

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5919688号
(P5919688)

(45) 発行日 平成28年5月18日(2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 67/20	(2006.01)	C09B	67/20	F
C09B 67/46	(2006.01)	C09B	67/46	A
C09B 69/02	(2006.01)	C09B	69/02	
G02B 5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
H05B 33/12	(2006.01)	H05B	33/12	E

請求項の数 7 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-193983 (P2011-193983)
 (22) 出願日 平成23年9月6日 (2011.9.6)
 (65) 公開番号 特開2013-53273 (P2013-53273A)
 (43) 公開日 平成25年3月21日 (2013.3.21)
 審査請求日 平成26年8月29日 (2014.8.29)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 小坂 洋平
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センター
 一内
 (72) 発明者 藤原 宗賢
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センター
 一内
 (72) 発明者 志賀 靖
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センター
 一内

最終頁に続く

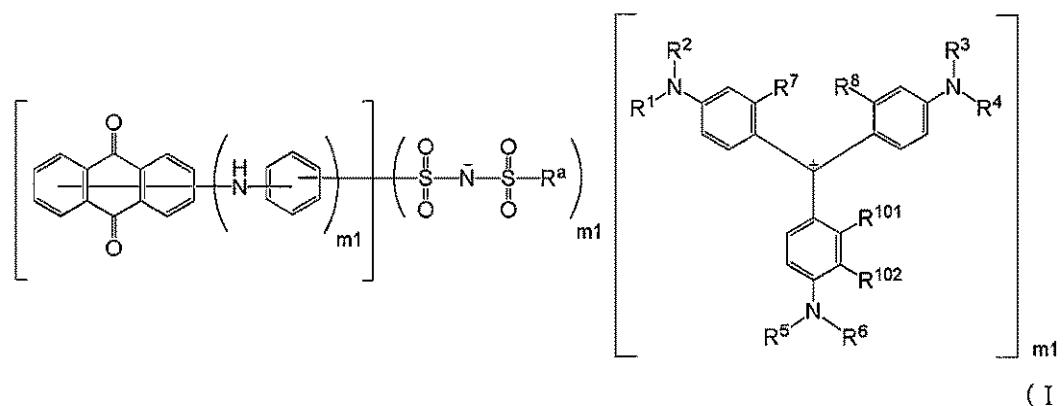
(54) 【発明の名称】着色樹脂組成物、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機EL表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 染料、(B) 溶剤及び(C) バインダー樹脂を含有し、
 該(A) 染料が、下記式(I I)で表される化合物を含有することを特徴とする、着色樹脂組成物。

【化 1】

(上記式(I I)中、R^aは、炭素数1~8のパーカルオロアルキル基を表す。尚、複数含まれるR^aは、同じでもよく、異なっていてもよい。

20

m 1 は、1 ~ 4 の整数を表す。

R¹ ~ R⁶ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。隣接する R¹ ~ R⁶ 同士が連結して環を形成してもよく、該環は、置換基を有していてもよい。

R⁷ 及び R⁸ は、水素原子、又は任意の置換基を表す。

R⁷ 及び R⁸ は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

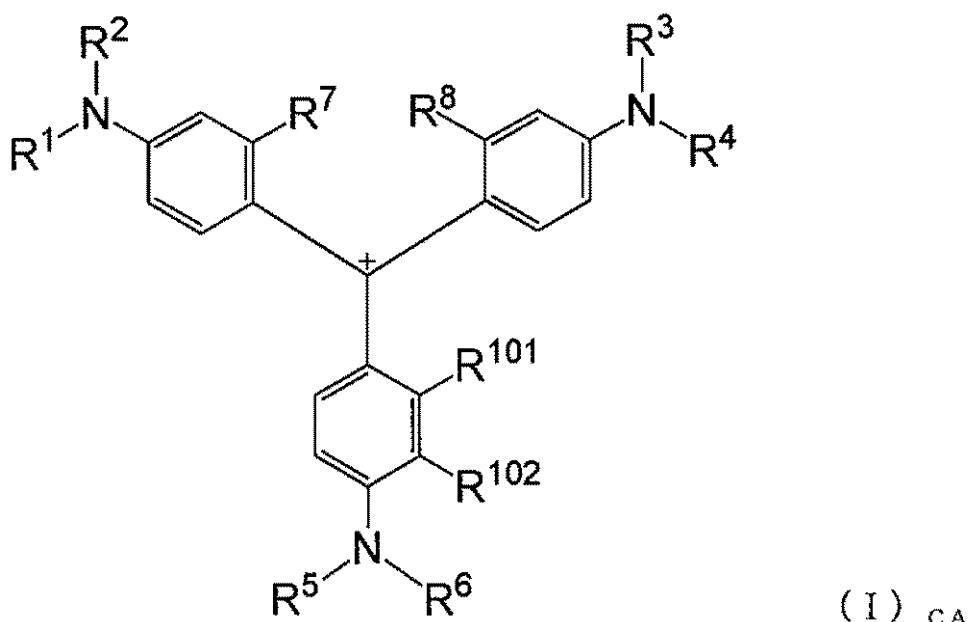
また、上記式 (II) 中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。

R¹⁰¹ 及び R¹⁰² は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又はフッ素原子を表す。 10

R¹⁰¹ と R¹⁰² は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

尚、一分子中に複数の下記式 (I)_{CA} で表されるカチオン

【化 2】



が含まれる場合、それらは同じ構造であっても、異なる構造であってもよい。一分子中に複数の R^a が含まれる場合、それらは同じでもよく、また異なっていてもよい。)

【請求項 2】

更に、(D) 重合性モノマーを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の着色樹脂組成物。

【請求項 3】

更に、(E) 光重合開始成分及び / 又は熱重合開始成分を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の着色樹脂組成物。 40

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の着色樹脂組成物を用いて形成される画素を有する、カラーフィルタ。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のカラーフィルタを有する、液晶表示装置。

