに好ましくは20～100モル当量である。

[0024] 酸性で溶解させる場合に用いられる酸としては、硫酸、塩酸、もしくはリン酸などの無機酸、または酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、メタンスルホン酸、もしくはトリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、好ましくは無機酸である。特に好ましくは硫酸である。

使用される酸の量は、顔料を均一に溶解可能な量であれば、特に限定されないが、塩基に比べて過剰量用いられる場合が多い。無機酸および有機酸の場合を問わず、好ましくは顔料に対して3～500モル当量であり、より好ましくは10～500モル当量であり、さらに好ましくは30～200モル当量である。

[0025] 次に、顔料微粒子を生成させる際に用いられる貧溶媒について説明する。

貧溶媒は顔料を溶解せず、顔料微粒子作製時に用いる良溶媒と相溶する、あるいは均一に混ざるものであれば特に制約はない。顔料の貧溶媒に対する溶解度は0.02質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。貧溶媒と良溶媒との相溶性もしくは均一混合性の好ましい範囲は前述のとおりである。

[0026] 貧溶媒としては、例えば、水性溶媒(例えば、水、または塩酸、水酸化ナトリウム水溶液)、アルコール化合物溶媒、ケトン化合物溶媒、エーテル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、二硫化炭素、脂肪族化合物溶媒、ニトリル化合物溶媒、ハロゲン化合物溶媒、エステル化合物溶媒、イオン性液体、これらの混合溶媒などが挙げられ、水性溶媒、アルコール化合物溶媒またはエステル化合物溶媒が好ましい。

[0027] アルコール化合物溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノールなどが挙げられる。

ケトン化合物溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。エーテル化合物溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。脂肪族化合物溶媒としては、例えば、ヘキサンなどが挙げられる。ニトリル化合物溶媒としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。ハロゲン化合物溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、トリクロロエチレンなどが挙げられる。エステル化合物溶媒としては、例えば、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテートなどが挙げられる。イオン性液体としては、例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムとPF₆⁻との塩などが挙げられる。

ここで良溶媒の具体例として列挙したものと貧溶媒として列挙したものとで共通するものもあるが、良溶媒及び貧溶媒として同じものを組み合わせることはなく、採用する各有機顔料との関係で良溶媒に対する溶解度が貧溶媒に対する溶解度より十分高ければよく、例えばその溶解度差が0.2質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。良溶媒と貧溶媒に対する溶解度の差に特に上限はないが、通常用いられる有機顔料を考慮すると50質量%以下であることが实际的である。

[0028] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、バインダーを、顔料微粒子を生成させる際に添加することが好ましい。バインダーは、酸性基を有するアルカリ可溶性バインダーであることが好ましい。顔料溶液および貧溶媒の両方もしくは一方に酸性基を有するアルカリ可溶性バインダーを添加することができる。または酸性基を有するアルカリ可溶性バインダー溶液を別系統で顔料溶液と貧溶媒との混合液中に添加することも好ましい。本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを製造する際に用いられる酸性基を有するアルカリ可溶性バインダーとしては、側鎖にカルボン酸基やカルボン酸塩基などの極性基を有するポリマーが好ましい。その例としては、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報及び特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン

酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等を挙げることができる。また側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができ、またこの他にも、水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。また、特に好ましい例として、米国特許第4, 139, 391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との共重合体や、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体を挙げることができる。

[0029] また架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、UV硬化性樹脂や、熱硬化性樹脂等も有用である。これらの重合性基を含有するポリマーの例を以下に示すが、COOH基、OH基、アンモニウム基等のアルカリ可溶性基と炭素－炭素不飽和結合が含まれていれば下記に限定されない。OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、およびこれらと共重合可能なアクリル系もしくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基と反応性を有するエポキシ環と炭素－炭素不飽和結合基を有する化合物、例えばグリシジルアクリレートのような化合物を反応させて得られる化合物等が使用できる。OHとの反応ではエポキシ環の他に酸無水物、イソシアネート基を有し、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また特開平6-102669号、特開平6-1938号に開示されるエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。COOHのようなアルカリ可溶化基と炭素－炭素不飽和基を併せ持つ化合物として例えばダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン株式会社製)、Photomer6173(COOH含有Polyurethane acrylic oligomer Diamond Shamrock Co. Ltd. 製)、ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業株式会社製)、サイクロマーPシリーズ、プラクセル CF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl3800(ダイセルユーシービー株式会社製)などが挙げられる。

[0030] 更に、バインダー樹脂として、側鎖の一部に水溶性の原子団を有する有機高分子重合体を用いることができる。上記バインダー樹脂は、モノマーに対して相溶性のあ

る線状有機高分子重合体であり、且つ、有機溶剤およびアルカリ可溶性(好ましくは弱アルカリ水溶液で現像できるもの)である。上記アルカリ可溶性樹脂としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が挙げられる。上記アルカリ可溶性樹脂としては、その他、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中でも、具体的には、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/および他のモノマーとの多元共重合体が好ましい。上記アルカリ可溶性樹脂としては、少なくとも(i)無水マレイン酸(MAA)、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、およびフマル酸(FA)から選ばれた少なくとも一種の酸成分モノマーと、(ii)アルキルポリオキシエチレン(メタ)アクリレートと、および(iii)ベンジル(メタ)アクリレートとからなる共重合体(以下「共重合体A」という場合がある。)を用いることができる。

上記共重合体Aの組み合わせとしては、(i)酸成分モノマー、(ii)アルキルポリオキシエチレン(メタ)アクリレート($\text{Acr}(\text{EO})_n:\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CHR}$)、および(iii)ベンジル(メタ)アクリレート(BzMA)の組成質量比は好ましくは10~25/5~25/50~85、より好ましくは15~20/5~20/60~80が好ましい。また、上記共重合体のGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)としては好ましくは3,000~50,000、より好ましくは5,000~30,000である。

- [0031] (i)酸成分モノマーの組成質量比が上記範囲にあると、アルカリ可溶性および溶剤への溶解性が低下しにくい。また、(ii)アルキルポリオキシエチレン(メタ)アクリレート($\text{Acr}(\text{EO})_n:\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CHR}$)の組成質量比が上記範囲にあると、組成物の基板上への液の広がりやすく、また着色剤の分散性が低下しにくい。ため、本発明の効果を有効に達成することができる。(iii)ベンジル(メタ)アクリレート(BzMA)の組成質量比が上記範囲にあると、着色剤の分散安定性や組成物中への

溶解性や塗布膜のアルカリ現像適性が低下しにくい。

尚、前記(ii)アルキルポリオキシエチレン(メタ)アクリレート($\text{Acr}(\text{EO})_n:\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CHR}$)のポリオキシエチレン(EO) $_n$ の繰り返し数 n は、2～15が好ましく、2～10が更に好ましく、4～10が特に好ましい。上記繰り返し数 n が、前記範囲にあると、アルカリ現像液で現像した後に現像残渣が発生しにくく、組成物の塗布液としての流動性が低下し、塗布ムラを生じるのを防止でき、塗布膜厚の均一性や省液性が低下するのを防止できる。

これらの極性基を有するバインダーポリマーは、単独で用いてもよく、或いは通常の膜形成性のポリマーと併用する組成物の状態で使用してもよく、顔料100質量部に対する添加量は10～200質量部が一般的であり、25～100質量部が好ましい。

[0032] 酸性基を有するアルカリ可溶性バインダーが高分子化合物である場合、該高分子化合物中の酸性基の数に特に制限はないが、1分子中に含まれる繰り返し単位の数 n を100とした時、酸性基を有する繰り返し単位が5～100であることが好ましく、10～100であることがより好ましい。また、(1)カルボキシル基を有する化合物から導かれた繰り返し単位と、前記(2)カルボン酸エステル基を有する化合物から導かれた繰り返し単位との重合比率としていえば、繰り返し単位(1)のモル%が5～40であることが好ましく、繰り返し単位(2)が40～90であることが好ましく、繰り返し単位(1)または(2)以外の繰り返し単位が25以下であることが好ましい。また酸性基を有するアルカリ可溶性のバインダーの高分子化合物の分子量は5000～30000が好ましく、7000～15000がより好ましく、5000～80000が特に好ましい。

[0033] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを製造する際に、顔料溶液および貧溶媒の両方もしくは一方に分散剤を添加することができる。または分散剤溶液を別系統で両者の混合液中に添加することも好ましい。分散剤は(1)析出した顔料表面に素早く吸着して、微細な顔料粒子を形成し、かつ(2)これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤として、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性もしくは顔料性の、低分子または高分子分散剤を使用することができる。なお、高分子分散剤の分子量は溶液に均一に溶解できるものであれば制限なく用いることができるが、好

ましくは分子量1,000～2,000,000であり、5,000～1,000,000がより好ましく、10,000～500,000がさらに好ましく、10,000～100,000が特に好ましい(本発明においては、特に断りのない限り、分子量とは質量平均分子量を意味し、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)により、ポリスチレン換算により測定したものを意味する。高分子化合物は多分散系であり、必ずしも同一の分子量または粒子量を持たない。したがって、分子量を測定すると得られた値はなんらかの形で平均された平均分子量になる。その主なものは次の3種類である。すなわち、1)数平均分子量 M_n 、2)質量平均分子量 M_w 、3)Z平均分子量 M_z であり、 $M_n < M_w < M_z$ の関係が成立する。)。

高分子分散剤としては、具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコールー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコールー部分ホルマール化物、ポリビニルアルコールー部分ブチラール化物、ビニルピロリドンー酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの分散剤は、単独あるいは併用して使用することができる。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」(化学情報協会、2001年12月発行)の29～46頁に詳しく記載されている。

[0034] アニオン性分散剤(アニオン性界面活性剤)としては、N-アシルーN-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシルーN-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシルーN-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書

に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0035] カチオン性分散剤(カチオン性界面活性剤)には、四級アンモニウム塩、アルコキシル化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミンおよびポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリンおよびこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0036] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分を共に分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤(ノニオン性界面活性剤)としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] 「顔料性分散剤」とは、親物質としての有機顔料から誘導され、その親構造を化学修飾することで製造される顔料由来の分散剤と定義する。顔料性分散剤としては例えば、糖含有顔料性分散剤、ピペリジル含有顔料性分散剤、ナフタレンまたはペリレン誘導顔料性分散剤、メチレン基を介して顔料親構造に連結された官能基を有する顔料性分散剤、ポリマーで化学修飾された顔料親構造、スルホン酸基を有する顔料性分散剤、スルホンアミド基を有する顔料性分散剤、エーテル基を有する顔料性分散剤、あるいはカルボン酸基、カルボン酸エステル基またはカルボキサミド基を有する顔料性分散剤などがある。

[0038] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを製造する際、分散剤として、下記の一般式(I)および(III)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の顔料分散剤、またはグラフト重合体を含有する顔料分散剤を用いることが好ましい。

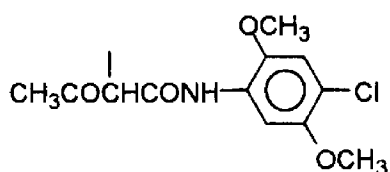
[0039] [化1]

一般式(I)

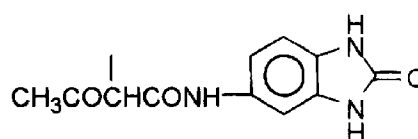


[0040] 一般式(I)中、AはX-Yとともにアゾ色素を形成しうる成分を表す。前記Aは、ジアゾニウム化合物とカップリングしてアゾ色素を形成しうる化合物であれば任意に選択することができる。前記Aの具体例を以下に示すが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

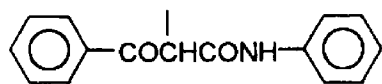
[0041] [化2]



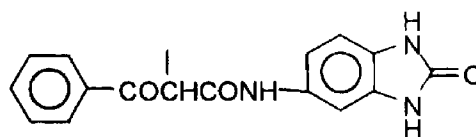
式 1 - 1



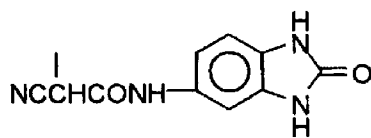
式 1 - 2



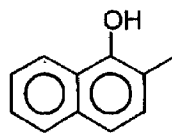
式 1 - 3



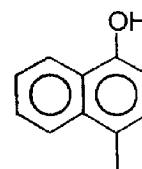
式 1 - 4



式 1 - 5

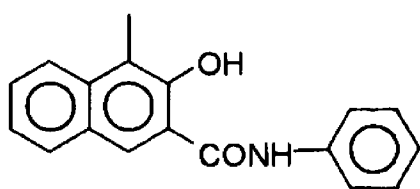


式 1 - 6

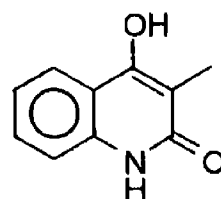


式 1 - 7

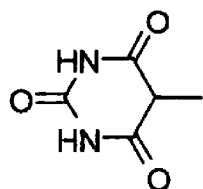
[0042] [化3]



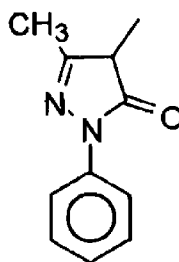
式 1 - 8



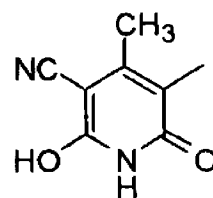
式 1 - 9



式 1 - 10



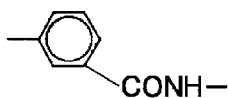
式 1 - 11



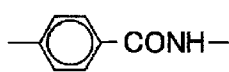
式 1 - 12

[0043] 一般式(I)中、Xは単結合又は下記式(i)～(v)の構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。

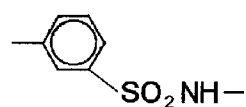
[0044] [化4]



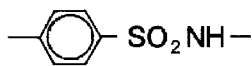
式(i)



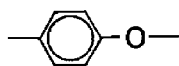
式(ii)



式(iii)



式(iv)

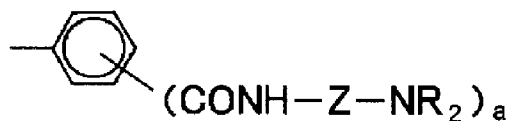


式(v)

[0045] 一般式(I)中、Yは下記一般式(II)で表される基を表す。

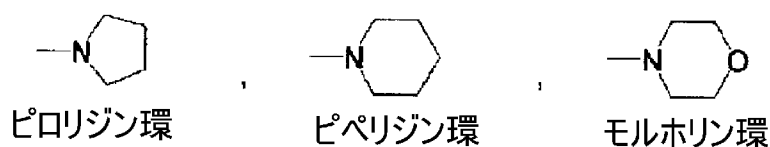
[0046] [化5]

一般式(II)



一般式(II)中、Zは、低級アルキレン基を表す。Zは、 $-(CH_2)_b-$ と表されるが、該bは1～5の整数を表し、好ましくは2又は3を表す。一般式(II)中、 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む5乃至6員飽和ヘテロ環を表す。該 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基を表す場合、 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ と表され、nは1～4の整数を表し、好ましくは1又は2を表す。一方、該 $-NR_2$ は、窒素原子を含む5乃至6員飽和ヘテロ環を表す場合、下記構造式で表されるヘテロ環が好ましい。

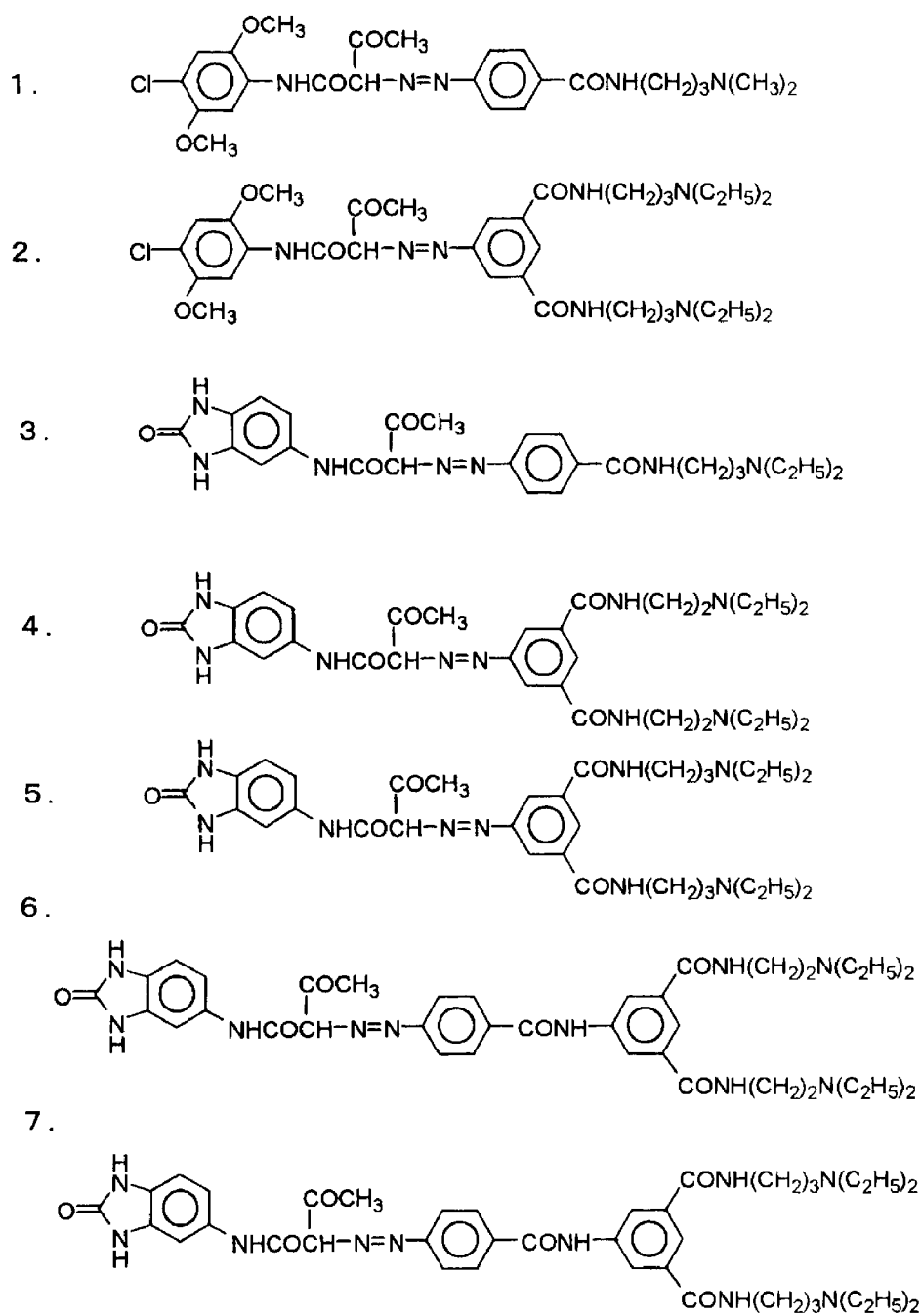
[0047] [化6]