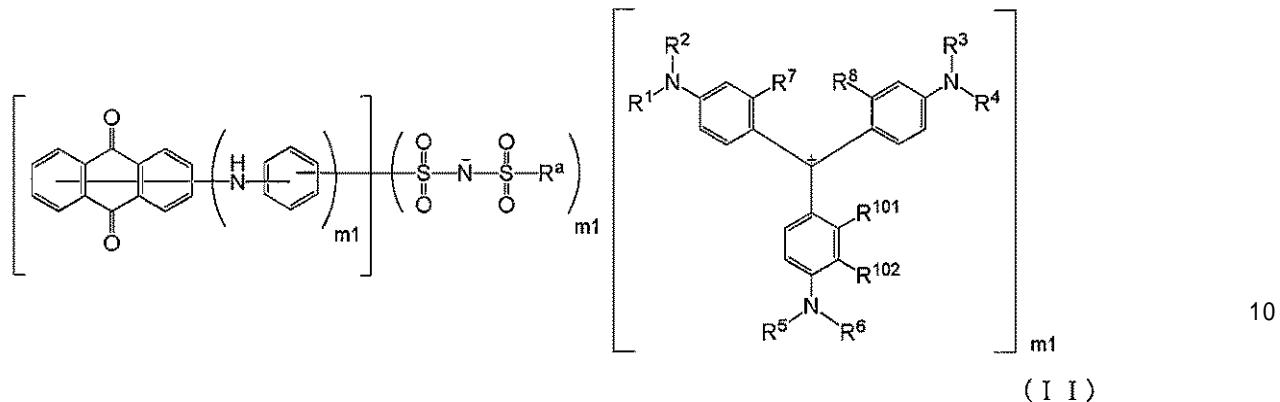
【請求項 6】

請求項 4 に記載のカラーフィルタを有する、有機 EL 表示装置。

【請求項 7】

下記式 (II) で表される化合物を含有することを特徴とする、染料。

【化3】



(上記式(III)中、R^aは、炭素数1～8のパーカルオロアルキル基を表す。

尚、複数含まれるR^aは、同じでもよく、異なっていてもよい。

m1は、1～4の整数を表す。

R¹～R⁶は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。隣接するR¹～R⁶同士が連結して環を形成してもよく、該環は、置換基を有していてもよい。

R⁷及びR⁸は、水素原子、又は任意の置換基を表す。

R⁷及びR⁸は、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよい。

また、上記式(III)中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。

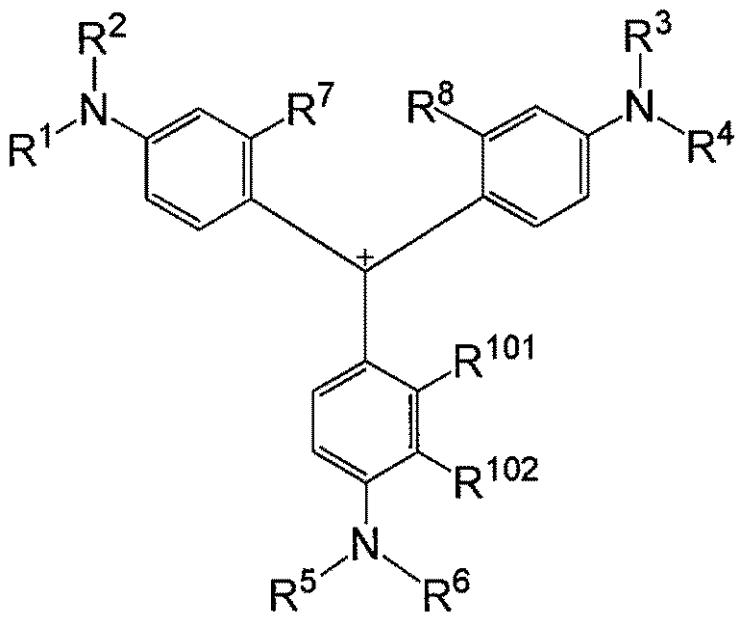
R¹⁰¹及びR¹⁰²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～6のアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又はフッ素原子を表す。

R¹⁰¹とR¹⁰²は、互いに連結して環を形成してもよく、該環は置換基を有していてもよい。

尚、一分子中に複数の下記式(I)_{CA}で表されるカチオン

【化4】

30



が含まれる場合、それらは同じ構造であっても、異なる構造であってもよい。一分子中に複数のR^aが含まれる場合、それらは同じでもよく、また異なっていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、着色樹脂組成物、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機EL表示装置に存する。

【背景技術】**【0002】**

液晶表示装置および有機EL表示装置を始めとするフラットパネルディスプレイは、幅広く使用されており、これらのディスプレイにはカラーフィルタが使用されている。

省エネルギー化という時代の流れを汲んで、カラーフィルタとしては更なる高輝度化、高コントラスト化が求められている。

カラーフィルタには顔料を用いた着色樹脂組成物が主に使用されているが、高輝度及び高コントラストとするために、例えば、非特許文献1では顔料粒子の粒径をその呈色波長の1/2以下にまで微分散する方法が開示されている。

【0003】

しかしながら、特に青色顔料は他の赤色、緑色顔料に比較して呈色波長が短いため、この場合にはさらなる微分散を必要とし、コストアップ並びに分散後の安定性が問題となる。

一方、着色剤として、染料の開発も行われている。

例えば、特許文献1では、トリアリールメタン誘導体を染料として用いることが開示されている。また、特許文献2及び3では、トリアリールメタン塩において、更にアニオンを特定構造することについて開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2008-304766号公報

【特許文献2】特開2011-132492号公報

【特許文献3】特開2011-133844号公報

【非特許文献】**【0005】**

【非特許文献1】橋爪清、「色材協会誌」、1967年12月、p608

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、特許文献1では、輝度が向上するものの、カラーフィルタとしての耐熱性や耐光性が低下してしまうとの問題があった。

また、トリアリールメタン塩を更に改良した特許文献2及び3でも、耐熱性や耐光性などが顔料と比較して不十分である場合があった。

そこで本発明は、輝度を維持又は向上し、更に耐熱性及び耐光性が良好であるカラーフィルタを得られる着色樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0007】

本発明はまた、前記着色樹脂組成物を用いて形成されるカラーフィルタ、並びに高品質の液晶表示装置及び有機EL表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明者らが鋭意検討を行った結果、特定構造の染料を用いることで、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、(A)染料、(B)溶剤及び(C)バインダー樹脂を含有し、(A)染料が、下記式(I)で表される化合物(以下、「化合物(I)」と称する場合がある)を含有することを特徴とする着色樹脂組成物、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機EL表示装置に存する。

10

20

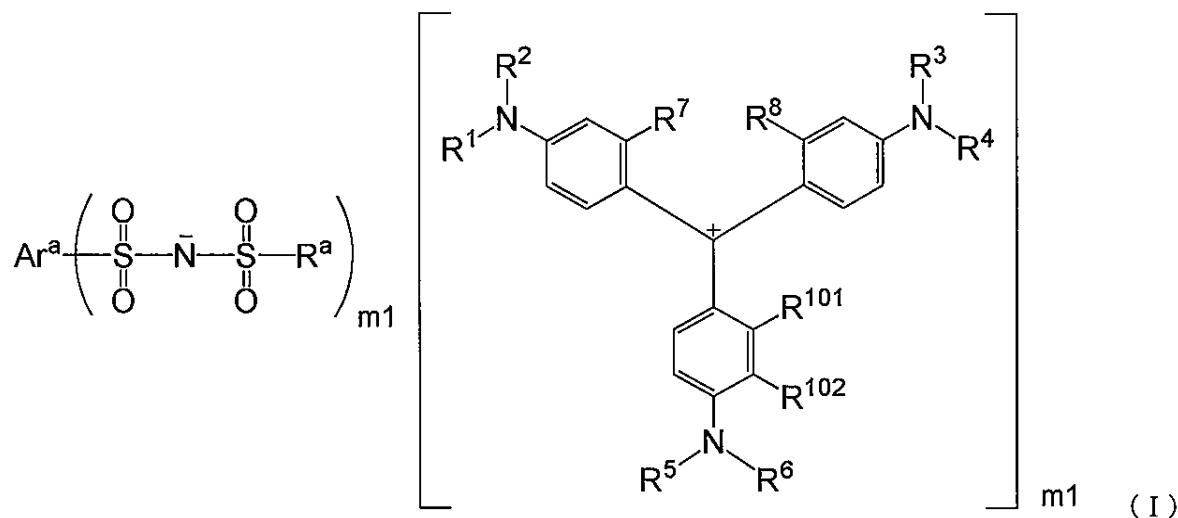
30

40

50

【0009】

【化1】



10

【0010】

(上記式(I)中、R^aは、ハメット則において0 < σ < 1.5である基を有する基を表す。)

20

尚、複数含まれるR^aは、同じでもよく、異なっていてもよい。

Ar^aは、青色色素を部分構造として含む基を表す。

m1は、1~4の整数を表す。

【0011】

R¹~R⁶は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。隣接するR¹~R⁶同士が連結して環を形成してもよく、該環は、置換基を有していてもよい。

R⁷及びR⁸は、水素原子、又は任意の置換基を表す。

R⁷及びR⁸は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

30

【0012】

また、上記式(I)中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。

R¹⁰¹及びR¹⁰²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~6のアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又はフッ素原子を表す。

R¹⁰¹とR¹⁰²は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

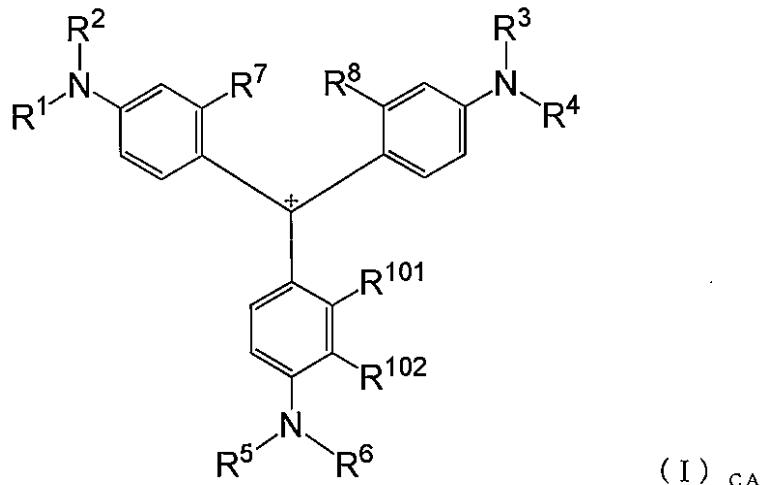
【0013】

尚、一分子中に複数の下記式(I)_{cA}で表されるカチオン

【0014】

40

【化2】



10

【0015】

が含まれる場合、それらは同じ構造であっても、異なる構造であってもよい。)

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、輝度を維持又は向上させて、且つ耐熱性及び耐光性が両立した画素を形成しうる着色樹脂組成物を提供することが可能となる。

20

更に、本発明のカラーフィルタは、耐熱性及び耐光性が高く、また本発明の液晶表示装置及び有機EL表示装置は高品質である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

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

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下の記載は本発明の実施態様の一例であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

30

なお、本発明において「(メタ)アクリル」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリル及び/又はメタクリル」、「アクリレート及び/又はメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸及び/又はメタクリル酸」を意味するものとする。

【0019】

また「全固形分」とは、後記する溶剤成分以外の本発明の着色樹脂組成物の全成分を意味するものとする。

本発明における「色材」とは、「染料」と「顔料」の双方を意味するものとする

更に、「芳香族環」とは、「芳香族炭化水素環」及び「芳香族複素環」の双方を意味するものとする。

40

【0020】

又、「C.I.ピグメントグリーン」等の用語は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

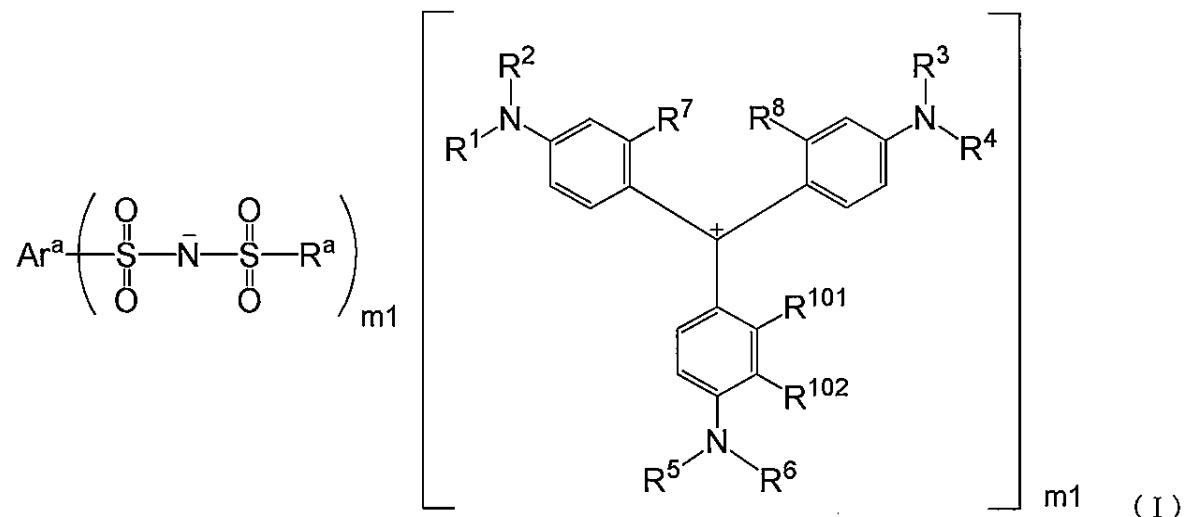
本発明の着色樹脂組成物は、(A)染料、(B)溶剤及び(C)バインダー樹脂を含有し、該(A)染料が、化合物(I)を含有する。

まず、本発明における化合物(I)について詳説する。

[化合物(I)について]

【0021】

【化3】



10

【0022】

(上記式(I)中、R^aは、ハメット則において0 < σ < 1.5である基を有する基を表す。

尚、複数含まれるR^aは、同じでもよく、異なっていてもよい。

20

Ar^aは、青色色素を部分構造として含む基を表す。

m1は、1~4の整数を表す。

【0023】

R¹~R⁶は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。隣接するR¹~R⁶同士が連結して環を形成してもよく、該環は、置換基を有していてもよい。

R⁷及びR⁸は、水素原子、又は任意の置換基を表す。

R⁷及びR⁸は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

【0024】

30

また、上記式(I)中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。

R¹⁰¹及びR¹⁰²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~6のアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又はフッ素原子を表す。