前記一般式(II)における、Z及び $-NR_2$ は、それぞれ、低級アルキル基、アルコキシ基を置換基として有していてもよい。前記一般式(II)中、aは、1又は2を表し、好ましくは2を表す。

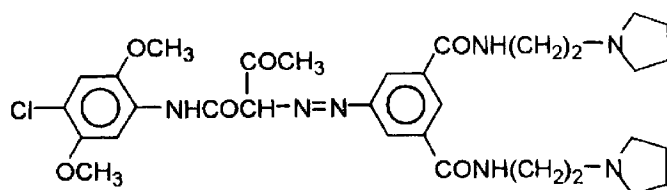
以下に、前記一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

[0048] [化7]

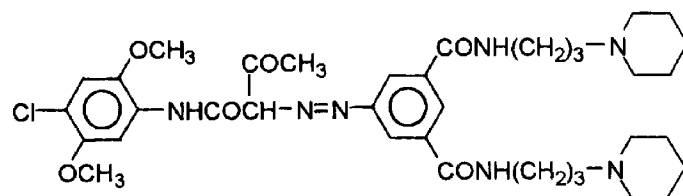


[0049] [化8]

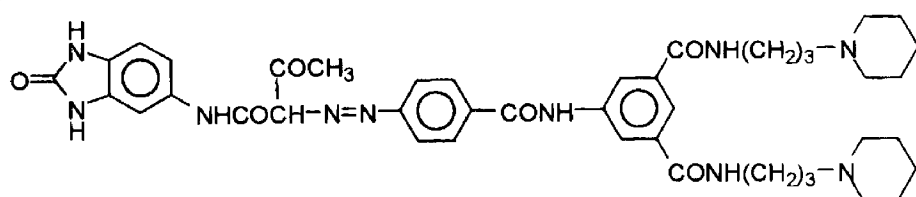
14.



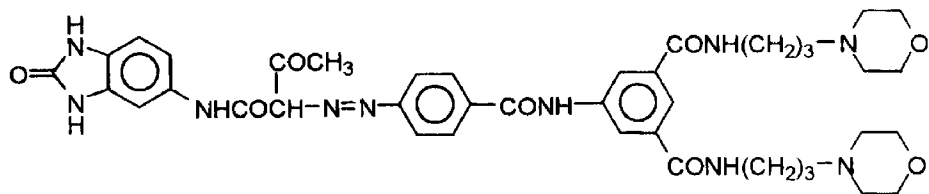
15.



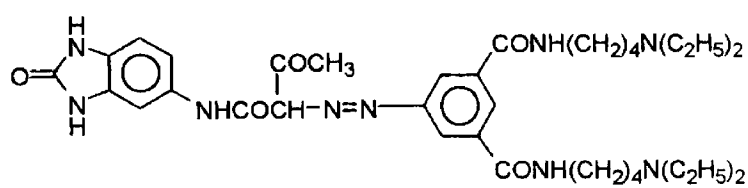
16.



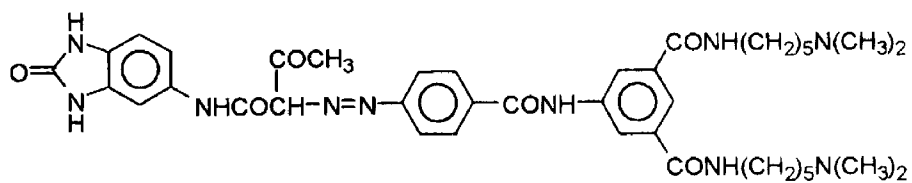
17.



18.

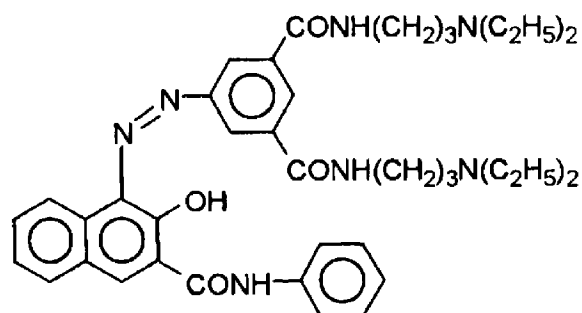


19.

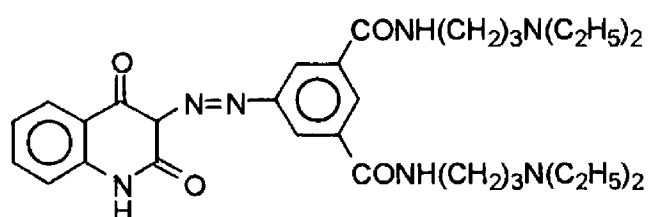


[0051] [化10]

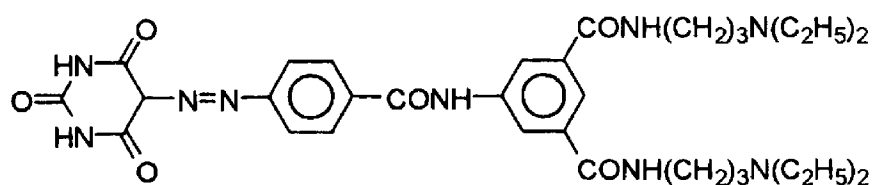
20.



21.



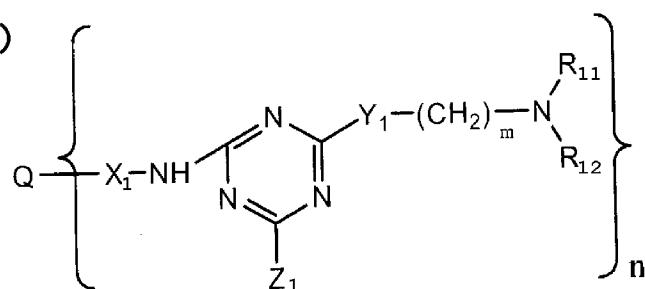
22.



[0052] 一般式(I)で表される化合物は例えば特開2000-239554号公報に記載された方法により合成することができる。

[0053] [化11]

一般式(III)



[0054] 一般式(III)中、

Qは、アントラキノン系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、キナクリドン系色

素、ジオキサジン系色素、アントラピリミジン系色素、アンサンスロン系色素、インダンスロン系色素、フラバンスロン系色素、ピランスロン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、及びチオインジゴ系色素から選ばれる有機色素残基を表し、なかでもアゾ系色素、またはジオキサジン系色素であることが好ましく、アゾ系色素であることがより好ましい。

X_1 は、 $-\text{CONH}-Y_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-Y_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-Y_2-$ を表し、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-Y_2-$ であることが好ましい。

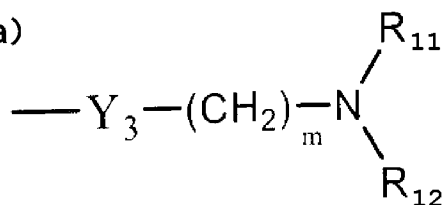
Y_2 は置換基を有してもよいアルキレン基又はアリーレン基を表し、なかでもフェニレン、トルイレン、またはヘキシレンであることが好ましく、フェニレンであることがより好ましい。

[0055] R_{11} および R_{12} はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基または R_{11} と R_{12} とで少なくとも窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基、またはN原子を含めたピロリジニル基であることが好ましく、エチル基であることがより好ましい。

Y_1 は $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-$ を表す。 Z_1 は水酸基又は一般式(IIIa)で表される基を表す。 m は1~6の整数を表し、2~3が好ましい。 n は1~4の整数を表し、1~2が好ましい。

[0056] [化12]

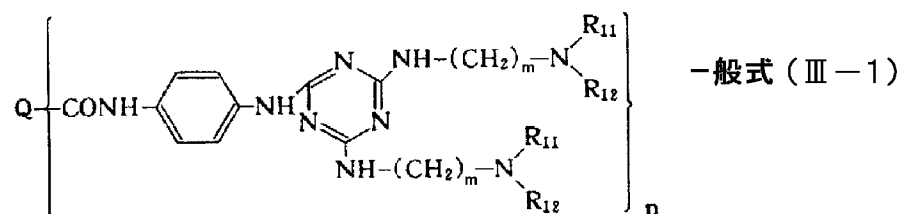
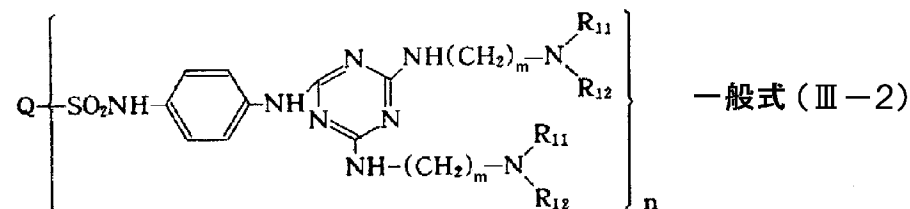
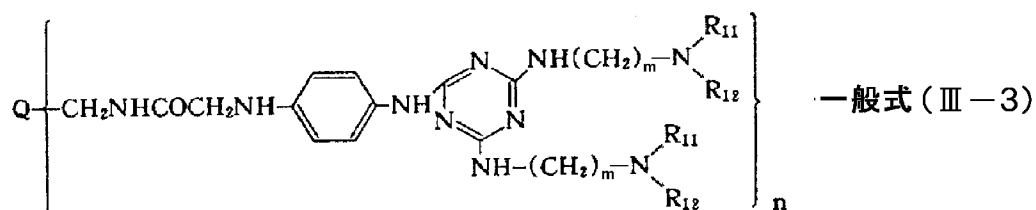
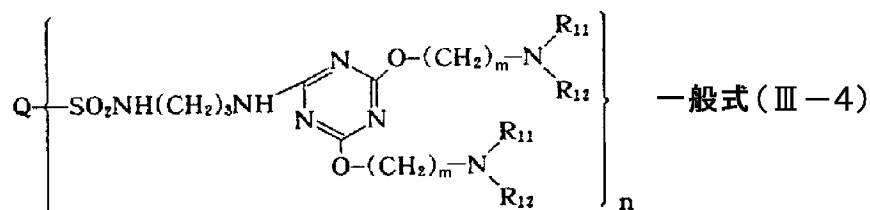
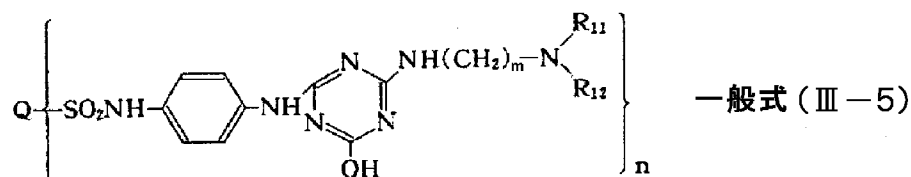
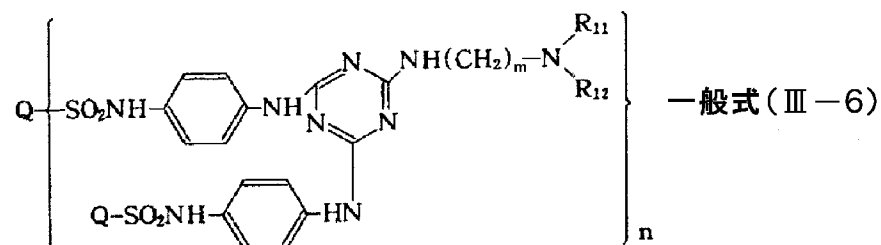
一般式(IIIa)



一般式(IIIa)中、 Y_3 は $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-$ を表し、 m 、 R_{11} 、および R_{12} は一般式(II I)と同じである。

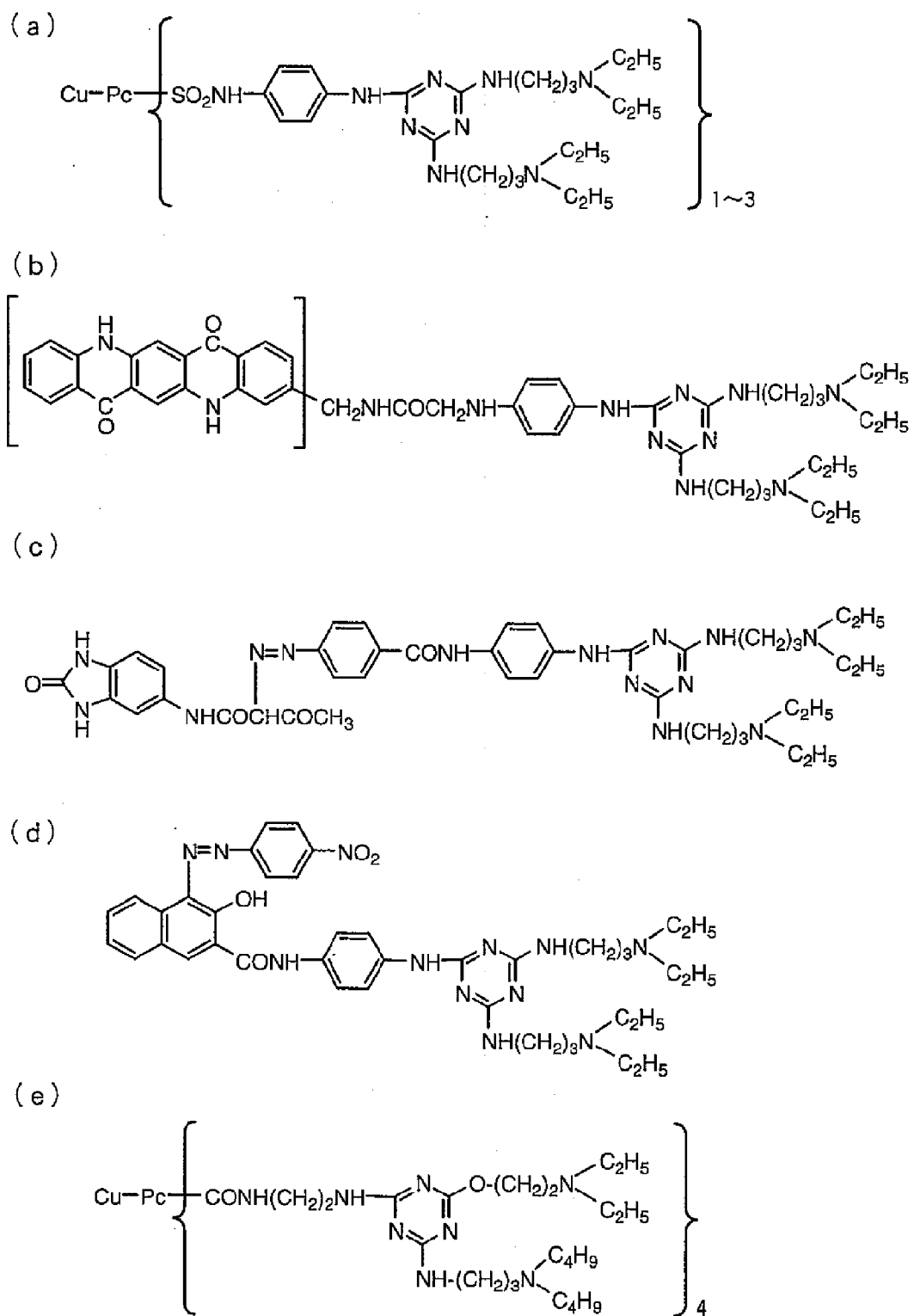
[0057] 一般式(III)で表される化合物はより具体的には例えば下記一般式により表される。