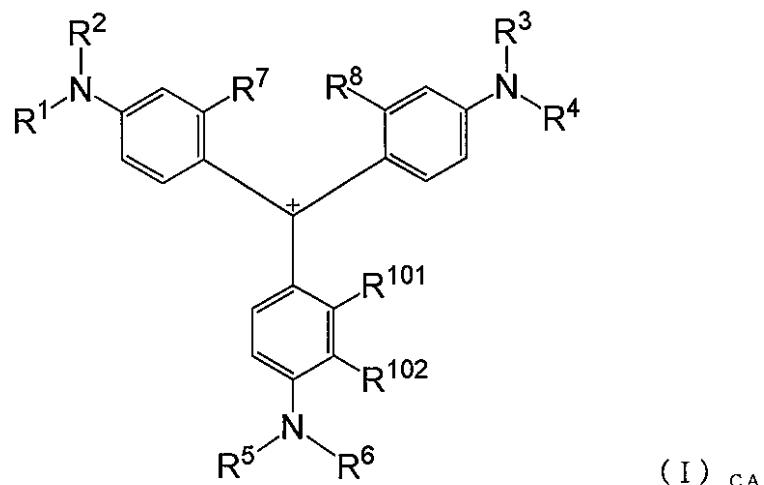
R¹⁰¹とR¹⁰²は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。

【0025】

尚、一分子中に複数の下記式(I)_{cA}で表されるカチオン

【0026】

【化4】



10

【0027】

が含まれる場合、それらは同じ構造であっても、異なる構造であってもよい。)

【構造上の特徴】

アニオン中のAr^aを青色色素の部分構造とすることによって、トリアリールメタン骨格とのエネルギー移動が生じやすくなる。この為、光エネルギーを受けても分解などがされ難く、化合物(I)自体の耐光性が向上し易くなる。

20

【0028】

また、スルホニルイミド構造を有していることで、トリアリールメタン骨格との相互作用がし易くなり、化合物(I)自体の耐熱性が向上する。

以上から、本発明の化合物(I)を用いて形成される色素は、耐熱性及び耐光性が優れるものとなると推測される。

(R¹ ~ R⁶について)

R¹ ~ R⁶は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1 ~ 8のアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

30

【0029】

R¹ ~ R⁶におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であって、その炭素数が通常1以上、また、通常8以下、好ましくは5以下のものが挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R¹ ~ R⁶における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。

【0030】

芳香族炭化水素環基としては、単環であっても縮合環であってもよく、環を形成する炭素数が5 ~ 18であれば特に制限はないが、例えば、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの基が挙げられる。

40

【0031】

また、芳香族複素環基としては、単環であっても縮合環であってもよく、環を形成する炭素数が3 ~ 10であれば特に制限はないが、例えば、1個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環

50

、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの基が挙げられる。

【0032】

尚、本発明における遊離原子価については、「有機化学・生化学命名法 上」(南江堂、1992年5月20日発行、平山健三、平山和雄訳著、11-12頁)の記載に基づくものである。

隣接するR¹～R⁶同士は連結して環を形成してもよく、更に該環は、置換基を有していてもよい。

【0033】

また、該環はヘテロ原子で架橋された環であってもよく、この具体例として、例えば以下の構造が挙げられる。

【0034】

【化5】



【0035】

化学的安定性の点から、R¹～R⁶として好ましくは、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基であるか、或いは隣接するR¹～R⁶が互いに連結して環を形成する場合である。染料の耐熱性を向上し、得られるカラーフィルタの耐熱性が優れる点で、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基である。

【0036】

R¹～R⁶が、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基である場合、超共役によりカチオン内の電荷が分散し、カチオンが安定化するものと推測される。

また、R¹～R⁶が、置換基を有していてもよいフェニル基である場合、共役系が延長する為、カチオン内の電荷が分散して、カチオンが安定化する。このように、カチオンが安定化した結果、得られるカラーフィルタの耐熱性がより優れるものとなると考えることができる。

【0037】

R¹～R⁶におけるアルキル基、芳香族環基及び互いに連結して形成される環が有していてもよい置換基としては、例えば、下記(置換基群W)のものが挙げられる。

(置換基群W)

フッ素原子、塩素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～8のアルコキシリル基、フェニル基、メシチル基、トリル基、ナフチル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数2～9のアルキルカルボニルオキシ基、スルホン酸アミド基、炭素数2～9のスルホンアルキルアミド基、炭素数2～9のアルキルカルボニル基、フェネチル基、ヒドロキシエチル基、アセチルアミド基、炭素数1～4のアルキル基が結合してなるジアルキルアミノエチル基、トリフルオロメチル基、炭素数1～8のトリアルキルシリル基、ニトロ基、炭素数1～8のアルキルチオ基。

【0038】

中でも、R¹～R⁶におけるアルキル基、芳香族環基及び互いに連結して形成される環が有していてもよい置換基として、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルコキシリル基、シアノ基、アセチルオキシ基、炭素数2～8のアルキルカルボキシリル基、スルホン酸アミド基、炭素数2～8のスルホンアルキルアミド基及びフッ素原子である。

【0039】

(R⁷ 及び R⁸ について)

R⁷ 及び R⁸ は、水素原子、又は任意の置換基を表す。該任意の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族環基などが挙げられる。

式 (I) 中のベンゼン環において、トリアリールメチル構造の中央に位置する炭素原子との結合に対し、o - 位に嵩高い基が結合すると、分子の平面性が阻害され、化合物の色純度が低下する場合がある。従って、o - 位には置換基を有さないか、又はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基で置換されていることが好ましい。

【0040】

10

尚、該炭素数 1 ~ 8 のアルキル基は、立体障害が小さく、更に化合物 (I) の耐熱性が向上する点で、更に炭素数 1 ~ 4 のアルキルであることが好ましい。

また、R⁷ 及び R⁸ は、互いに連結して環を形成していてもよく、該環は置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、前記 (置換基群 W) の項に記載のものが挙げられる。

【0041】

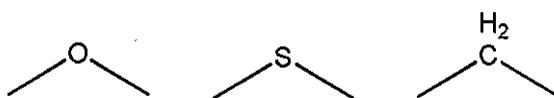
R⁷ 及び R⁸ 同士が連結して環を形成する場合、これらはヘテロ原子で架橋された環であってもよい。

R⁷ 及び R⁸ の連結部分の構造として、例えば以下のものが挙げられる。これらの連結部分の構造は置換基を有していてもよい。

20

【0042】

【化6】



【0043】

得られるカラーフィルタが青色である場合に、高輝度である点から、R⁷ 及び R⁸ 同士は互いに連結して環を形成していない方が好ましい。

また、得られるカラーフィルタが紫色である場合に、且つ高輝度である点から、互いに連結して環を形成している方が好ましい。

30

(R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} について)

R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又はフッ素原子を表す。

【0044】

アルキル基及び芳香族環基としては、前記 (R¹ ~ R⁶ について) の項で記載したものが挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数が通常 2 以上、通常 6 以下のものが挙げられる。具体例としては、ビニル基、アリル基、1 - ブチニル基等が挙げられる。

40

又、R^{1 0 1} と R^{1 0 2} とが連結して環の一部を構成することによりトリアリールメタン構造の中心にある s p₂ 炭素原子と隣接するベンゼン環からなる平面に対して、R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} が結合するベンゼン環がねじれの位置関係になるため、青色の吸収を有するようになる。これにより、得られる画素の分光特性が向上し、画素のコントラストが向上し易い点で好ましい。