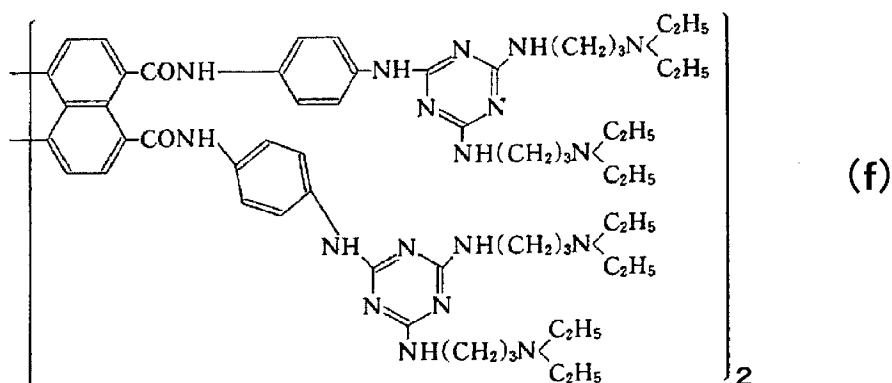
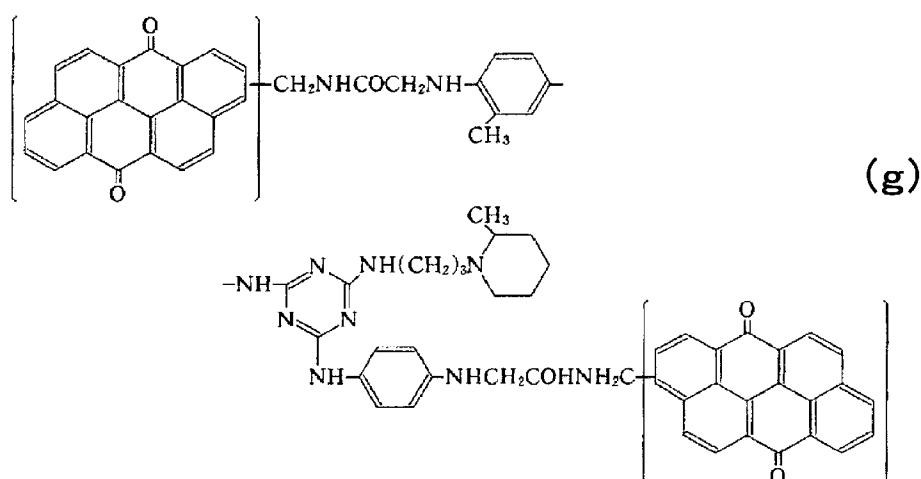
[0058]



[0059] なお一般式(III-1)～(III-6)において、Q、m、n、 R_{11} 、 R_{12} は一般式(III)と同じである。以下に一般式(III)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

[0060] [化14]





[0062] 一般式(III)で表される化合物は、例えば R_{11} および R_{12} を有するアミン化合物と R_{11} および R_{12} を有するアルコール化合物とをハロゲン化トリアジン化合物と反応させ、得られた中間体に色素化合物を反応させて得ることができる。また、特公平5-72943号明細書の記載も参考にすることができる。

[0063] 前記グラフト共重合体は、窒素原子及びエーテル基を少なくとも有してなり、その他のモノマー等を共重合体単位として含んでもよい。前記グラフト共重合体において、前記窒素原子は、主鎖に存在していてもよいし側鎖に存在していてもよい。

前記グラフト共重合体の質量平均分子量(Mw)としては、3000~100000が好ましく、5000~50000がより好ましい。前記質量平均分子量(Mw)が、3000未満であると、顔料の凝集を防ぐことができず、粘度が上昇してしまうことがあり、100000を超えると有機溶剤への溶解性が不足し、粘度が上昇してしまうことがある。なお、該質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(キャリア:テトラヒドロフラン)により測定されるポリスチレン換算質量平均分子量である。

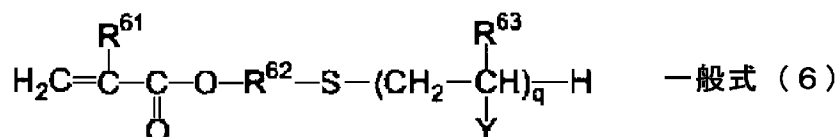
- [0064] 前記グラフト共重合体は、(i) 末端にエチレン性不飽和二重結合を有する重合性オリゴマーと、(ii) 窒素原子とエチレン性不飽和二重結合とを有する窒素含有モノマーと、(iii) エーテル基を有する重合性モノマーとを共重合体単位として少なくとも含み、必要に応じて(iv) その他のモノマーを共重合体単位として含むことが好ましい。
- [0065] グラフト共重合体は、前記重合性オリゴマーにおける末端のエチレン性不飽和二重結合と、前記窒素含有モノマーにおけるエチレン性不飽和二重結合と、前記エーテル基を有する重合性モノマーとの重合反応により形成される。
- [0066] これらの共重合体単位の、前記グラフト共重合体における含有量としては、(i) 前記重合性オリゴマーが15～98質量%であることが好ましく、25～90質量%であることがより好ましく、(ii) 前記窒素含有モノマーが1～40質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましく、(iii) 前記エーテル基を有する重合性モノマーが1～70質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましい。
- [0067] 前記重合性オリゴマーの含有量が、15質量%未満であると、顔料分散剤としての立体反発効果が得られず、顔料の凝集が防止できないことがあり、98質量%を超えると、前記窒素含有モノマーの割合が減り顔料に対する吸着能力が低下し、分散性が十分でないことがある。前記窒素含有モノマーの含有量が、1質量%未満であると、顔料に対する吸着能力が低下し、分散性が十分でないことがあり、40質量%を超えると、前記重合性オリゴマーの割合が減ることから、顔料分散剤としての立体反発効果が得られず、顔料の凝集を十分に防止できないことがある。前記エーテル基を有する重合性モノマーの含有量が、1質量%未満であると、カラーフィルタ等の製造の際の現像適性が十分でないことがあり、70質量%を超えると、顔料分散剤としての能力が低下することがある。
- [0068] 前記重合性オリゴマー(以下、「マクロモノマー」と称することがある。)は、エチレン性不飽和二重結合を有する基を末端に有するオリゴマーである。本発明においては、前記重合性オリゴマーの中でも、該オリゴマーの両末端の内的一方にのみ前記エチレン性不飽和二重結合を有する基を有するのが好ましい。
- [0069] 前記オリゴマーとしては、一般的には、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、及びブタジエ

ンから選択された少なくとも一種のモノマーから形成された単独重合体又は共重合体などが挙げられ、これらの中でも、アルキル(メタ)アクリレートの単独重合体又は共重合体、ポリスチレンなどが好ましい。本発明において、これらのオリゴマーは、置換基で置換されていてもよく、該置換基としては、特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0070] 前記エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、などが好適に挙げられ、これらの中でも(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

[0071] 本発明においては、前記重合性オリゴマーの中でも、下記一般式(6)で表されるオリゴマーが好ましい。

[0072] [化16]



[0073] 前記一般式(6)において、 R^{61} 及び R^{63} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{62} は、炭素数1～8のアルコール性水酸基で置換されてもよいアルキレン基を表し、炭素数2～4のアルキレン基が好ましい。 Y は、フェニル基、炭素数1～4のアルキル基を有するフェニル基、又は $-\text{COOR}^{64}$ (ここで、 R^{64} は、炭素数1～6のアルコール性水酸基、ハロゲンで置換されてもよいアルキル基、フェニル基、又は炭素数7～10のアリアルアルキル基を表す。)を表し、フェニル基又は $-\text{COOR}^{64}$ (ここで、 R^{64} は、炭素数1～4のアルコール性水酸基で置換されてもよいアルキル基を表す。)が好ましい。 q は、20～200を表す。

[0074] 前記重合性オリゴマーの具体例としては、ポリ-2ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ-i-ブチル(メタ)アクリレート、それらの共重合体であって、分子末端の一個に(メタ)アクリロイル基が結合したポリマーが好適に挙げられる。

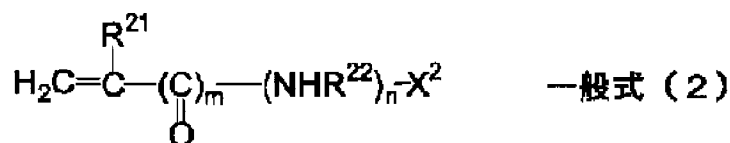
[0075] 前記重合性オリゴマーは、市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよく、該市販品としては、例えば、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー($\text{Mn} =$

6000、商品名:AS-6, 東亜合成化学工業(株)社製)、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AA-6, 東亜合成化学工業(株)社製)、片末端メタクリロイル化ポリ-n-ブチルアクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AB-6, 東亜合成化学工業(株)社製)、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートオリゴマー(Mn=7000、商品名:AA-714, 東亜合成化学工業(株)社製)、片末端メタクリロイル化ポリブチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートオリゴマー(Mn=7000、商品名:707S, 東亜合成化学工業(株)社製)、片末端メタクリロイル化ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートオリゴマー(Mn=7000、商品名:AY-707S、AY-714S, 東亜合成化学工業(株)社製)、などが挙げられる。

[0076] 本発明における前記重合性オリゴマーの好ましい具体例としては、アルキル(メタ)アクリレートの重合体、及び、アルキル(メタ)アクリレートとポリスチレンとの共重合体から選択される少なくとも1種のオリゴマーであって、数平均分子量が1000~20000であり、末端に(メタ)アクリロイル基を有するものが挙げられる。

[0077] 前記窒素含有モノマーとしては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物より選択される少なくとも1種が好適に挙げられる。

[0078] [化17]



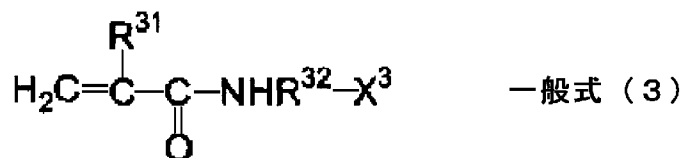
[0079] 前記一般式(2)において、R²¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²²は、炭素数1~8のアルキレン基を表し、これらの中でも、炭素数1~6のアルキレン基が好ましく、炭素数2~3のアルキレン基が特に好ましい。

[0080] X²は、-N(R²³)(R²⁴)、-R²⁵N(R²⁶)(R²⁷)、ピロリジノ基、ピロリジル基、ピリジル基、ピペリジノ基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基又はモルホリノ基を表す。ここで、R²³及びR²⁴は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を表す。R²⁵は、炭素数1~6のアルキレン基を表し、R²⁶及びR²⁷は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基を表す。

[0081] 上記のうち、 $-N(R^{23})(R^{24})$ 又は $-R^{15}-N(R^{26})(R^{27})$ が好ましく、 $-N(R^{23})(R^{24})$ の R^{23} 及び R^{24} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基若しくはフェニル基が好ましく、 $-R^{25}-N(R^{26})(R^{27})$ の R^{25} は、炭素数2～6のアルキレン基が好ましく、 R^{26} 及び R^{27} は、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。また、前記ピリジル基の中でも、4-ピリジル基、2-ピリジル基等が好ましく、前記ピペリジノ基の中でも、1-ピペリジノ基等が好ましく、前記ピロリジル基の中でも、2-ピロリジル基等が好ましく、前記モルホリノ基の中でも、4-モルホリノ基等が好ましい。m及びnは、1又は0を表し、 $m=1$ かつ $n=1$ 、又は、 $m=1$ かつ $n=0$ が好ましい(即ち、下記一般式(3)、(4)で表される化合物に対応する)。

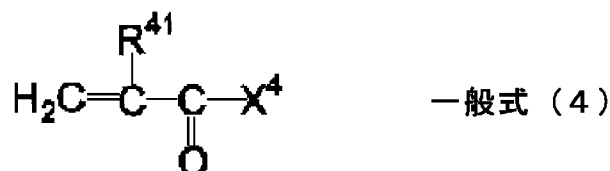
[0082] 本発明においては、前記一般式(2)で表される化合物の中でも、下記一般式(3)～(5)のいずれかで表される化合物から選択される少なくとも1種が好ましい。

[0083] [化18]



[0084] 前記一般式(3)において、 R^{31} は、 R^{21} と同義である。 R^{32} は、 R^{22} と同義である。 X^3 は、 X^2 と同義である。

[0085] [化19]



[0086] 前記一般式(4)において、 R^{41} は、 R^{21} と同義である。 X^4 は、 X^2 と同義であり、 $-N(R^{43})(R^{44})$ (ここで、 R^{43} 及び R^{44} は、 R^{23} 及び R^{24} と同義である。)、又は、 $-R^{45}-N(R^{46})(R^{47})$ (ここで、 R^{45} 、 R^{46} 及び R^{47} は、それぞれ R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} と同義である。)が好ましい。

[0087] [化20]

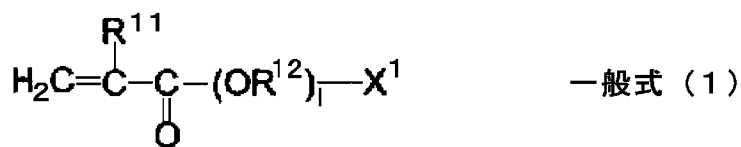


[0088] 前記一般式(5)において、 R^{51} は、 R^{21} と同義である。 X^5 は、ピロリジノ基、ピロリジル基、ピリジル基、ピペリジノ基、イミダゾリル基、カルバゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基又はモルホリノ基を表す。

[0089] 前記一般式(2)で表される化合物の具体例としては、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジ-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、ジ-i-ブチル(メタ)アクリルアミド、モルホリノ(メタ)アクリルアミド、ピペリジノ(メタ)アクリルアミド、N-メチル-2-ピロリジル(メタ)アクリルアミド及びN, N-メチルフェニル(メタ)アクリルアミド(以上(メタ)アクリルアミド類); 2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、1-(N, N-ジメチルアミノ)-1, 1-ジメチルメチル(メタ)アクリルアミド及び6-(N, N-ジエチルアミノ)ヘキシル(メタ)アクリルアミド(以上アミノアルキル(メタ)アクリルアミド類); 及びビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルトリアゾール、ビニルテトラゾールなどが好適に挙げられる。

[0090] 前記エーテル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、下記一般式(1)で表される化合物より選択される少なくとも1種が好適に挙げられる。

[0091] [化21]



[0092] 前記一般式(1)において、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{12} は、炭素数1～8のアルキレン基を表し、中でも、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、炭素数2～3のアルキレン基がより好ましい。 X^1 は、 $-OR^{13}$ 又は $-OCOR^{14}$ を表す。ここで、 R^{13} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～18のアルキル基で置換されたフェニル基を表す。 R^{14} は、炭素数1～18のアルキル基を表す。また、 l は、2～200を表し、5～100が好ましく、10～100が特に好ましい。

[0093] 前記エーテル基を有する重合性モノマーとしては、エーテル基を有し、且つ重合性

のものであれば特に制限はなく、通常のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられ、これらは市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。該市販品としては、メキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名: NKエステルM-40G, M-90G, M-230G(以上、東亜合成化学工業(株)社製); 商品名: ブレンマーPME-100, PME-200, PME-400, PME-1000, PME-2000, PME-4000(以上、日本油脂(株)社製))、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(商品名: ブレンマーPE-90, PE-200, PE-350, 日本油脂(株)社製)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(商品名: ブレンマーPP-500, PP-800, PP-1000, 日本油脂(株)社製)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(商品名: ブレンマー70 PEP-370B, 日本油脂(株)社製)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(商品名: ブレンマー55PET-800, 日本油脂(株)社製)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(商品名: ブレンマーNHK-5050, 日本油脂(株)社製)などが挙げられる。

- [0094] 前記グラフト共重合体は、前記その他のモノマーを更に共重合体単位として含有していてもよく、該その他のモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、芳香族ビニル化合物(例、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエン)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート及び*i*-ブチル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸アルキルアリールエステル(例、ベンジル(メタ)アクリレート)、グリシジル(メタ)アクリレート、カルボン酸ビニルエステル(例、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、シアン化ビニル(例、(メタ)アクリロニトリル及び α -クロロアクリロニトリル)、及び脂肪族共役ジエン(例、1,3-ブタジエン及びイソプレン)、(メタ)アクリル酸、などが挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルアリールエステル及びカルボン酸ビニルエステルが好ましい。

[0095] 前記グラフト共重合体における該その他のモノマーの含有量としては、例えば、5～70質量%が好ましい。前記含有率が、5質量%未満であると、塗布膜の物性の制御ができなくなることがあり、70質量%を超えると、顔料分散剤としての能力が十分に発揮されないことがある。

[0096] 前記グラフト共重合体の好ましい具体例としては、

(1) N-ビニルイミダゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(2) N-ビニルカルバゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(3) N-ビニルトリアゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(4) N-ビニルイミダゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合体、(5) N-ビニルカルバゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合体、(6) N-ビニルイミダゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／メチル(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合体、(7) N-ビニルイミダゾール／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／ベンジル(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合体、

[0097] (8) ビニルピリジン／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(9) N, N-ジメチル-2-ピペリジルエチルアクリレート／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(10) 4-モルホリノエチルアクリレート／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(11) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(12) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合体、

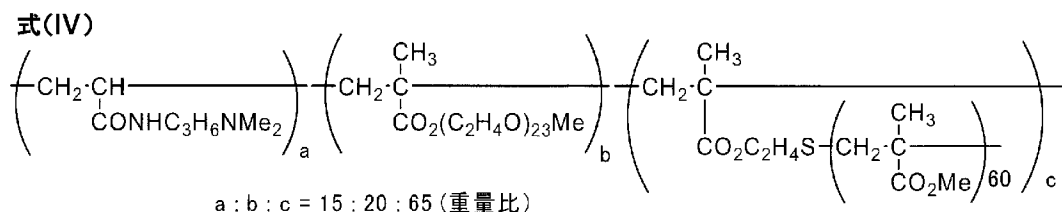
[0098] (13) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド／ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート／メチル(メタ)アクリレート末端メタクリロイル化ポリスチレン共重合