【0045】

R^{1 0 1} 及び R^{1 0 2} の連結部分の構造として、例えば以下のものが挙げられる。

【0046】

【化7】



【0047】

$R^{1\ 0\ 1}$ 及び $R^{1\ 0\ 2}$ の連結部分の構造は、置換基を有していてもよい。

該置換基としては、例えば、前記（置換基群W）の項で記載したものが挙げられる。

また、上記式（I）中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。つまり 10 本発明の効果を損わない範囲で、式（I）中に明記した以外の置換基を有していてもよいが、製造が容易である点から、式（I）中に明記した以外の置換基を有さない方が好ましい。

【0048】

このような置換基としては、前記（置換基群W）の項に記載の置換基が挙げられる。

（m1について）

m1は1～4の整数を表す。

化合物（I）の有機溶剤に対する溶解性が良好である点で、m1は1～3であることが好ましい。

【0049】

20

（ R^a について）

R^a は、ハメット則において、 $0 < \sigma < 1.5$ である基を有する基を表す。これは、 R^a が電子求引性基であることを意味し、ハメット則において $0 < \sigma < 1.5$ である基であれば、その種類は特に制限はないが、例えば、フルオロ基、クロロ基、エステル基、ケトン基、トリフルオロメチル基、シアノ基、スルホニル基、ニトロ基などが挙げられる。

【0050】

中でも、フッ素原子を含有する基であることが好ましく、アニオンの電荷が分散されて、アニオンがより安定化する点で、炭素数1～8のパーカルオロアルキル基であることが好ましい。

尚、一分子中に複数の R^a が含まれる場合、それらは互いに同じでもよく、また異なるつていてもよいが、合成が容易である点で、同じである方が好ましい。

【0051】

（Ar^aについて）

Ar^aは、青色色素を部分構造として含む基を表す。青色色素とは、吸収極大波長が550～720nmである有機化合物を意味する。

青色色素としては、本発明の効果を行わない限り特に制限はないが、例えば、「Industrial Dyes -Chemistry, Properties, Applications- (Wiley-VCH, 2003年、Klaus Hunger編集)」等に記載されている青色色素が挙げられる。

【0052】

また、青色色素の構造としては、例えば、アントラキノン骨格、シアニン骨格、フタロシアニン骨格、スクアリニウム骨格、オキサジン骨格、チアジン骨格が挙げられる。

上記の中でも、合成が容易である点で、アントラキノン骨格であることが好ましい。

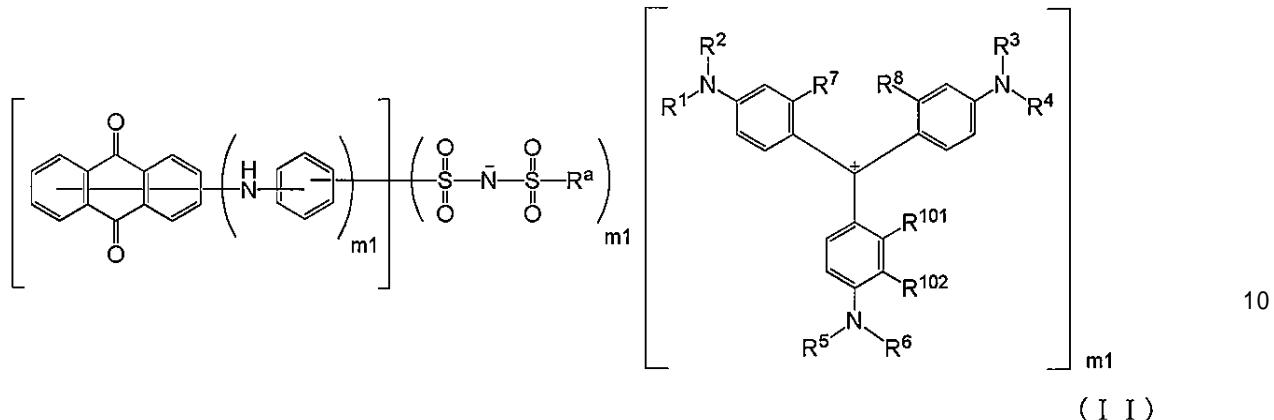
【化合物（II）について】

化合物（II）は、耐熱性および耐光性の観点から、下記式（II）で表される化合物（以下、「化合物（II）」と称する場合がある。）であることが好ましい。

【0053】

40

【化8】



【0054】

(上記式(II)中、R¹ ~ R⁸、R¹⁰¹及びR¹⁰²、R^a、m1は、前記式(I)におけると同義である。

また、上記式(II)中のベンゼン環は、更に任意の置換基を有していてもよい。

尚、一分子中に複数含まれる前記式(I)_{CA}で表されるカチオン及びR^aは、各々独立に、同じでもよく、また異なっていてもよい。)

20

(分子量)

本発明における化合物(I)の分子量は、通常300以上、好ましくは500以上、また通常5000以下である。

【0055】

上記範囲内であると、溶剤に対する溶解性が良好で且つ製造が容易である点で好ましい。

[合成方法]

化合物(I)の合成は、例えば、下記に示す方法によって合成されるが、下記の製法に限定されるものではない。

【0056】

30

(アニオン化合物の合成)

スルホンアミドとスルホニルクロリドを塩基存在下にて溶解し、加熱攪拌する。反応溶剤としては、アセトニトリル、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフランなどの溶剤あるいはその混合溶剤が好ましい。また、反応温度は室温から用いる反応溶剤の沸点までが好ましい。

【0057】

(塩交換反応)

トリアリールメタンのC¹⁻塩およびアニオン化合物を溶解し、加熱攪拌する。反応溶剤としては、アセトニトリル、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、水などの溶剤あるいはその混合溶剤が好ましい。また、反応温度は室温から用いる反応溶剤の沸点までが好ましい。