体、(14) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化メチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体の共重合体、(15) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化メチルメタアクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体の共重合体、(16) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化メチルメタアクリレート及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体の共重合体、

[0099] (17) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(18) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(19) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、(20) 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルアクリルアミド/ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート/末端メタクロイル化ポリメチル(メタ)アクリレート共重合体、などが挙げられる。

なかでも、(11)、(14)、(18)が好ましく下記式(IV)で表される化合物が特に好ましい。

[0100] [化22]



(Meはメチル基を表す。)

[0101] 前記グラフト共重合体は、前記各共重合体単位となる成分を、例えば、溶媒中でラジカル重合させることにより得ることができる。該ラジカル重合の際、ラジカル重合開

始剤を使用することができ、また、更に連鎖移動剤(例、2-メルカプトエタノール及びドデシルメルカプタン)を使用することができる。顔料分散剤については特公平5-72943号公報の記載を参考にすることもできる。

[0102] 分散剤の含有量は、顔料の均一分散性および保存安定性をより一層向上させるために、顔料100質量部に対して0.1~1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1~500質量部の範囲であり、さらに好ましくは5~20質量部の範囲である。0.1質量部未満であると顔料微粒子の分散安定性の向上が見られない場合がある。

[0103] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクに用いられる析出顔料微粒子は、上述のように少なくとも顔料溶液と貧溶媒とを混合して顔料を微粒子として生成させることにより得たものであることが好ましく、その際の温度条件に特に制限はなく、常圧から亜臨界、超臨界条件の範囲を選択できる。常圧での温度は-30~100℃が好ましく、-10~60℃がより好ましく、0~30℃が特に好ましい。またそのときの圧力についても特に限定されないが、収率を高めるために加圧してもよく、顔料の種類等にもよるが加圧が必要な場合に、例えば $10^5 \sim 10^8$ Paに加圧することが好ましい。

顔料溶液と貧溶媒との混合方法に特に制約はないが、一方を攪拌しておき、そこに他方を添加することが好ましい。また顔料溶液を貧溶媒に混入することが好ましく、顔料溶液を攪拌された貧溶媒に注入することが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできるし、用いなくてもよい。また、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。液中添加の際の添加口は1つでもよいし、複数用いてもよい。添加口径は20mm以下であることが好ましく、10mm以下であることがより好ましい。

一方を攪拌する際の攪拌速度は100~10000rpmが好ましく150~8000rpmがより好ましく、200~6000rpmが特に好ましい。

顔料溶液と貧溶媒の比(良溶媒/貧溶媒)は体積比で1/50~2/3が好ましく、1/40~1/2がより好ましく、1/20~3/8が特に好ましい。

顔料微粒子を調製したのちの顔料分散液の濃度は顔料微粒子を分散させることができれば特に制限されないが、分散溶媒1000mlに対してナノ粒子が10~40000

mgの範囲であることが好ましく、より好ましくは20～30000mgの範囲であり、特に好ましくは50～25000mgの範囲である。

- [0104] 顔料微粒子の粒径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径(数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等)などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、粒径とは数平均径をいう。顔料微粒子(一次粒子)の粒径は、1 μ m以下であることが好ましく(例えば、その大きさの結晶または会合体であり)、1～200nmであることがより好ましく、2～100nmであることがさらに好ましく、5～80nmであることが特に好ましい。

また、粒子の単分散性を表す指標として、本発明においては、特に断りのない限り、体積平均粒径(Mv)と数平均粒径(Mn)の比(Mv/Mn)を用いる。顔料微粒子(一次粒子)の単分散性、つまりMv/Mnは、1.0～2.0であることが好ましく、1.0～1.8であることがより好ましく、1.0～1.5であることが特に好ましい。

- [0105] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを製造するにあたり、顔料分散液を、脱塩濃縮することによって、カラーフィルタ塗布液やインクジェット用インクに適した顔料分散液を工業的な規模で生産することが可能である。

以下に、分散液を濃縮する方法について説明する。

濃縮方法に関しては、顔料液を濃縮できれば特に制約されないが、例えば、顔料分散液に、抽出溶媒を添加混合し、顔料微粒子を該抽出溶媒相に濃縮抽出して、その濃縮抽出液をフィルタなどによりろ過して濃縮顔料液とする方法、遠心分離によって顔料微粒子を沈降させて濃縮する方法、限外ろ過により脱塩濃縮を行う方法、真空凍結乾燥により溶媒を昇華させて濃縮する方法、加熱ないし減圧による溶媒を乾燥させて濃縮する方法等が好ましい。またはこれらの組合せなどが非常に好ましく用いられる。

濃縮後の顔料微粒子濃度に関しては、1～100質量%が好ましく、5～100質量%がより好ましく、10～100質量%が特に好ましい。

- [0106] 以下に、濃縮抽出する方法について説明する。この濃縮抽出に用いられる抽出溶

媒は特に限定されないが、顔料分散液の分散溶媒(例えば、水性溶媒)と実質的に混じり合わず(本発明において、実質的に混じり合わずとは、相溶性が低いことをいい、溶解量50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい)、混合後、静置すると界面を形成する溶媒であることが好ましい。また、この抽出溶媒は、顔料微粒子が抽出溶媒中で再分散しうる弱い凝集(ミリングまたは高速攪拌などの高いせん断力を加えなくても再分散が可能である)を生ずる溶媒であることが好ましい。このような状態であれば、粒子サイズを変化させる強固な凝集を起こさず、目的の顔料微粒子を抽出溶媒で湿潤させる一方、フィルタろ過などにより容易に水などの分散溶媒を除去することができる点で好ましい。抽出溶媒としてはエステル化合物溶媒、アルコール化合物溶媒、芳香族化合物溶媒、脂肪族化合物溶媒が好ましく、エステル化合物溶媒、芳香族化合物溶媒または脂肪族化合物溶媒がより好ましく、エステル化合物溶媒が特に好ましい。

[0107] エステル化合物溶媒としては、例えば、2-(1-メトキシ)プロピルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチルなどが挙げられる。アルコール化合物溶媒としては、例えば、n-ブタノール、イソブタノールなどが挙げられる。芳香族化合物溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。脂肪族化合物溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどが挙げられる。また、抽出溶媒は上記の好ましい溶媒による純溶媒であっても、複数の溶媒による混合溶媒であってもよい。

[0108] 抽出溶媒の量は顔料微粒子を抽出できれば特に制約されないが、濃縮して抽出することを考慮して顔料分散液より少量であることが好ましい。これを体積比で示すと、顔料分散液を100としたとき、添加される抽出溶媒は1~100の範囲であることが好ましく、より好ましくは10~90の範囲であり、20~80の範囲が特に好ましい。多すぎると濃縮化に多大な時間を要し、少なすぎると抽出が不十分で分散溶媒中にナノ粒子が残存する。

抽出溶媒を添加した後、分散液と十分に接触するように攪拌混合することが好ましい。攪拌混合は通常の方法を用いることができる。抽出溶媒を添加し混合するときの温度に特に制約はないが、1~100℃であることが好ましく、5~60℃であることがより好ましい。抽出溶媒の添加、混合はそれぞれの工程を好ましく実施できるものであ

ればどのような装置を用いてもよいが、例えば、分液ロート型の装置を用いて実施できる。

[0109] 限外ろ過による場合、例えばハロゲン化銀乳剤の脱塩／濃縮に用いられる方法を適用することができる。リサーチ・ディスクローチャー (Research Disclosure) No. 1 0208 (1972)、No. 13 122 (1975) および No. 16 351 (1977) が知られている。操作条件として重要な圧力差や流量は、大矢春彦著「膜利用技術ハンドブック」幸書房出版 (1978)、p275 に記載の特性曲線を参考に選定することができるが、目的の顔料分散物を処理する上では、粒子の凝集を抑えるために最適条件を見いだす必要がある。また、膜透過より損失する溶媒を補充する方法においては、連続して溶媒を添加する定容式と断続的に分けて添加する回分式とがあるが、脱塩処理時間が相対的に短い定容式が好ましい。こうして補充する溶媒には、イオン交換または蒸留して得られた純水を用いるが、純水の中に分散剤、分散剤の貧溶媒を混合してもよいし、顔料分散物に直接添加してもよい。

[0110] 限外ろ過膜は、すでにモジュールとして組み込まれた平板型、スパイラル型、円筒型、中空糸型、ホローファイバー型などが旭化成 (株) 社、ダイセル化学 (株) 社、(株) 東レ社、(株) 日東電工社などから市販されているが、総膜面積や洗浄性の観点より、スパイラル型もしくは中空糸型が好ましい。また、膜を透過することができる成分のしきい値の指標となる分画分子量は、用いられる分散剤の分子量より決定する必要があるが、5, 000 以上 50, 000 以下のものが好ましく、5, 000 以上 15, 000 以下のものがより好ましい。

[0111] 顔料分散液の分散溶媒と濃縮抽出液を分離するため、フィルタろ過することが好ましい。フィルタろ過の装置は、例えば、加圧ろ過のような装置を用いることができる。好ましいフィルタとしては、ナノフィルタ、ウルトラフィルタなどが挙げられる。フィルタろ過により、残された分散溶媒の除去を行い、濃縮抽出液中の顔料微粒子をさらに濃縮して濃縮顔料液とすることが好ましい。

[0112] 凍結乾燥の方法は特に限定されず、当業者が利用可能な方法であればいかなるものを採用してもよい。例えば、冷媒直膨方法、重複冷凍方法、熱媒循環方法、三重熱交換方法、間接加熱凍結方法が挙げられるが、好ましくは冷媒直膨方法、間接加

熱凍結方法、より好ましくは間接加熱凍結方法を用いるのがよい。いずれの方法においても、予備凍結を行なった後凍結乾燥を行なうことが好ましい。予備凍結の条件は特に限定されないが、凍結乾燥を行なう試料がまんべんなく凍結されている必要がある。

[0113] 間接加熱凍結方法の装置としては、小型凍結乾燥機、FTS凍結乾燥機、LYOVA C凍結乾燥機、実験用凍結乾燥機、研究用凍結乾燥機、三重熱交換真空凍結乾燥機、モノクーリング式凍結乾燥機、HULL凍結乾燥機が挙げられるが、好ましくは小型凍結乾燥機、実験用凍結乾燥機、研究用凍結乾燥機、モノクーリング式凍結乾燥機、より好ましくは小型凍結乾燥機、モノクーリング式凍結乾燥機を用いるのがよい。

[0114] 凍結乾燥の温度は特に限定されないが、例えば $-190\sim-4^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-120\sim-20^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-80\sim-60^{\circ}\text{C}$ 程度である。凍結乾燥の圧力も特に限定されず、当業者が適宜選択可能であるが、例えば、 $0.1\sim35\text{Pa}$ 、好ましくは $1\sim15\text{Pa}$ 、さらに好ましくは、 $5\sim10\text{Pa}$ 程度で行なうのがよい。凍結乾燥時間は、例えば $2\sim48$ 時間、好ましくは $6\sim36$ 時間、より好ましくは $16\sim26$ 時間程度である。もともと、これらの条件は当業者に適宜選択可能である。凍結乾燥方法については、例えば、製剤機械技術ハンドブック：製剤機械技術研究会編、地人書館、p. 120-129(2000年9月)；真空ハンドブック：日本真空技術株式会社編、オーム社、p. 328-331(1992年)；凍結及び乾燥研究会会誌：伊藤孝治他、No. 15、p. 82(1965)などを参照することができる。

[0115] 以下に遠心分離について説明する。遠心分離による顔料微粒子の濃縮に用いられる遠心分離機は顔料分散液(または顔料濃縮抽出液)中の顔料微粒子を沈降させることができればどのような装置を用いてもよい。遠心分離機としては、例えば、汎用の装置の他にもスキミング機能(回転中に上澄み層を吸引し、系外に排出する機能)付きのものや、連続的に固形物を排出する連続遠心分離機などが挙げられる。

遠心分離条件は、遠心力(重力加速度の何倍の遠心加速度がかかるかを表す値)で $50\sim10000$ が好ましく、 $100\sim8000$ がより好ましく、 $150\sim6000$ が特に好ましい。遠心分離時の温度は、分散液の溶剤種によるが、 $-10\sim80^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-5\sim70^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $0\sim60^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0116] 以下に乾燥について説明する。減圧乾燥による顔料微粒子の濃縮に用いられる装置は顔料分散液(または顔料微粒子濃縮抽出液)の溶媒を蒸発させることができれば特に制限はない。例えば、汎用の真空乾燥器およびロータリーポンプや、液を攪拌しながら加熱減圧乾燥できる装置、液を加熱減圧した管中に通すことによって連続的に乾燥ができる装置等が挙げられる。

加熱減圧乾燥温度は30～230℃が好ましく、35～200℃がより好ましく、40～180℃が特に好ましい。減圧時の圧力は、100～100000Paが好ましく、300～90000Paがより好ましく、500～80000Paが特に好ましい。

[0117] 上述のような濃縮方法によれば、顔料分散液から効率よく顔料微粒子を濃縮することができる。濃縮倍率に関しては、例えば、原料となる顔料分散液中のナノ粒子の濃度を1とすると、濃縮顔料ペーストにおける濃度を好ましくは100～3000倍程度、より好ましくは500～2000倍程度まで濃縮することができる。

[0118] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクの製造においては、得られた顔料微粒子を濃縮し、バインダーを含む有機溶媒中で再び微細分散化することが好ましい(以下、再分散化ともいい、本発明において微細分散化とは分散液中の粒子の凝集を解き分散度を高めることをいう)。

例えばカラーフィルタ用途においてはビヒクルに添加して分散させることができる。前記ビヒクルとは、塗料が液体状態にあるときに顔料を分散させている媒質の部分といい、液状であって前記顔料と結合して塗膜を固める部分(バインダー)と、これを溶解希釈する成分(有機溶媒)とを含む。なお本発明においては、顔料微粒子形成時に用いるバインダーと再分散化に用いるバインダーとが同じであっても異なってもよく、それぞれ、顔料微粒子形成バインダーおよび再分散化バインダーとして区別していることもある。

再分散化後の顔料分散組成物の顔料濃度は目的に応じて適宜定められるが、好ましくは分散組成物全量に対して顔料が2～30質量%であることが好ましく、4～20質量%であることがより好ましく、5～15質量%であることが特に好ましい。上記のようなビヒクルにより分散される場合に、バインダーおよび溶解希釈成分の量は顔料の種類などにより適宜定められるが、顔料分散組成物全量に対して、バインダーは1～30

質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがより好ましく、5～15質量%であることが特に好ましい。溶解希釈成分は5～80質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましい。

[0119] 上述の濃縮抽出した顔料液において、速やかなフィルタろ過を可能とする状態では、顔料微粒子は、通常、濃縮化により凝集を起こしている。また、遠心分離または乾燥により濃縮化した顔料微粒子も濃縮化による凝集をおこしている。

このような凝集ナノ粒子(本発明において、凝集ナノ粒子とは、凝集体などナノ粒子が二次的な力で集まっているものをいう。)を分散する方法として、例えば超音波による分散方法や物理的なエネルギーを加える方法を用いることができる。

用いられる超音波照射装置は10kHz以上の超音波を印加できる機能を有することが好ましく、例えば、超音波ホモジナイザー、超音波洗浄機などが挙げられる。超音波照射中に液温が上昇すると、ナノ粒子の熱凝集が起こるため(“Current Pigment Dispersion Technology”, Technical Information Institute Co., Ltd., 1995, p. 166参照)、液温を1～100℃とすることが好ましく、5～60℃がより好ましい。温度の制御方法は、分散液温度の制御、分散液を温度制御する温度調整層の温度制御、などによって行うことができる。

物理的なエネルギーを加えて濃縮した顔料微粒子を分散させる際に使用する分散機としては、特に制限はなく、例えば、ニーダー、ロールミル、アトライダー、スーパーミル、ディゾルバ、ホモキサー、サンドミル等の分散機が挙げられる。また、高圧分散法や、微小粒子ビーズの使用による分散方法も好適なものとして挙げられる。

[0120] 本発明において組成物の好ましい製造方法としては、着色剤を樹脂成分で混練分散処理後の25℃における粘度が10,000mPa・s以上、望ましくは100,000mPa・s以上の比較的高粘度になるように混練分散処理し、次いで溶剤を添加して、微分散処理後の粘度が1,000mPa・s以下、望ましくは100mPa・s以下の比較的低粘度になるように微分散処理する方法が好ましい。

混練分散処理で使用する機械は二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸および2軸の押出機等であり、強い剪断力を与えながら分散する。次いで、溶剤を加えて、主とし

て縦型若しくは横型のサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機、高压分散機等を使用し、0.1～1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズで微分散処理する。さらに0.1mm以下の微小粒子ビーズを用いて精密分散処理をすることもできる。尚、混練分散処理を省くことも可能である。その場合には、顔料と分散剤若しくは表面処理剤と、本発明におけるアクリル系共重合体および溶剤でビーズ分散を行う。

また主顔料と補顔料を別々に分散処理した後、両者の分散液を混合して更に分散処理を加えたり、主顔料と補顔料をいっしょに分散処理することも可能である。

尚、混練、分散についての詳細はT. C. Patton著“Paint Flow and Pigment Dispersion”(1964年 John Wiley and Sons社刊)等にも記載されており、この方法を用いてもよい。

- [0121] 本発明において、顔料の分散性を向上させる目的で通常顔料分散剤や界面活性剤を添加することが出来る。これらの分散剤としては、多くの種類の化合物が用いられるが、例えば、フタロシアニン誘導体(市販品EFKA-6745(エフカ社製))、ソルスパス5000(ゼネカ(株)社製);オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)社製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフローNo. 75、No. 90、No. 95(共栄社油脂化学工業(株)社製)、W001(裕商社製)等のカチオン系界面活性剤;ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤;W004、W005、W017(裕商社製)等のアニオン系界面活性剤;EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450(以上森下産業(株)社製)、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100(サンノブコ社製)等の高分子分散剤;ソルスパス3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパス分散剤(ゼネカ(株)社製);アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、

F77, P84, F87, P94, L101, P103, F108, L121, P-123 (旭電化(株)社製) およびイソネットS-20 (三洋化成(株)社製) が挙げられる。また、2000-239554 号公報に記載の顔料分散剤や、特公平5-72943号公報に記載の化合物(C)や、特開2001-31885号公報に記載の合成例1の化合物なども好適に用いることができる。

再分散時に顔料微粒子形成時に用いる分散剤としては、前述の分散剤として例示した化合物を再度用いることも好ましい。

[0122] 顔料分散組成物においては、再分散後の顔料微粒子(一次粒子)を微細分散化した粒子とすることができ、粒径を好ましくは1~200nmとすることができ、2~100nmがより好ましく、5~50nmが特に好ましい。また、再分散後の粒子のMv/Mnは、1.0~2.0であることが好ましく、1.0~1.8であることがより好ましく、1.0~1.5であることが特に好ましい。

[0123] 本発明において顔料分散組成物、および後述するカラーフィルタ用インクジェットインクに含まれる顔料微粒子は、ナノメートルサイズ(例えば、10~100nm)という微小な粒径にもかかわらず、目的とした粒子サイズで顔料微粒子が濃縮再分散化されている。このため、カラーフィルタに用いたときには、光学濃度が高く、フィルタ表面の均一性に優れ、コントラストが高く、かつ画像のノイズを少なくすることができる。

さらに、本発明において顔料分散組成物、カラーフィルタ用インクジェットインクに含まれる顔料の粒子は、高度に、また均一に、微細化した状態で分散させられているため、薄い膜厚さで、高い着色濃度を発揮し、カラーフィルタ等の薄層化を可能とするものである。

[0124] また本発明において顔料分散組成物、カラーフィルタ用インクジェットインクは、鮮明な色調と高い着色力とを示す顔料を含有させることで、カラーフィルタを作製するための画像形成材料として有用である。

さらに、着色画像形成時の露光・現像に用いられるアルカリ性の現像液に対して、顔料分散組成物、カラーフィルタ用インクジェットインクには、結合剤(バインダー)としてアルカリ性水溶液に可溶なものを用いることができ、環境上の要求にも応えることができる。

また本発明において顔料分散組成物、カラーフィルタ用インクジェットインクに用いられる溶媒(顔料の分散媒)として適度な乾燥性を有する有機溶媒を用いることができ、塗布後の乾燥の点でもその要求を満足することができる。

[0125] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクは、(a)析出顔料微粒子および(b)重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーを含有し、好ましくは(a)析出顔料微粒子、(b)重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマー、(c)バインダー、および(d)光重合開始剤もしくは光重合開始剤系を含有し、さらに好ましくは、(1)バインダー(A)の存在下において良溶媒に溶解した顔料の溶液と、該溶媒と相溶する貧溶媒とを混合し、該顔料を微粒子として生成させた析出顔料微粒子と、(2)バインダー(B)と、(3)モノマー又はオリゴマーと、(4)光重合開始剤又は光重合開始剤系とを含有する。ただし(A)と(B)は同じであっても異なってもよい。本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクおける、上記(a)～(d)の成分等について説明する。

[0126] 顔料微粒子を作製する方法については既に詳細に述べた。顔料微粒子の含有量は、カラーフィルタ用インクジェットインクの全固形分(本発明において、全固形分とは、有機溶媒を除く組成物合計をいう。)に対し、3～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、25～60質量%がさらに好ましい。この量が多すぎると分散液の粘度が上昇し製造適性上問題になることがある。少なすぎると着色力が十分でない。着色剤として機能する顔料微粒子としては、粒径0.1 μm 以下、特に粒径0.08 μm 以下であることが好ましい。また、調色のために通常の顔料と組み合わせて用いてもよい。顔料は先に顔料(又は染料又は着色剤又は色素など)として記述したものをを用いることができる。

[0127] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクに含有させる重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーとしては、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有し、光の照射によって付加重合するものであることが好ましい。そのようなものとしては、分子中に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上の化合物を挙げることができる。その例としては、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの単官能

アクリレートや単官能メタクリレート; 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、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加した後(メタ)アクリレート化したもの等の多官能アクリレートや多官能メタクリレートを挙げることができる。また、特開平10-62986号公報に一般式(1)および(2)に記載のように、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化した化合物も好適なものとして挙げられる。

- [0128] 更に特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報及び特開昭51-37193号公報に記載されているウレタンアクリレート類; 特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報及び特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類; エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレートやメタクリレートを挙げることができる。

これらの中で、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テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。

また、この他、特開平11-133600号公報に記載の「重合性化合物B」も好適なものとして挙げることができる。

- [0129] これらの重合性モノマーおよび/または重合性オリゴマーは分子量200~1000のものが好ましく、単独でも、二種類以上を混合して用いてもよく、カラーフィルタ用インクジェットインクの全固形分に対する含有量は5~50質量%が一般的であり、10~40質量%が好ましい。この量が多すぎると現像性の制御が困難になり製造適性上問

題となる。少なすぎると露光時の硬化力が不足する。

[0130] 再分散化に用いられる再分散化バインダーとしては、酸性基を有するものが好ましく、先に酸性基を有するアルカリ可溶性バインダーとして述べたものを好ましく用いることができ、顔料微粒子形成時に添加した顔料微粒子形成アルカリ可溶性バインダーと類似の構造をもつ化合物が好ましく、両者が同一であることが最も好ましい。再分散化アルカリ可溶性バインダーの含有量は(顔料微粒子形成アルカリ可溶性バインダーが残留している場合はそれとの合計含有量としてもよい)、カラーフィルタ用インクジェットインクの全固形分に対して15～50質量%が一般的であり、20～45質量%が好ましい。この量が多すぎると組成物の粘度が高くなりすぎ製造適性上問題となる。少なすぎると塗布膜の形成上問題がある。

[0131] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクに含有させる光重合開始剤又は光重合開始剤系(本発明において、光重合開始剤系とは複数の化合物の組み合わせで光重合開始の機能を発現する混合物をいう。)としては、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール二量体とp-アミノケトンの組み合わせ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチルー-s-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチルートリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等を挙げることができる。特に、トリハロメチルー-s-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール及びトリアリールイミダゾール二量体が好ましい。

[0132] また、この他、特開平11-133600号公報に記載の「重合開始剤C」や、オキシム系として、1-フェニルー1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、O-ベンゾイル-4'-(ベンズメルカプト)ベンゾイル-ヘキシルーケトキシム、2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボニルージフェニルフォスフォニルオキシサイド、ヘキ

サフルオロフォスフォロートリアルキルフェニルホスホニウム塩等も好適なものとしてあげることができる。

- [0133] これらの光重合開始剤又は光重合開始剤系は、単独でも、2種類以上を混合して用いてもよいが、特に2種類以上を用いることが好ましい。少なくとも2種の光重合開始剤を用いると、表示特性、特に表示のムラが少なくできる。

カラーフィルタ用インクジェットインクの全固形分に対する光重合開始剤又は光重合開始剤系の含有量は、0.5～20質量%が一般的であり、1～15質量%が好ましい。この量が多すぎると感度が高くなりすぎ制御が困難になる。少なすぎると露光感度が低くなりすぎる。

- [0134] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、上記成分の他に、更に有機溶媒を用いてもよい。有機溶媒の例としては、特に限定されないが、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類；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、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセ

ロソルブアセテート、ジエチ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メチルエーテルアセテート、等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。これら溶剤のうち、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、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が本発明における溶剤として好ましく用いられる。これらの溶剤は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

- [0135] また沸点が180℃～250℃である溶剤を必要によって使用することができる。これらの高沸点溶剤としては、次のものが例示される。ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、ブチラクトート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール- n -プロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、2-エチルヘキシルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、 γ -ブチラクトン、トリプロピレングリコールメチルエチルアセテート、ジプロピレングリコール- n -ブチルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、1, 3-ブタンジオールジアセテート。

溶媒の含有量は、カラーフィルタ用インクジェットインク全量に対して10～95質量%が好ましい。

- [0136] 従来用いられてきたカラーフィルタにおいては、高い色純度を実現するために各画素の色が濃くなり、画素の膜厚のムラが、そのまま色ムラとして認識されるという問題があった。そのため、画素の膜厚に直接影響する、膜厚変動の良化が求められていた。

本発明のカラーフィルタにおいては、均一な膜厚に制御でき、膜厚変動による色ム

ラを効果的に防止するという観点から、カラーフィルタ用インクジェットインク中に適切な界面活性剤を含有させることが好ましい。

上記界面活性剤としては、特開2003-337424号公報、特開平11-133600号公報に開示されている界面活性剤が、好適なものとして挙げられる。界面活性剤の含有量は、樹脂組成物全量に対して5質量%以下が好ましい。

[0137] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクは、熱重合防止剤を含むことが好ましい。該熱重合防止剤の例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール、フェノチアジン等が挙げられる。熱重合防止剤の含有量は、カラーフィルタ用インクジェットインク全量に対して1質量%以下が好ましい。

[0138] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクには、必要に応じ前記着色剤(顔料)に加えて、着色剤(染料、顔料)を添加することができる。着色剤のうち顔料を用いる場合には、カラーフィルタ用インクジェットインク中に均一に分散されていることが望ましく、そのため粒径が0.1 μm 以下、特には0.08 μm 以下であることが好ましい。

染料ないし顔料としては、具体的には、前記顔料として、特開2005-17716号公報[0038]～[0040]に記載の色材や、特開2005-361447号公報[0068]～[0072]に記載の顔料や、特開2005-17521号公報[0080]～[0088]に記載の着色剤を好適に用いることができる。補助的に使用する染料もしくは顔料の含有量は、カラーフィルタ用インクジェットインク全量に対して5質量%以下が好ましい。

[0139] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクには、必要に応じて紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤としては、特開平5-72724号公報記載の化合物のほか、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、ヒンダードアミン系などが挙げられる。

具体的には、フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-tert-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキ

シベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2,2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ニッケルジブチルジチオカーバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピリジン)-セバケート、4-t-ブチルフェニルサリシレート、サルチル酸フェニル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン縮合物、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリデニル)-エステル、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、7-{[4-クロロ-6-(ジエチルアミノ)-5-トリアジン-2-イル]アミノ}-3-フェニルクマリン等が挙げられる。紫外線吸収剤の含有量は、カラーフィルタ用インクジェットインク全量に対して5質量%以下が好ましい。

[0140] また、本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、上記添加剤の他に、特開平11-133600号公報に記載の「接着助剤」や、その他の添加剤等を含有させることができる。

[0141] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクにおいては、粘度の変動幅が $\pm 5\%$ 以内になるようインク温度を制御することが好ましい。射出時の粘度は $5\sim 25\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $8\sim 22\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $10\sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが特に好ましい(本発明において粘度は、特に断らない限り 25°C のときの値である。)。前記射出温度の設定以外に、インクに含有させる成分の種類と添加量を調節することで、粘度の調整をすることができる。前記粘度は、例えば、円錐平板型回転粘度計やE型粘度計などの通常の装置により測定することができる。

また、射出時のインクの表面張力は $15\sim 40\text{mN}/\text{m}$ であることが、画素の平坦性向上の観点から好ましい(本発明において表面張力は、特に断らない限り 23°C のときの値である。)。より好ましくは、 $20\sim 35\text{mN}/\text{m}$ 、最も好ましくは、 $25\sim 30\text{mN}/\text{m}$ である。表面張力の調整は、界面活性剤の添加や、溶剤の種類により調整することができる。前記表面張力は、例えば、表面張力測定装置(協和界面科学株式会社製、CBVP-Z)や、全自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-V(協和科学社製)など

の公知の測定器を用いて白金プレート方法により測定することができる。

- [0142] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクの吹き付けとしては、帯電したインクを連続的に噴射し電場によって制御する方法、圧電素子を用いて間欠的にインクを噴射する方法、インクを加熱しその発泡を利用して間欠的に噴射する方法等、各種の方法を採用できる。

また、各画素形成のために用いるインクジェット法に関しては、インクを熱硬化させる方法、光硬化させる方法、あらかじめ基板上に透明な受像層を形成しておいてから打滴する方法など、通常の方法を用いることができる。

- [0143] インクジェットヘッド(以下、単にヘッドともいう。)には、通常のを適用でき、コンティニアスタイプ、ドットオンデマンドタイプが使用可能である。ドットオンデマンドタイプのうち、サーマルヘッドでは、吐出のため、特開平9-323420号に記載されているような稼動弁を持つタイプが好ましい。ピエゾヘッドでは、例えば、欧州特許A277,703号、欧州特許A278,590号などに記載されているヘッドを使うことができる。ヘッドはインクの温度が管理できるよう温調機能を持つものが好ましい。射出時の粘度は5~25mPa・sとなるよう射出温度を設定し、粘度の変動幅が±5%以内になるようインク温度を制御することが好ましい。また、駆動周波数としては、1~500kHzで稼動することが好ましい。

- [0144] また、各画素を形成した後、加熱処理(いわゆるベーク処理)する加熱工程を設けることができる。即ち、光照射により光重合した層を有する基板を電気炉、乾燥器等の中で加熱する、あるいは赤外線ランプを照射する。加熱の温度及び時間は、感光性濃色組成物の組成や形成された層の厚みに依存するが、一般に十分な耐溶剤性、耐アルカリ性、及び紫外線吸光度を獲得する観点から、約120℃~約250℃で約10分~約120分間加熱することが好ましい。

このようにして形成されたカラーフィルタのパターン形状は特に限定されるものではなく、一般的なブラックマトリックス形状であるストライプ状であっても、格子状であっても、さらにはデルタ配列状であってもよい。

- [0145] 本発明においては、既述のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いた画素形成工程の前に、予め隔壁を作成し、該隔壁に囲まれた部分にインクを付与する作製方

法が好ましい。この隔壁はどのようなものでもよいが、カラーフィルタを作製する場合は、ブラックマトリクス機能を持った遮光性を有する隔壁（以下、単に「隔壁」とも言う。）であることが好ましい。該隔壁は通常カラーフィルタ用ブラックマトリクスと同様の素材、方法により作製することができる。例えば、特開2005-3861号公報の段落番号[0021]～[0074]や、特開2004-240039号公報の段落番号[0012]～[0021]に記載のブラックマトリクスや、特開2006-17980号公報の段落番号[0015]～[0020]や、特開2006-10875号公報の段落番号[0009]～[0044]に記載のインクジェット用ブラックマトリクスなどが挙げられる。

[0146] 次に、感光性樹脂転写材料について説明する。

本発明のカラーフィルタを製造する際に用いられる感光性樹脂転写材料は、仮支持体上に少なくとも遮光性を有する樹脂層を設けたものであり、基板に圧着して、該遮光性を有する樹脂層を該基板に転写することができる。

感光性樹脂転写材料は、特開平5-72724号公報に記載されている感光性樹脂転写材料、すなわち一体型となったフィルムを用いて形成することが好ましい。該一体型フィルムの構成の例としては、仮支持体／熱可塑性樹脂層／中間層／感光性樹脂層（本発明において「感光性樹脂層」とは光照射により硬化しうる樹脂をいい、それが遮光性を有するときには「遮光性を有する樹脂層」ともいい、目的の色に着色されているときには「着色樹脂層」ともいう。）／保護フィルムを、この順に積層した構成が挙げられる。

本発明の感光性樹脂転写材料を構成する仮支持体、熱可塑性樹脂層、中間層、保護フィルムや、転写材料の作製方法については、特開2005-3861号公報の段落番号[0023]～[0066]に記載のものが好適なものとして挙げられる。

[0147] 尚、上記作製方法における塗布は、特開2005-3861号公報の段落番号[0023]～[0066]に記載の通常の塗布装置等によって行うことができるが、本発明においては、下記のように、スリット状ノズルを用いた塗布装置（スリットコータ）によって行うことが好ましい。

[0148] 塗布膜の形成には、液が吐出する部分にスリット状の穴を有するスリット状ノズルによって塗布することが好ましい。具体的には、特開2004-89851号公報、特開200

4-17043号公報、特開2003-170098号公報、特開2003-164787号公報、特開2003-10767号公報、特開2002-79163号公報、特開2001-310147号公報等に記載のスリット状ノズル、及びスリットコートが好適に用いられる。

[0149] 基板への塗布方法は、 $1\sim 3\mu\text{m}$ の薄膜を均一に高精度に塗布できるという点からスピン塗布が優れており、カラーフィルタの作製に広く一般的に用いることができる。しかし、近年においては、液晶表示装置の大型化および量産化に伴って、製造効率および製造コストをより高めるために、スピン塗布よりも広幅で大面積な基板の塗布に適したスリット塗布がカラーフィルタの作製に採用されるようになってきている。尚、省液性という観点からもスリット塗布はスピン塗布よりも優れており、より少ない塗布液量で均一な塗膜を得ることができる。