40

【0058】

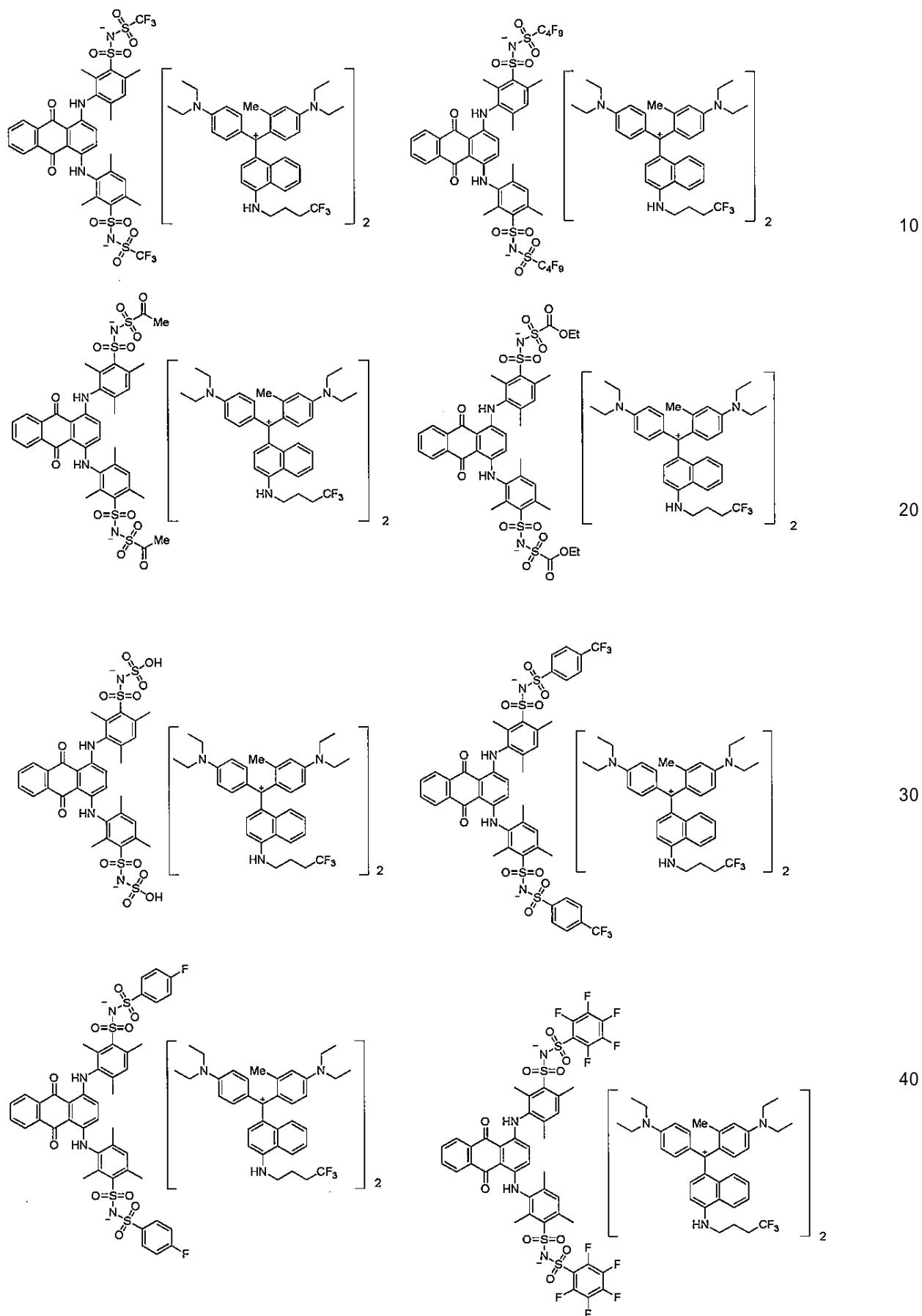
以下に、本発明における化合物(I)の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、下記中のMeはメチル基を、Etはエチル基を意味する。

[化合物(I)の具体例]

【0059】

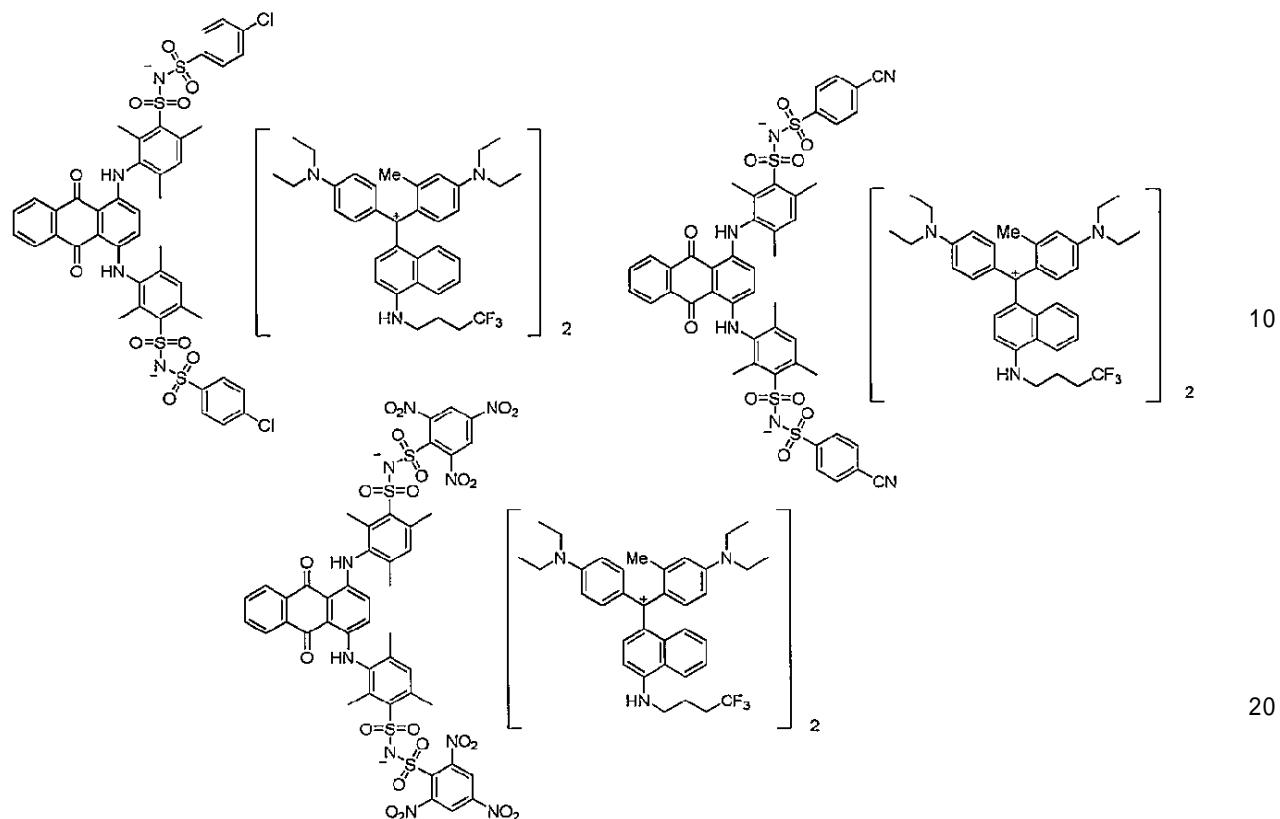
【化9】



【0060】

50

【化10】



【0061】

(含有量)

本発明の着色樹脂組成物は、化合物(Ⅰ)を全固形分中、好ましくは、0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは1重量%以上、また好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、特に好ましくは30重量%以下の割合で含有する。

【0062】

上記上限以下であると、塗膜の硬化性が低下し難く、膜強度が十分であるため好ましい。また、上記下限以上であると、着色力が十分であることから、所望の濃度の色度が得られ易く、また膜厚が厚くなり難いため好ましい。

本発明の着色樹脂組成物中には、(A)染料として、化合物(Ⅰ)の1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

【0063】

更に、化合物(Ⅰ)以外のその他の染料の1種又は2種以上が含まれていてもよい。また、着色樹脂組成物中の全(A)染料の含有量は、組成物中、好ましくは0.1重量%以上、又は好ましくは30重量%以下である。