[0150] スリット塗布は、先端に幅数十ミクロンのスリット(間隙)有し且つ矩形基板の塗布幅に対応する長さの塗布ヘッドを、基板とのクリアランス(間隙)を数10～数100ミクロンに保持しながら、基板と塗布ヘッドとに一定の相対速度を持たせて、所定の吐出量でスリットから供給される塗布液を基板に塗布する塗布方式である。このスリット塗布は、(1)スピン塗布に比して液ロスが少ない、(2)塗布液の飛びちりが少ないため洗浄処理が軽減される、(3)飛び散った液成分の塗布膜への再混入がない、(4)回転の立ち上げ停止時間がないのでタクトタイムが短縮化できる、(5)大型の基板への塗布が容易である、等の利点を有する。これらの利点から、スリット塗布は大型画面液晶表示装置用のカラーフィルタの作製に好適であり、塗布液量の削減にとっても有利な塗布方式として期待されている。

[0151] スリット塗布は、スピン塗布よりも遥かに大面積の塗布膜を形成するため、幅の広いスリット出口から塗布液を吐出する際、コーターと被塗布物との間にある程度の相対速度を保つ必要がある。このためスリット塗布方式に用いる塗布液には良好な流動性が求められる。また、スリット塗布には、塗布ヘッドのスリットから基板に供給される塗布液の諸条件を、塗布幅全般に渡って一定に保持することが特に求められる。塗布液の流動性や粘弾性特性等の液物性が不十分であると、塗布ムラが生じやすく、塗布幅方向に塗布厚を一定に保つのが困難になり、均一な塗布膜を得ることができないという問題が生じてしまう。

[0152] これらのことから、ムラがなく均一な塗布膜を得るために塗布液の流動性や粘弾性特性を改良しようとする試みが多くなされている。しかし、上述したようにポリマーの分子量を低下させたり、溶剤への溶解性に優れたポリマーを選択したり、蒸発速度をコントロールするために溶剤を種々選択したり、界面活性剤を利用するなどの手段が提案されているが、いずれも上記の諸問題を改良するには充分ではなかった。

[0153] 本発明のカラーフィルタは、コントラストに優れていることが特徴である。本発明においてコントラストとは、2枚の偏光板の間において、偏光軸が平行のときと、垂直のときとの透過光量の比を表す(「1990年第7回色彩光学コンファレンス、512色表示10.4”サイズTFT-LCD用カラーフィルタ、植木、小関、福永、山中」等参照。)

カラーフィルタのコントラストが高いということは液晶と組み合わせたときの明暗のディスタリが大きくできるということを意味しており、液晶ディスプレイがCRTに置き換わるためには非常に重要な性能である。

[0154] 本発明のカラーフィルタは、テレビ用として用いる場合は、F10光源による、レッド(R)、グリーン(G)、及びブルー(B)のそれぞれ全ての単色の色度が、下表に記載の値(以下、本発明において「目標色度」という。)との差(ΔE)で5以内の範囲であることが好ましく、更に3以内であることがより好ましく、2以内であることが特に好ましい。

[0155]	x	y	Y

R	0.656	0.336	21.4
G	0.293	0.634	52.1
B	0.146	0.088	6.90

[0156] 本発明において色度は、顕微分光光度計(オリンパス光学社製;OSP100又は200)により測定し、F10光源視野2度の結果として計算して、xyz表色系のxyY値で表す。また、目標色度との差は、 La^*b^* 表色系の色差で表す。

[0157] 本発明のカラーフィルタは、基板上に遮光性を有する隔壁を形成し、該隔壁により区切られた複数の凹部を設け、インクジェット方式によりR(赤)インク、G(緑)インク、およびB(青)インクのそれぞれを前記凹部に吹き付けて堆積させ、各凹部に各色の

着色樹脂層を形成し、該Rインク、Gインク、およびBインクの少なくとも1種に析出顔料微粒子を含有させたものである。そしてこのとき、前記析出顔料微粒子が、顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合して、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として生成させたものであることが好ましい。

また基板上に遮光性を有する隔壁を形成するに際し、仮支持体上に遮光性を有する樹脂層を設けた感光性樹脂転写材料を作製し、該感光性樹脂転写材料から遮光性を有する樹脂層を基板上に転写することが好ましい。

[0158] 本発明のカラーフィルタの製造方法においては、基板上に設けられた凹部に、カラーフィルタ用インクジェットインクを吹き付け堆積して着色樹脂層を形成する。カラーフィルタ用インクジェットインクの吹き付けには、通常の吹き付け装置を用いることができるが、既にカラーフィルタ用インクジェットインクの吹き付けについて説明したとおり、通常のインクジェット装置を用いることが好ましい。着色樹脂層を吹き付け、堆積して形成する場合、その層厚が $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ となるように吹き付け堆積することが好ましく、 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ となるようにすることがより好ましく、 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ となるようにすることが特に好ましい。

[0159] 前記の感光性樹脂転写材料を用い、フィルム状に形成した遮光性を有する樹脂層を、後述する基板上に、加熱及び／又は加圧したローラー又は平板で圧着又は加熱圧着することによって、転写して貼り付けることができる。具体的には、特開平7-110575号公報、特開平11-77942号公報、特開2000-334836号公報、特開2002-148794号公報に記載のラミネータ及びラミネート方法が挙げられるが、低異物の観点で、特開平7-110575号公報に記載の方法を用いるのが好ましい。尚、遮光性を有する樹脂層を前記の感光性樹脂転写材料により形成する場合の、その好ましい膜厚は、先に感光性樹脂転写材料について記載した好ましい膜厚と同様である。

[0160] 本発明において、着色画素をインクジェット法により作製する場合は、前記遮光性を有する隔壁の高さは、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましいが、より好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1.8 \mu\text{m}$ 以上 $7.0 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましく

は $2.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下である。例えば $1.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより、効果的に隣接画素へのインクジェットインクのはみ出し・乗り越え(混色)を防止できる。高さが $1.5\mu\text{m}$ 未満であると混色が起こりやすく、 $10\mu\text{m}$ を超えると遮光性を有する隔壁の形成が難しくなる。

また、遮光性を有する隔壁の 555nm における光学濃度は、 2.5 以上が好ましく、 $2.5\sim 10.0$ がより好ましく、 $2.5\sim 6.0$ が更に好ましく、 $3.0\sim 5.0$ が特に好ましい。前記光学濃度の範囲とすることにより、コントラストの高いカラーフィルタが得られるため好ましい。

[0161] 本発明において、カラーフィルタが形成される基板としては、例えば、透明基板が用いられ、表面に酸化ケイ素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス板等の公知のガラス板、或いは、プラスチックフィルム等を挙げることができる。

また、上記基板は、予めカップリング処理を施しておくことにより、カラーフィルタ用インクジェットインク、又は感光性樹脂転写材料との密着を良好にすることができる。該カップリング処理としては、特開2000-39033号公報記載の方法が好適に用いられる。尚、特に限定されるわけではないが、基板の膜厚としては、 $700\sim 1200\mu\text{m}$ が一般的に好ましく、 $500\sim 1100\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0162] 本発明のカラーフィルタは、遮光性を有する隔壁を形成する場合において、該遮光性を有する樹脂層上に更に酸素遮断膜を設けることができ、これにより、露光感度をアップすることができる。該酸素遮断膜としては、既に感光性樹脂転写材料の(中間層)について説明したものと同様のものが挙げられる。尚、特に限定されるわけではないが、酸素遮断膜の膜厚としては、 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ が一般的に好ましい。

[0163] 本発明の遮光性を有する隔壁の作製工程として、露光、現像、ポスト露光、加熱処理などの工程があるが、該工程としては特開2005-3861号公報の段落番号[0067]～[0074]に記載の工程を好適なものとして用いることができる。

[0164] 本発明においてインクジェット法により着色画素を形成する場合、遮光性を有する隔壁に撥水处理を施すことで該遮光性を有する隔壁上面の少なくとも一部が撥水性を帯びた状態とすることが好ましい。これは、遮光性を有する隔壁形成後にインクジェ

ットインキの液滴を該遮光性を有する隔壁間に付与した時に、インキが該遮光性を有する隔壁を乗り越えて、隣の色と混色するなどの不都合をなくす為である。

該撥水处理として、遮光性を有する隔壁上面に撥水材料を塗布する方法(例えば、特開平10-123500号公報参照)や、撥水層を新たに設ける方法(例えば、特開平5-241011号公報参照)、プラズマ処理により撥水性を付与する方法(例えば、特開2002-62420号公報参照)、撥水性物質を遮光性を有する隔壁に練りこむ方法(例えば、特開2005-36160号公報参照)などが挙げられる。

- [0165] 遮光性を有する隔壁と着色画素を有するカラーフィルタ作製後、全面に耐性向上のためにオーバーコート層を設けている場合がある。オーバーコート層は、インクR、G、Bの固化層を保護するとともに、表面を平坦にすることができるが、工程数が増えるという観点から、設けなくてもよい。

オーバーコート層を形成する樹脂(OC剤)としては、アクリル系樹脂組成物、エポキシ樹脂組成物、ポリイミド樹脂組成物などが挙げられる。中でも、可視光領域での透明性に優れており、また、カラーフィルタ用光硬化性組成物の樹脂成分が通常アクリル系樹脂を主成分としており、密着性に優れていることからアクリル系樹脂組成物が望ましい。オーバーコート層の例として、特開2003-287618号公報の段落番号0018~0028に記載のものや、オーバーコート剤の市販品として、JSR社製「オプトマーSS6699G」が挙げられる。

- [0166] 本発明の液晶表示装置は、コントラストに優れる本発明のカラーフィルタを用い、黒のしまり等の描写力に優れる。ノートパソコン用ディスプレイやテレビモニター等の大画面の液晶表示装置等としても好適に用いることができる。

液晶表示装置については例えば「次世代液晶ディスプレイ技術(内田 龍男編集、(株)工業調査会 1994年発行)」に記載されている。本発明のカラーフィルタ用インクジェットインク、カラーフィルタ、およびその製造方法が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。なかでも特にカラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ(共立出版(株)1996年発行)」に記載されている。さらに、IP

Sなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置にも適用できる。これらの方式については例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ技術と市場の最新動向-(東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行)」の43ページに記載されている。

[0167] 液晶表示装置はカラーフィルタ以外に電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなどさまざまな部材から構成される。本発明のブラックマトリクスはこれらの通常の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。これらの部材については例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場(島 健太郎 (株)シーエムシー 1994年発行)」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望(下巻)(表 良吉 (株)富士キメラ総研 2003年発行)」に記載されている。

[0168] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクは、粒度分布がシャープな状態でナノメートルサイズの顔料微粒子が分散されているため、吹き付け時のインクノズルのつまりが抑えられ、インクジェット法により迅速かつ効率的にカラーフィルタを製造することが可能であり、その製造コストを低減することができる。

また本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いれば、高コントラストで、表面にアレの発生がなく、色むらの発生が抑制され、しかも長期間使用しても色濃度低下が抑えられたカラーフィルタを製造することができる。

さらにまた本発明のカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、黒のしまりおよび色再現性に優れ、表示ムラが抑えられ、しかも長期使用時にも高い表示品質が維持されるという優れた効果を奏する。

[0169] 以下に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。特に断りのない限り、以下の実施例において「部」とは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表し、「分子量」は「質量平均分子量」を表す。

実施例

[0170] (実施例1)

ジメチルスルホキシド100mlに、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液3.3ml、顔料(ピグメントレッド254)6000mg、ポリビニルピロリドン6000mg、顔料分散剤A(

前記例示化合物(7.))を600mg添加した顔料溶液Aを調製した。なお顔料分散剤Aは、特開2000-239554号公報に従い合成した。

これとは別に貧溶媒として、1mol/l塩酸16mlを含有した水1000mlを用意した。

ここで、1℃に温度コントロールし、藤沢薬品工業社製GK-0222-10型ラモンドスターラーにより500rpmで攪拌した貧溶媒1000mlに、顔料溶液Aを日本精密化学社製NP-KX-500型大容量無脈流ポンプを用いて流速50ml/minで200ml注入することにより、ナノ顔料粒子を形成し顔料分散液Aを調製した。この顔料分散液Aについて、日機装社製ナノトラックUPA-EX150を用いて、得られた顔料微粒子の粒径、単分散度を測定したところ、数平均粒径34nm、Mv/Mn1.37であった。

調製した顔料分散液(ナノ顔料濃度約0.5質量%)に、500mlの2-(1-メキシ)プロピルアセテートを加えて25℃で10分間、500rpmで攪拌した後1日静置し、ナノ顔料を2-(1-メキシ)プロピルアセレート相に抽出し、濃縮抽出液とした。

ナノ顔料を抽出した濃縮抽出液を、住友電工ファインポリマ社製FP-010型フィルターを用いて、ろ過することにより、ペースト状の濃縮顔料液A(ナノ顔料濃度35質量%)を得た。

[0171] [感光性樹脂転写材料の作製]

厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に、スリット状ノズルを用いて、下記処方H1からなる熱可塑性樹脂層用塗布液を塗布、乾燥させた。次に、下記処方P1から成る中間層用塗布液を塗布、乾燥させた。更に、下記表1に記載の組成よりなる遮光性を有する樹脂組成物K1を塗布、乾燥させ、該仮支持体の上に乾燥膜厚が15 μ mの熱可塑性樹脂層と、乾燥膜厚が1.6 μ mの中間層と、乾燥膜厚が2.4 μ mの遮光性を有する樹脂層を設け、保護フィルム(厚さ12 μ mポリプロピレンフィルム)を圧着した。

こうして仮支持体と熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断膜)と遮光性を有する樹脂層とが一体となった感光性樹脂転写材料を作製し、サンプル名を感光性樹脂転写材料K1とした。

[0172] *熱可塑性樹脂層用塗布液:処方H1

・メタノール 11. 1部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(ダイセル化学工業(株)製、MMPG-Ac(以下も同様の素材を使用した))

6. 4部

・メチルエチルケトン 52. 4部

・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比)=55／11. 7／4. 5／28. 8、分子量=10万、 $T_g \div 70^\circ\text{C}$)

5. 83部

・スチレン／アクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比)=63／37、分子量=1万、 $T_g \div 100^\circ\text{C}$)

3. 6部

・2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学工業(株)製)

9. 1部

・界面活性剤1 0. 54部

[0173] *界面活性剤1(メガファックF-780-F(大日本インキ化学工業(株)製))の組成は、

・ $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$: 40部と

$\text{H}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_7\text{OCOCH}=\text{CH}_2$: 55部と

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OCOCH}=\text{CH}_2$: 5部と、

の共重合体(分子量3万) 30部

・メチルエチルケトン 70部

[0174] *中間層(酸素遮断層)用塗布液処方:P1

・ポリビニルアルコール.....32. 2部

(PVA205(鹸化率=88%);(株)クラレ社製)

・ポリビニルピロリドン.....14. 9部

(PVP、K-30;アイエスピー・ジャパン株式会社製)

- ・メタノール・・・・・・・・・・429部
- ・蒸留水・・・・・・・・・・524部

[0175] [表1]

表1

濃色組成物	K1
K顔料分散物1(カーボンブラック)	30
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7.3
メチルエチルケトン	34
シクロヘキサノン	8.6
バインダー1	14
DPHA液	5.8
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ジエトキシカルボニルメチル)アミノ-3'-ブロモフェニル]-s-トリアジン	0.22
フェノチアジン	0.006
前記界面活性剤1	0.058

(質量部)

[0176] ここで、上記表1に記載の遮光性を有する樹脂組成物K1の調製について説明する。

遮光性を有する樹脂組成物K1は、まず表1に記載の量のK顔料分散物1、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はかり取り、温度24℃(±2℃)で混合して150rpm10分間攪拌し、次いで、表1に記載の量のメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、バインダー1、フェノチアジン、DPHA液、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4'-(N, N-ジエトキシカルボニルメチル)アミノ-3'-ブロモフェニル]-s-トリアジン、界面活性剤1をはかり取り、温度25℃(±2℃)でこの順に添加して、温度40℃(±2℃)で150rpm30分間攪拌することによって得られた。

[0177] 尚、表1に記載の組成物の内、

＊K顔料分散物1の組成は、

- ・カーボンブラック(デグッサ社製、商品名Nipex35)

13. 1部

- ・前記顔料分散剤A

0. 65部

- ・ポリマー1(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=72/28モル比のランダム共重合

物、分子量3.7万)

6.72部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 79.53部

[0178] *バインダー1の組成は、

・ポリマー(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸=78/22モル比のランダム共重合物、分子量4万)

27部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73部

[0179] *DPHA液の組成は、

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(重合禁止剤MEHQ 500ppm含有、日本化薬(株)社製、商品名:KAYARAD DPHA)

76部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24部

[0180] 尚、界面活性剤1は、前記熱可塑性樹脂層用塗布液H1に用いた界面活性剤1と同様である。

[0181] [遮光性を有する隔壁の形成]

無アルカリガラス基板を、25℃に調整したガラス洗浄剤液をシャワーにより20秒間吹き付けながらナイロン毛を有する回転ブラシで洗浄し、純水シャワー洗浄後、シランカップリング液(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.3質量%水溶液、商品名:KBM603、信越化学工業(株)社製)をシャワーにより20秒間吹き付け、純水シャワー洗浄した。この基板を基板予備加熱装置で100℃2分加熱した。

[0182] 前記感光性樹脂転写材料K1の保護フィルムを剥離後、ラミネータ(株式会社日立インダストリイズ製(LamicII型))を用い、前記100℃で2分間加熱した基板に、ゴムローラー温度130℃、線圧100N/cm、搬送速度2.2m/分でラミネートした。

仮支持体を剥離後、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング株式会社製)で、基板とマスク(画像パターンを有す石英露光マスク)を垂直に立てた状態で、露光マスク面と該熱可塑性樹脂層の間の距離を20

0 μm に設定し、露光量100mJ/cm²でパターン露光した。マスク形状は格子状で、画素と遮光性を有する隔壁との境界線に該当する部分における、遮光性を有する隔壁側に凸な角の曲率半径は0.6 μm とした。

- [0183] 次に、トリエタノールアミン系現像液(30%のトリエタノールアミン含有、商品名:T-PD2、富士写真フイルム株式会社製を純水で12倍(T-PD2を1部と純水11部の割合で混合)に希釈した液)にて30℃50秒、フラットノズル圧力0.04MPaでシャワー現像し熱可塑性樹脂層と中間層(酸素遮断層)を除去した。

引き続き炭酸ナトリウム系現像液(0.38モル/リットルの炭酸水素ナトリウム、0.47モル/リットルの炭酸ナトリウム、5%のジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、消泡剤、安定剤含有、商品名:T-CD1、富士写真フイルム株式会社製を純水で5倍に希釈した液)を用い、29℃30秒、コーン型ノズル圧力0.15MPaでシャワー現像し遮光性を有する樹脂層を現像しパターンニング離画壁(遮光性を有する隔壁パターン)を得た。

- [0184] 引き続き洗浄剤(商品名「T-SD3(富士写真フイルム株式会社製)」を純水で10倍に希釈した液)を用い、33℃20秒、コーン型ノズル圧力0.02MPaでシャワーとナイロン毛を有す回転ブラシにより残渣除去を行い、遮光性を有する隔壁を得た。その後更に、該基板に対して該樹脂層の側から超高压水銀灯で500mJ/cm²の光でポスト露光後、240℃、50分熱処理した。

- [0185] [プラズマ撥水化处理]

その後、下記方法によりプラズマ撥水化处理を行った。

遮光性を有する隔壁を形成した前記基板に、カソードカップリング方式平行平板型プラズマ処理装置を用いて、以下の条件にてプラズマ撥水化处理を行った。

使用ガス :CF₄ ガス流量 :80sccm

圧力 :40Pa

RFパワー :50W

処理時間 :30sec

- [0186] [カラーフィルタ用インクジェットインクの調製]

以下の処方でインクを調製した。

[表2]

表2

組成成分 含有量(質量部)	R イnk1	R イnk2	R イnk3	R イnk4	R イnk5	G イnk1	B イnk1
濃縮顔料液A ((C.I.P.R.254)	26	0	0	0	0	0	0
濃縮顔料液B ((C.I.P.R.254)	0	26	0	0	0	0	0
濃縮顔料液C ((C.I.P.R.254)	0	0	26	0	0	0	0
濃縮顔料液D ((C.I.P.R.254)	0	0	0	26	0	0	0
顔料E ((C.I.P.R.254)	0	0	0	0	9	0	0
G顔料 (C.I.P.G.36)	0	0	0	0	0	11	
B顔料 (C.I.P.B.15:6)	0	0	0	0	0	0	7
高分子分散剤 (AVECIA社製ソルスパース20000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
前記ポリマー1	0	0	0	0	0	2.0	0
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)社製、商品名:KAYARAD DPHA)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
アルキニル変性ジベンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬性、KAYARAD D330)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
フェノチアジン	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1,3-ブチレングリコールジアセテート	63	63	63	63	80	57	70
射出時のインク粘度 (mPa・s)	15	15	15	23	7	10	10
射出時のインク表面張力 (mN/m)	26	26	26	30	20	21	21

[0187] <粘度>

インクの粘度は、E型粘度計(東機産業(株)製、RE80L)により、25℃、使用ローター 1° 34'×R24、測定時間2分の条件により、測定した。

<表面張力>

インクの表面張力は、表面張力計FACE SUFACE TENSIO METER CBV B-A3(協和科学社製)により、測定温度23℃にして、測定した。

[0188] 上記表2の各成分の混合については、先ず、顔料及び高分子分散剤を溶剤の一部に投入、混合し、3本ロールとビーズミルを用いて攪拌して顔料分散液を得た。一方、他の配合成分を溶剤の残部に投入、攪拌して溶解分散し、モノマー溶液を得た。そして、顔料分散液を少量ずつモノマー溶液中に添加しながらディソルバーで十分に攪拌し、カラーフィルタ用インクジェットインクを調製した。

[0189] [画素形成]

本実施例ではインクの打滴を以下の形態で行った。

インクジェットヘッドはDimatix社製SE-128を、吐出制御装置はDimatix社製 Apollo IIを用いた。

インクジェットヘッドを自動2次元移動ステージ(駿河精機製KS211-200)上に搭載し、前記で作製した隔壁の間隙に所定インク量が吐出されるように、ステージを移動させながら吐出制御装置によるヘッドからの吐出を同期させた。

- [0190] ここで上記記載のインクR-1、インクG-1、インクB-1の3色のインクは各々別のヘッドに充填されており、各ヘッドはXYステージ上に固定され、各々のインクが所定の位置に着弾するように、吐出制御装置により3つのヘッドを独立に制御した。

打滴は、所望の濃度になるまでインク組成物の吐出を行い、ホットプレートで100℃2分間加熱乾燥させた後、230℃オープン中で30分ベークすることで隔壁、画素ともに完全に硬化させカラーフィルタを作製した。

- [0191] (ITO電極の形成)

カラーフィルタが形成されたガラス基板をスパッタ装置に入れて、100℃で1300 Å厚さのITO(インジウム錫酸化物)を全面真空蒸着した後、240℃で90分間アニールしてITOを結晶化し、ITO透明電極を形成した。

- [0192] (スペーサの形成)

特開2004-240335号公報の[実施例1]に記載のスペーサ形成方法と同様の方法で、上記で作製したITO透明電極上にスペーサを形成した。

- [0193] (液晶配向制御用突起の形成)

下記のポジ型感光性樹脂層用塗布液を用いて、前記スペーサを形成したITO透明電極上に液晶配向制御用突起を形成した。

但し、露光、現像、及び、ベーク工程は、以下の方法を用いた。

所定のフォトマスクが感光性樹脂層の表面から100 μmの距離となるようにプロキシミティ露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング株式会社製)を配置し、該フォトマスクを介して超高圧水銀灯により照射エネルギー150mJ/cm²でプロキシミティ露光した。

続いて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を、シャワー式現像装置にて33℃で30秒間基板に噴霧しながら現像した。こうして、感光性樹脂層の不要部(露光部)を現像除去することにより、カラーフィルタ側基板上に、所望の形状にパターンニングされた感光性樹脂層よりなる液晶配向制御用突起が形成された液晶表示

装置用基板を得た。

次いで、該液晶配向制御用突起が形成された液晶表示装置用基板を230℃下で30分ベークすることにより、液晶表示装置用基板上に硬化された液晶配向制御用突起を形成した。

[0194] <ポジ型感光性樹脂層用塗布液処方>

・ポジ型レジスト液(富士フイルムエレクトロニクス

マテリアルズ(株)社製FH-2413F) : 53.3部

・メチルエチルケトン : 46.7部

・メガファックF-780F(大日本インキ化学工業(株)社製) :

0.04部

[0195] (液晶表示装置の作成)

上記で得られた液晶表示装置用基板上に更にポリイミドよりなる配向膜を設けた。

その後、カラーフィルタの画素群を取り囲むように周囲に設けられた遮光性を有する隔壁の外枠に相当する位置にエポキシ樹脂のシール剤を印刷すると共に、MVAモード用液晶を滴下し、対向基板と貼り合わせた後、貼り合わされた基板を熱処理してシール剤を硬化させた。このようにして得た液晶セルの両面に、(株)サンリツ社製の偏光板HLC2-2518を貼り付けた。次いで、3波長冷陰極管光源(東芝ライテック(株)社製FWL18EX-N)のバックライトを構成し、前記偏光板が設けられた液晶セルの背面となる側に配置し、液晶表示装置とした。

[0196] (実施例2)

実施例1において顔料溶液Aの作製に用いた顔料分散剤Aを顔料分散剤B(前記例示化合物(c))に変更して顔料溶液Bと、顔料分散液Bとペースト状の濃縮顔料液B(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は37nmであり、そのMv/Mnは1.41であった。なお顔料分散剤Bは、特公平5-72943の顔料分散剤Cの作成方法に従い合成した。

次いで、Rインク1の組成成分である濃縮顔料液Aを濃縮顔料液Bに変更したRインク2を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0197] (実施例3)

実施例1において顔料溶液Aの作製に用いた顔料分散剤Aを顔料分散剤C(前記式(IV)で表される化合物)に変更して顔料溶液Cと、顔料分散液Cとペースト状の濃縮顔料液C(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は36nmであり、そのMv/Mnは1.40であった。なお顔料分散剤Cは、特開2001-31885の合成例1の方法に従い合成した。

次いで、Rインク1の組成成分である濃縮顔料液Aを濃縮顔料液Cに変更したRインク3を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0198] (比較例1)

下記のようにしてビーズ分散機を用いて、下記組成の濃縮顔料液Dを調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は68nmであり、そのMv/Mnは1.50であった。

次いで、Rインク1の組成成分である濃縮顔料液Aを濃縮顔料液Dに変更したRインク4を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

顔料(ピグメントレッド254)	6.4g
顔料分散剤A	0.6g
ポリビニルピロリドン(和光純薬(株)社製、K30、分子量40,000)	6g

メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル共重合体*	15.8g
------------------------	-------

ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	45.3g
--------------------------	-------

*モル比28/72、質量平均分子量:3万、40%1-メトキシ-2-プロピルアセテート溶液

ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート溶液中に顔料分散剤A、顔料(ピグメントレッド254)の紛体、ポリビニルピロリドン6g、メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル共重合体を投入攪拌し、混合液を得た。次にこの混合液をモーターミルM-50(アイガー・ジャパン社製)で、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで9時間分散した。

[0199] (比較例2)

下記のようにして顔料Eを調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の

数平均粒径は52nmであり、そのMv/Mnは1.76であった。

次いで、Rインク1の組成成分である濃縮顔料液Aを顔料Eに変更したRインク5を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0200] 顔料(ピグメントレッド254)40部、粉碎した塩化ナトリウム400部、ジエチレングリコール80部を双腕型ニーダーに仕込み、100～110℃で8時間混練した。混練後、80℃の1%塩酸水溶液100部に前記混合物を取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎し、微細化顔料Eを得た。

[0201] なお、上記実施例・比較例には下記試薬を用いた。

試薬 製造元

ピグメントレッド254

商品名:Irgaphor Red B-CF、
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製

ピグメントグリーン36

商品名:Rionol Green 6YK、
東洋インキ製造(株)社製

ピグメントブルー15:6

商品名:Rionol Blue ES、
東洋インキ製造(株)社製

ピグメントイエロー138

商品名:エロー3A1010Fine、
住化カラー(株)社製

ピグメントイエロー150

商品名:Bayplast Yellow 5GN 01、
バイエル(株)社製

1-メチル-2-ピロリドン

和光純薬社製

ジメチルスルホキシド

和光純薬社製

2-(1-メトキシ)プロピルアセテート

和光純薬社製

1mol/l 塩酸水溶液

和光純薬社製

ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液

和光純薬社製

8mol/l 水酸化カリウム水溶液

和光純薬社製

[0202] (実施例4)

実施例1で用いた顔料溶液Aを顔料溶液Fに変更した以外は、同様の方法で顔料分散液F、ペースト状の濃縮顔料液F(ナノ顔料濃度35質量%)を調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は43nmであり、そのMv/Mnは1.34であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1の組成成分であるG顔料を濃縮顔料液Fに変更したGインク2を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

*顔料溶液Fの作製

ジメチルスルホキシド100mlに、ナトリウムメトキシド28%メタノール3.3ml、顔料(ピグメントグリーン36)6000mg、ポリビニルピロリドン6000mg、顔料分散剤Aを600mg添加した顔料溶液Fを調製した。

[0203] [表3]

表3

組成成分 含有量(質量部)	R インク6	G インク2	G インク3	G インク4	G インク5	G インク6	B インク1
R 顔料 ((C.I.P.R.254)	11	0	0	0	0	0	0
濃縮顔料液 F((C.I.P.G.36)	0	26	0	0	0	0	0
濃縮顔料液 G((C.I.P.G.36)	0	0	26	0	0	0	0
濃縮顔料液 H((C.I.P.G.36)	0	0	0	26	0	0	0
濃縮顔料液 I((C.I.P.G.36)	0	0	0	0	26	0	0
濃縮顔料液 J((C.I.P.G.36)	0	0	0	0	0	26	0
B 顔料 (C.I.P.B.15:6)	0	0	0	0	0	0	7
高分子分散剤(AVECIA社製ソレスパース20000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
前記ポリマー1	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)社製、商品名:KAYARAD DPFA)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
アルキノイル変性ジベンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬性、KAYARAD D330)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
フェノチアジン	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1,3-ブチレングリコールジアセテート	57	63	63	63	63	63	70
射出時のインク粘度 (mPa・s)	10	15	15	15	23	7	10
射出時のインク表面張力 (mN/m)	21	26	26	26	39	20	21

[0204] (実施例5)

実施例4において顔料溶液Fの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Bに変更して顔料溶液Gと、顔料分散液Gとペースト状の濃縮顔料液G(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は46nmであり、そのMv/Mnは1.37であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1の組成成分であるG顔料を濃縮顔料液Gに変更したGインク3を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0205] (実施例6)

実施例4において顔料溶液Fの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Cに変更して顔料溶液Hと、顔料分散液Hとペースト状の濃縮顔料液H(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は45nmであり、そのMv/Mnは1.35であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1の組成成分であるG顔料を濃縮顔料液Hに変更したGインク4を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0206] (比較例3)

比較例1で用いた顔料を顔料(ピグメントグリーン36)に変更した以外は、比較例1と同様にしてビーズ分散機を用いて、濃縮顔料液Iを調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は88nmであり、そのMv/Mnは1.64であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1の組成成分であるG顔料を濃縮顔料液Iに変更したGインク5を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0207] (比較例4)

比較例2で用いた顔料を顔料(ピグメントグリーン36)に変更した以外は、比較例2と同様にして混練法により、微細化顔料Jを得た。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は70nmであり、そのMv/Mnは1.74であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1の組成成分であるG顔料を微細化顔料Jに変更したGインク6を用いた以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0208] (実施例7)

実施例1で用いた顔料溶液Aを顔料溶液Kに変更した以外は、同様の方法で顔料分散液K、ペースト状の濃縮顔料液K(ナノ顔料濃度35質量%)を調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は45nmであり、そのMv/Mnは1.34であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク7に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0209] *顔料溶液Kの作製

ジメチルスルホキシド100mlに、ナトリウムメトキシド28%メタノール3.3ml、顔料(ピグメントイエロー138)6000mg、ポリビニルピロリドン6000mg、顔料分散剤Aを600mg添加した顔料溶液Kを調製した。

[0210] [表4]

表4

組成成分 含有量(質量部)	R インク6	G インク7	G インク8	G インク9	G インク10	G インク11	B インク1
R 顔料(C.I.P.R.254)	9	0	0	0	0	0	0
G 顔料 (C.I.P.G.36)	0	6	6	6	6	6	0
濃縮顔料液 K(C.I.P.Y.138)	0	20	0	0	0	0	0
濃縮顔料液 L(C.I.P.Y.138)	0	0	20	0	0	0	0
濃縮顔料液 M(C.I.P.Y.138)	0	0	0	20	0	0	0
濃縮顔料液 N(C.I.P.Y.138)	0	0	0	0	20	0	0
顔料 O((C.I.P.Y.138)	0	0	0	0	0	11	0
B 顔料 (C.I.P.B.15:6)	0	0	0	0	0	0	7
高分子分散剤 (AVECIA社製 ソルスパース20000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
前記ポリマー1	0	0	0	0	0	2.0	0
ジペンタエリスリトールヘキサア クリレート(日本化薬(株)社製、 商品名:KAYARAD DPHA)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
アルキノイル変性ジペンタエリス リトールトリアクリレート(日本化 薬性、KAYARAD D330)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
フェノチアジン	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1,3-ブチレングリコールジア セテート	80	63	63	63	80	57	70
射出時のインク粘度 (mPa・s)	10	15	15	15	23	10	10
射出時のインク表面張力 (mN/m)	21	26	26	26	30	20	21

[0211] (実施例8)

実施例7において顔料溶液Kの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Bに変更して顔料溶液Lと、顔料分散液Lとペースト状の濃縮顔料液L(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は48nmであり、そのMv/Mnは1.37であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク8に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0212] (実施例9)

実施例7において顔料溶液Kの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Cに変更して顔料溶液Mと、顔料分散液Mとペースト状の濃縮顔料液M(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は47nmであり、そのMv/Mnは1.35であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク9に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0213] (比較例5)

比較例1で用いた顔料を顔料(ピグメントイエロー138)に変更した以外は、比較例

1と同様にしてビーズ分散機を用いて、濃縮顔料液Nを調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は90nmであり、そのMv/Mnは1.67であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク10に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0214] (比較例6)