尚、本発明の着色樹脂組成物において、化合物(Ⅰ)の含有量は、全(A)染料の固形分中、30重量%以上であることが好ましい。

【0064】

[(B)溶剤]

本発明の着色樹脂組成物は、(B)溶剤を必須成分とする。溶剤は、着色樹脂組成物に含まれる各成分を溶解または分散させ、粘度を調節する機能を有する。

該(B)溶剤としては、着色樹脂組成物を構成する各成分を溶解または分散させることができるものであればよく、沸点が100～200の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120～170の沸点をもつものである。

【0065】

このような溶剤としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

40
50

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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール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、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、メトキシメチルペントノール、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ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モノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メトキシベンチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートのようなグリコールアルキルエーテルアセテート類；

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテルのようなエーテル類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトンのようなケトン類；

エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンのような1価または多価アルコール類；

n-ペンタン、n-オクタン、ジイソブチレン、n-ヘキサン、ヘキセン、イソブレン、ジペンテン、ドデカンのような脂肪族炭化水素類；

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビシクロヘキシルのような脂環式炭化水素類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；

アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、メチルイソブチレート、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカブリレート、ブチルステアレート、エチルベンゾエート、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-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、-ブチロラクトンのような鎖状または環状エステル類；

3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸のようなアルコキシカルボン酸類；

ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペントノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類；

上記に該当する市販の溶剤としては、ミネラルスピリット、バルソル#2、アプロコ#18ソルベント、アプロコシンナー、ソーカルソルベントNo.1およびNo.2、ソルベッソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メ

10

20

30

40

50

チルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）などが挙げられる。

【0066】

これらの溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記溶剤中、前述の本発明に係る（A）染料の溶解性の点から、グリコールモノアルキルエーテル類が好ましい。中でも、特に組成物中の各種構成成分の溶解性の点からプロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

また、例えば任意成分として後述する顔料を含む場合には、塗布性、表面張力などのバランスがよく、組成物中の構成成分の溶解度が比較的高い点からは、溶剤としてさらにグリコールアルキルエーテルアセテート類を混合して使用することがより好ましい。なお、顔料を含む組成物中では、グリコールモノアルキルエーテル類は極性が高く、顔料を凝集させる傾向があり、着色樹脂組成物の粘度を上げる等、保存安定性を低下させる場合がある。このため、グリコールモノアルキルエーテル類の使用量は過度に多くない方が好ましく、（B）溶剤中のグリコールモノアルキルエーテル類の割合は5～50重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましい。

【0067】

また、最近の大型基板等に対応したスリットコート方式への適性という観点からは、150以上の中沸点をもつ溶剤を併用することも好ましい。この場合、このような高沸点溶剤の含有量は、（B）溶剤全体に対して3～50重量%が好ましく、5～40重量%がより好ましく、5～30重量%が特に好ましい。高沸点溶剤の量が少なすぎると、例えばスリットノズル先端で染料成分などが析出・固化して異物欠陥を惹き起こす可能性があり、また多すぎると組成物の乾燥速度が遅くなり、後述するカラーフィルタ製造工程における、減圧乾燥プロセスのタクト不良や、プリベークのピン跡といった問題を惹き起こすことが懸念される。

【0068】

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

本発明の着色樹脂組成物は、インクジェット法によるカラーフィルタ製造に供してもよいが、インクジェット法によるカラーフィルタ製造においては、ノズルから発せられるインクは数～数十pLと非常に微小であるため、ノズル口周辺あるいは画素バンク内に着弾する前に、溶剤が蒸発してインクが濃縮・乾固する傾向がある。これを回避するためには溶剤の沸点は高い方が好ましく、具体的には、（B）溶剤が沸点180以上の溶剤を含むことが好ましい。特に、沸点が200以上、とりわけ沸点が220以上の溶剤を含有することが好ましい。また、沸点180以上である高沸点溶剤は、（B）溶剤中50重量%以上であることが好ましい。このような高沸点溶剤の割合が50重量%未満である場合には、インク液滴からの溶剤の蒸発防止効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0069】

本発明の着色樹脂組成物において、（B）溶剤の含有量に特に制限はないが、その上限は通常99重量%とする。組成物中の（B）溶剤の含有量が99重量%を超える場合は、（B）溶剤を除く各成分の濃度が小さくなり過ぎて、塗布膜を形成するには不適当となるおそれがある。一方、（B）溶剤の含有量の下限値は、塗布に適した粘性等を考慮して、通常75重量%、好ましくは80重量%、更に好ましくは82重量%である。

【0070】

【（C）バインダー樹脂】

（C）バインダー樹脂は、着色樹脂組成物の硬化手段により好ましいものが異なる。

本発明の着色樹脂組成物が光重合性樹脂組成物である場合、（C）バインダー樹脂としては、例えば特開平7-207211号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-140144号公報、特開平11-174224号公報、特開20000-56118号公報、特開2003-233179号公報などの各公報等に記載される高分子化合物を使用することができるが、中でも好ましくは下記（C

10

20

30

40

50

- 1) ~ (C - 5) の樹脂などが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

(C - 1) : エポキシ基含有 (メタ) アクリレートと、他のラジカル重合性单量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、又は該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる、アルカリ可溶性樹脂 (以下、「樹脂 (C - 1) 」と称す場合がある。)

(C - 2) : カルボキシル基含有直鎖状アルカリ可溶性樹脂 (C - 2) (以下、「樹脂 (C - 2) 」と称す場合がある。)

(C - 3) : 前記樹脂 (C - 2) のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂 (以下「樹脂 (C - 3) 」と称す場合がある。) 10

(C - 4) : (メタ) アクリル系樹脂 (以下、「樹脂 (C - 4) 」と称す場合がある。)

)

(C - 5) : カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂 (以下「樹脂 (C - 5) と称す場合がある。)

このうち特に好ましくは樹脂 (C - 1) が挙げられ、以下該樹脂について説明する。

【 0 0 7 2 】

尚、樹脂 (C - 2) ~ (C - 5) は、アルカリ性の現像液によって溶解され、目的とする現像処理が遂行される程度に溶解性を有するものであれば何でもよく、各々、特開 20 09 - 025813 号公報の同項目として記載のものと同様である。好ましい態様も同様である。 20

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

樹脂 (C - 1) の特に好ましい樹脂の一つとして、エポキシ基含有 (メタ) アクリレート 5 ~ 90 モル % と、他のラジカル重合性单量体 10 ~ 95 モル %との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の 10 ~ 100 モル % に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の 10 ~ 100 モル % に多塩基酸無水物を付加させて得られるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。 30