比較例2で用いた顔料を顔料(ピグメントイエロー138)に変更した以外は、比較例2と同様にして混練法により、微細化顔料Oを得た。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は72nmであり、そのMv/Mnは1.74であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク11に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0215] (実施例10)

実施例1で用いた顔料溶液Aを顔料溶液Pに変更した以外は、同様の方法で顔料分散液P、ペースト状の濃縮顔料液P(ナノ顔料濃度35質量%)を調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は45nmであり、そのMv/Mnは1.34であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク12に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0216] *顔料溶液Pの作製

ジメチルスルホキシド100mlに、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液3.3ml、顔料(ピグメントイエロー150)6000mg、ポリビニルピロリドン6000mg、EDTA600mg、顔料分散剤Aを600mg添加し、10気圧に加圧して、顔料溶液Pを調製した。

[0217] [表5]

表5

組成成分 含有量(質量部)	R インク6	G インク12	G インク13	G インク14	G インク15	G インク16	B インク1
R 顔料(C.I.P.R.254)	9	0	0	0	0	0	0
G 顔料 (C.I.P.G.36)	0	6	6	6	6	6	0
濃縮顔料液 P(C.I.P.Y.150)	0	20	0	0	0	0	0
濃縮顔料液 Q(C.I.P.Y.150)	0	0	20	0	0	0	0
濃縮顔料液 R(C.I.P.Y.150)	0	0	0	20	0	0	0
濃縮顔料液 S(C.I.P.Y.150)	0	0	0	0	20	0	0
顔料 T((C.I.P.Y.150)	0	0	0	0	0	11	0
B 顔料 (C.I.P.B.15:6)	0	0	0	0	0	0	7
高分子分散剤(AVECIA社製 ソルスバース20000)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
前記ポリマー1	0	0	0	0	0	2.0	0
ジベンタエリスリトールヘキサア クリレート(日本化薬(株)社製、 商品名:KAYARAD DPHA)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
アルキノイル変性ジベンタエリス リトールトリアクリレート(日本化 薬性、KAYARAD D330)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
フェノチアジン	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1, 3-ブチレングリコールジア セテート	80	63	63	63	80	57	70
射出時のインク粘度 (mPa・s)	10	15	15	15	23	10	10
射出時のインク表面張力 (mN/m)	21	26	26	26	30	20	21

[0218] (実施例11)

実施例10において顔料溶液Pの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Bに変更して顔料溶液Qと、顔料分散液Qとペースト状の濃縮顔料液Q(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は48nmであり、そのMv/Mnは1.37であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク13に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0219] (実施例12)

実施例7において顔料溶液Pの作製に用いた顔料分散剤Aを上記の顔料分散剤Cに変更して顔料溶液Rと、顔料分散液Rとペースト状の濃縮顔料液R(ナノ顔料濃度35質量%)を作製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は47nmであり、そのMv/Mnは1.35であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク14に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0220] (比較例7)

比較例1で用いた顔料を顔料(ピグメントイエロー150)に変更した以外は、比較例

1と同様にしてビーズ分散機を用いて、濃縮顔料液Sを調製した。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は90nmであり、そのMv/Mnは1.67であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク15に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0221] (比較例8)

比較例2で用いた顔料を顔料(ピグメントイエロー150)に変更した以外は、比較例2と同様にして混練法により、微細化顔料Tを得た。実施例1と同様にして測定した顔料微粒子の数平均粒径は72nmであり、そのMv/Mnは1.74であった。

次いで、Rインク1をRインク6に変更し、Gインク1をGインク16に変更した以外は、実施例1と同様の方法で液晶表示装置を作製した。

[0222] [コントラストの測定]

得られたRインク1～Rインク5、Gインク2～Gインク16を、それぞれガラス基板上に厚みが $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、サンプルを作製した。バックライトユニットとして3波長冷陰極管光源(東芝ライテック(株)社製FWL18EX-N)に拡散板を設置したものを、2枚の偏光板((株)サンリツ社製の偏光板HLC2-2518)の間にこのサンプルを置き、偏光軸が平行のときと、垂直のときとの透過光量を測定し、その比をコントラストとした(「1990年第7回色彩光学コンファレンス、512色表示10.4”サイズTFT-LCD用カラーフィルタ、植木、小関、福永、山中」等参照。)。色度の測定には色彩輝度計((株)トプコン社製BM-5)を用いた。2枚の偏光板、サンプル、色彩輝度計の設置位置は、バックライトから13mmの位置に偏光板を、40mmから60mmの位置に直径11mm長さ20mmの円筒を設置し、この中を透過した光を、65mmの位置に設置した測定サンプルに照射し、透過した光を、100mmの位置に設置した偏光板を通して、400mmの位置に設置した色彩輝度計で測定した。色彩輝度計の測定角は 2° に設定した。バックライトの光量は、サンプルを設置しない状態で、2枚の偏光板を平行ニコルに設置したときの輝度が $1280\text{cd}/\text{m}^2$ になるように設定した。各サンプルのコントラスト測定の結果を表6に示す。

[0223] [色ムラの測定(色差の測定)]

基板の端部と中央部について色度を顕微分光光度計(オリンパス光学社製;OSP 100)を用い、ピンホール径 $5\mu\text{m}$ にて測定し、F10光源視野2度の結果として計算して、xyz表色系のxyY値で表し、色度の差($L^*a^*b^*$ 表色系の色差)を計算した。この色差が小さいほど好ましい。両位置の色度の差から、色ムラの程度を見積もった。

[0224] [連続打滴適正の評価(打滴安定性の評価)]

インクジェットプリンターでRインク1～Rインク5、Gインク2～Gインク16を連続打滴し、ノズルがつまり打滴できなくなりまでの時間を評価した。10回テストを行い、その平均をとった。

[0225] [表6]

表6

	サンプル	コントラスト	連続打滴適性 (時間)	色差 (ΔE)
実施例1	Rインク1	4300	250	0.1
実施例2	Rインク2	4200	230	0.2
実施例3	Rインク3	4100	210	0.1
比較例1	Rインク4	3400	100	0.5
比較例2	Rインク5	3900	80	0.7
実施例4	Gインク2	6600	250	0.1
実施例5	Gインク3	6300	240	0.1
実施例6	Gインク4	6200	220	0.2
比較例3	Gインク5	4000	110	0.5
比較例4	Gインク6	5200	90	0.7
実施例7	Gインク7	5400	260	0.1
実施例8	Gインク8	5000	240	0.1
実施例9	Gインク9	5200	210	0.2
比較例5	Gインク10	3900	100	0.5
比較例6	Gインク11	4000	90	0.6
実施例10	Gインク12	5200	250	0.1
実施例11	Gインク13	4900	240	0.2
実施例12	Gインク14	5000	230	0.2
比較例7	Gインク15	3900	110	0.5
比較例8	Gインク16	4000	100	0.6

ビーズ分散法を用いた比較例1, 3, 5, 7のインクではコントラスト、打滴安定性、色ムラともに不十分なものであった。これに比べ混練法を用いた比較例2, 4, 6, 8のインクではコントラストの上昇が見られたもののやはり不十分であり、打滴安定性、色ムラにおいてはむしろ悪化してしまった。これに対し、本発明のインクにおいては、コントラストが極めて高く、しかも打滴安定性、色ムラ抑制ともに良好なものであった。

[0226] [液晶表示装置の長時間表示テスト]

作製した液晶表示装置を連続1000時間表示し、赤光の照度(赤表示した際の光の照度)を暗室にて液晶表示装置の画面の400mmの位置に照度計UV-M10-S[(株)オーク製作所製]を測定角は2° に設定して設置して測定し、テスト前後の相対値(テスト後の照度/テスト前の照度)を表7に示した。

[0227] [表7]

表 7

	液晶表示長時間表示 テスト
実施例 1	1 0 0
実施例 2	1 0 0
実施例 3	1 0 2
比較例 1	1 1 5
比較例 2	1 2 0
実施例 4	1 0 0
実施例 5	1 0 1
実施例 6	1 0 1
比較例 3	1 1 0
比較例 4	1 1 5
実施例 7	1 0 0
実施例 8	1 0 0
実施例 9	1 0 0
比較例 5	1 0 5
比較例 6	1 0 6
実施例 10	1 0 0
実施例 11	1 0 1
実施例 12	1 0 0
比較例 7	1 0 7
比較例 8	1 0 9

[0228] 表7の結果より、本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いた実施例の液晶表示装置は1000時間もの長時間使用した後にも照度がほとんど変化せず優れた表示耐久性を示した。一方、従来法により調製したインクを用いた比較例のものは照度が大きく変化した。この結果より、本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いたカラーフィルタは、その濃度低下が抑えられることがわかる。

[0229] (比較例9)

下記の方法でカラーフィルタを作製した。

<インクの調製>

下記の成分のうち、先ず、ペースト状の濃縮顔料液A, 高分子分散剤及び溶剤を混合し、3本ロールとビーズミルを用いて顔料分散液を得た。その顔料分散液をディソルバー等で十分攪拌しながら、その他の材料を少量ずつ添加し、Rインク101を調製した。

- ・ペースト状の濃縮顔料液A 14部
- ・高分子分散剤(AVECIA社製ソルスパース24000): 1部
- ・バインダー(グリシジルメタクリレート-スチレン共重合体): 3部
- ・第一エポキシ樹脂(ノボラック型エポキシ樹脂、油化シェル社製エピコート154): 2部
- ・第二エポキシ樹脂(ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル): 5部
- ・硬化剤(トリメリット酸): 4部
- ・溶剤:3-エトキシプロピオン酸エチル: 71部

[0230] 上記成分のうち、溶剤である3-エトキシプロピオン酸エチルは、JIS K6768に規定する濡れ試験において示された標準液を用い、液滴を接触させて30秒後の接触角を測定し、ジスマンプロットのグラフにより求めた臨界面張力が30mN/mの試験片の表面に対する接触角が18°であり、且つ、臨界面張力が70mN/mの試験片の表面に対する接触角が0°であった。

また、第二エポキシ樹脂であるネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルは、同様の試験において、臨界面張力が30mN/mの試験片表面に対する接触角が37°であり、且つ、臨界面張力が70mN/mの試験片表面に対する接触角が0°であった。

[0231] さらに、前記組成中のペースト状の濃縮顔料液A:14部に代えてペースト状の濃縮顔料液Fを同量用いるほかはRインク101の場合と同様にしてGインク101を調製した。さらに、前記組成中のペースト状の濃縮顔料液A:14部に代えてC. I. P. B. 15:6を5部、溶剤:3-エトキシプロピオン酸エチル:80部の処方に変更するほかはRインク101の場合と同様にしてBインク101を調製した。

[0232] <カラーフィルタの製造>

上記のRインク101を、ヘッドから赤色用の各画素部形成領域の中心部に、ドット径 $30\mu\text{m}$ で滴下した。同様に、Gインク101を、ヘッドから緑色用の各画素部形成領域の中心部に、ドット径 $30\mu\text{m}$ で滴下した。さらに、Bインク101を、ヘッドから青色用の各画素部形成領域の中心部に、ドット径 $30\mu\text{m}$ で滴下した。滴下した各色の画素部用着色顔料インクは、隔壁上の非照射部ではじかれ、各色の画素部形成領域においては均一に拡散して選択的に付着された。

その後、各色の着色顔料分散物層を 80°C 、3分間、真空乾燥させてから、オーブンにより 200°C で60分間加熱して硬化させ、画素部を形成した。次いで、二液混合型熱硬化剤(日本合成ゴム(株)社製SS7265)をスピコーターにて画素部上に塗布し、 200°C 、30分間の硬化処理を施して保護層を形成し、カラーフィルタ101を得た。

- [0233] カラーフィルタ101を用いて実施例1と同様に液晶表示装置を作製し、液晶表示装置の長時間表示テストを行ったところ、テスト前後の相対値は120となり、表示耐久性が悪かった。この結果から、良好なカラーフィルタを作製するためには、カラーフィルタ用インクジェットインク中に重合性モノマーおよび／または重合性オリゴマーを含有させることが必要であることがわかる。

産業上の利用の可能性

- [0234] 本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクは、粒度分布がシャープな状態でナノメートルサイズの顔料微粒子が分散されているため、吹き付け時のインクノズルのつまりが抑えられ、インクジェット法により迅速かつ効率的にカラーフィルタを製造することが可能であり、その製造コストを低減することができるものであり、例えば液晶表示装置などに好適に用いられるものである。

また本発明のカラーフィルタ用インクジェットインクは、高コントラストで、表面にアレの発生がなく、色むらの発生が抑制され、しかも長期間使用しても色濃度低下が抑えられたカラーフィルタの製造に好適に用いられるものである。

さらにまた本発明のカラーフィルタは、黒のしまりおよび色再現性に優れ、表示ムラが抑えられ、しかも長期使用時にも高い表示品質が維持されるという優れた効果を奏する液晶表示装置に好適に用いられるものである。

[0235] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

請求の範囲

- [1] 重合性モノマーおよび／または重合性オリゴマーを含む媒体に、ナノメートルサイズの析出顔料微粒子を分散させてなることを特徴とするカラーフィルタ用インクジェットインク。
- [2] 前記析出顔料微粒子の顔料がC. I. P. R. 254、C. I. P. G. 36、C. I. P. Y. 138、およびC. I. P. Y. 150から選ばれるいずれか1種であることを特徴とする請求項1に記載のカラーフィルタ用インクジェットインク。
- [3] 射出時の粘度が5～25mPa・sであり、且つ、射出時の表面張力が15～40mN／mであることを特徴とする請求項1又は2に記載のカラーフィルタ用インクジェットインク。
- [4] 顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合し、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として析出させる工程を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用インクジェットインクの製造方法。
- [5] 基板上に遮光性を有する隔壁を形成し、該隔壁により区切られた複数の凹部を設け、インクジェット方式によりR(赤)インク、G(緑)インク、およびB(青)インクのそれぞれを前記凹部に吹き付けて堆積させ、各凹部に各色の着色樹脂層を形成するカラーフィルタの製造方法であって、前記Rインク、Gインク、およびBインクの少なくとも1種にナノメートルサイズの顔料微粒子を含有させることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。
- [6] 前記インクの射出時の粘度が5～25mPa・sであり、且つ、射出時の表面張力が15～40mN／mであることを特徴とする請求項5に記載のカラーフィルタの製造方法。
- [7] 前記顔料微粒子が、顔料を良溶媒に溶解させた顔料溶液と、前記良溶媒と相溶性でありかつ前記顔料に対しては貧溶媒となる溶媒とを混合して、前記顔料をナノメートルサイズの微粒子として析出させた顔料微粒子であることを特徴とする請求項5又は6に記載のカラーフィルタの製造方法。
- [8] 前記顔料がC. I. P. R. 254、C. I. P. G. 36、C. I. P. Y. 138、およびC. I. P. Y. 150から選ばれるいずれか1種であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1

項に記載のカラーフィルタの製造方法。

- [9] 基板上に遮光性を有する隔壁を形成するに際し、仮支持体上に遮光性を有する樹脂層を少なくとも設けた感光性樹脂転写材料から、基板上に、前記遮光性を有する樹脂層を転写する工程を含むことを特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。
- [10] 請求項1～3のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用インクジェットインクを用いて製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。
- [11] 請求項5～9のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。
- [12] 請求項10または11記載のカラーフィルタを備えたことを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01) i, C09D11/00(2006.01) i, G02B5/22(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20, C09D11/00, G02B5/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-211095 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 29 July, 2004 (29.07.04), Par. Nos. [0009], [0052], [0057] to [0066]; Fig. 1 & TW 0593582 B	5-6, 8, 11-12 1-4, 7, 9-10
Y	JP 2004-091560 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 March, 2004 (25.03.04), Par. Nos. [0002], [0008] to [0010], [0013], [0019] & US 2006/0076298 A1 & EP 1541637 A1 & WO 2004/026967 A1 & CN 1678692 A	1-4, 7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2007 (22.05.07)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2007 (29.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-003861 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), Par. Nos. [0064] to [0074], [0080] (Family: none)	9
A	JP 2003-004938 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Par. Nos. [0058] to [0067] (Family: none)	1-12
A	JP 2003-336001 A (Canon Inc.), 28 November, 2003 (28.11.03), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2003-089756 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Par. Nos. [0007], [0015] & US 2003/0084820 A1 & EP 1270680 A2 & CN 1394917 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/20, C09D11/00, G02B5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2004-211095 A (財団法人工業技術研究院) 2004.07.29, 段落【0009】, 段落【0052】, 段落【0057】 - 【0066】, 第1図 & T W 0593582 B	5-6, 8, 11-12
Y		1-4, 7, 9-10
Y	J P 2004-091560 A (科学技術振興事業団) 2004.03.25, 段落【0002】, 段落【0008】 - 【0010】, 段落【0013】, 段落【0019】 & U S 2006/0076298 A1 & E P 1541637 A1 & W O 2	1-4, 7, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

22.05.2007

国際調査報告の発送日

29.05.2007

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

濱野 隆

20

3613

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	004/026967 A1 & CN 1678692 A	
Y	JP 2005-003861 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 01. 06, 段落【0064】-【0074】, 段落【0080】(ファミリーなし)	9
A	JP 2003-004938 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 01. 08, 段落【0058】-【0067】(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-336001 A (キヤノン株式会社) 2003. 11. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-089756 A (大日精化工業株式会社) 20 03. 03. 28, 段落【0007】, 段落【0015】 & US 2003/0084820 A1 & EP 1270680 A 2 & CN 1394917 A	1-12