【 0 0 7 3 】

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

【 0 0 7 4 】

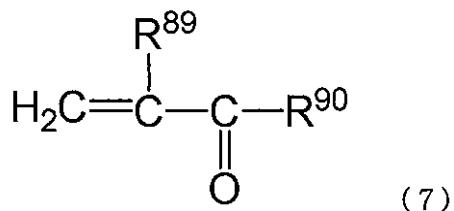
上記エポキシ基含有 (メタ) アクリレートと共に重合させる他のラジカル重合性单量体としては、本発明の効果を損わない限り特に制限はなく、例えば、ビニル芳香族類、ジエン類、 (メタ) アクリル酸エステル類、 (メタ) アクリル酸アミド類、ビニル化合物類、不飽和ジカルボン酸ジエステル類、モノマレイミド類などが挙げられるが、特に下記式 (7) で表される構造を有するモノ (メタ) アクリレートが好ましい。 40

【 0 0 7 5 】

下記式 (7) で表される構造を有するモノ (メタ) アクリレートに由来する繰返し単位は、「他のラジカル重合性单量体」に由来する繰返し単位中、 5 ~ 90 モル % 含有するものが好ましく、 10 ~ 70 モル % 含有するものが更に好ましく、 15 ~ 50 モル % 含有するものが特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

【化11】

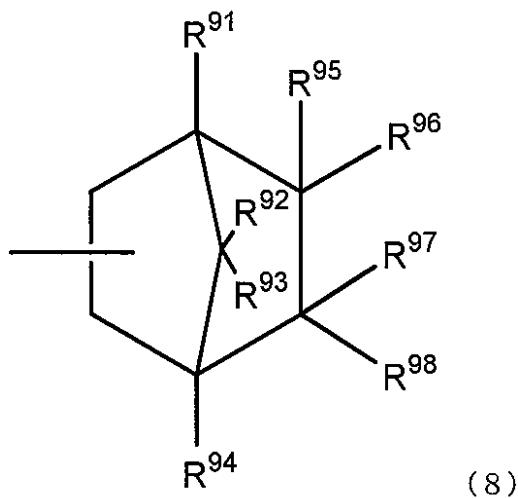


【0077】

上記式(7)中、 R^{89} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{90} は下記式(8)で表される構造を示す。 10

【0078】

【化12】



【0079】

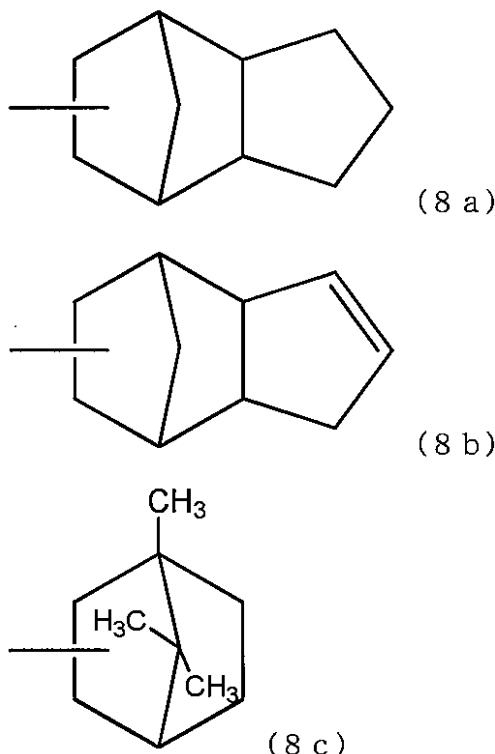
上記式(8)中、 $\text{R}^{91} \sim \text{R}^{98}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。尚、 R^{96} と R^{98} とが、互いに連結して環を形成していくてもよい。 30

R^{96} と R^{98} が連結して形成される環は、脂肪族環であるのが好ましく、飽和又は不飽和のいずれでもよく、更に炭素数は5～6であることが好ましい。

中でも、式(8)で表される構造中、特に下記構造式(8a)、(8b)、又は(8c)で表されるものが好ましい。

【0080】

【化13】



【0081】

尚、前記式(8)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記式(8)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート以外の、「他のラジカル重合性单量体」としては、着色樹脂組成物に優れた耐熱性及び強度を向上しうる点で、スチレン、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、が挙げられる。

【0082】

上記モノマー群から選択された少なくとも1種に由来する繰返し単位の含有量が、1~70モル%であるものが好ましく、3~50モル%であるものが更に好ましい。

尚、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、前記他のラジカル重合性单量体との共重合反応には、公知の溶液重合法が適用される。

本発明において、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと前記他のラジカル重合性单量体との共重合体としては、エポキシ基含有(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位5~90モル%と、他のラジカル重合性单量体に由来する繰返し単位10~95モル%と、からなるものが好ましく、前者20~80モル%と、後者80~20モル%とからなるものが更に好ましく、前者30~70モル%と、後者70~30モル%とからなるものが特に好ましい。

【0083】

上記範囲内であると、後述の重合性成分及びアルカリ可溶性成分の付加量が十分であり、また、耐熱性や膜の強度が十分であるため好ましい。

上記の様に合成された、エポキシ基含有共重合体のエポキシ基部分に、不飽和一塩基酸(重合性成分)と、更に多塩基酸無水物(アルカリ可溶性成分)とを反応させる。

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

【0084】

10

20

30

40

50

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

【0085】

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

これらの不飽和一塩基酸は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基の10~100モル%に付加させるが、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%に付加させる。前記範囲内であると、着色樹脂組成物の経時安定性に優れるため好ましい。尚、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

【0086】

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

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

【0087】

このような成分を付加させることにより、本発明で用いるバインダー樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。

これらの多塩基酸無水物は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基に、不飽和一塩基酸を付加させることにより生じる水酸基の10~100モル%に付加させるが、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%に付加させる。

【0088】

上記範囲内であると、現像時の残膜率及び溶解性が十分であるため好ましい。

尚、当該水酸基に多塩基酸無水物を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

更に、光感度を向上させるために、前述の多塩基酸無水物を付加させた後、生成したカルボキシリル基の一部にグリシジル(メタ)アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。このような樹脂の構造に関しては、例えば特開平8-297366号公報や特開2001-89533号公報に記載されている。

【0089】

上述のバインダー樹脂(C-1)の、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は、3000~100000が好ましく、5000~50000が特に好ましい。上記範囲内であると、耐熱性や膜強度、更に現像液に対する溶解性が良好である点で好ましい。

また、分子量分布の目安として、重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)の比は、2.0~5.0が好ましい。

【0090】

なお、バインダー樹脂(C-1)の酸価は、通常10~200mg-KOH/g、好ましくは15~150mg-KOH/g、更に好ましくは25~100mg-KOH/gである。酸価が低くなりすぎると、現像液に対する溶解性が低下する場合がある。逆に、高すぎると、膜荒れが生じることがある。

着色樹脂組成物における(C)バインダー樹脂の含有量は、全固形分中、通常0.1~80重量%、好ましくは1~60重量%である。

10

20

30

40

50

【0091】

上記範囲内であると、基板への密着性が良好であり、また露光部への現像液の浸透性が適度で、画素の表面平滑性や感度が良好である点で好ましい。

【(D)重合性モノマー】

本発明の着色樹脂組成物は、(D)重合性モノマーを含有することが好ましい。

(D)重合性モノマーは、重合可能な低分子化合物であれば特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する付加重合可能な化合物(以下、「エチレン性化合物」と言う場合がある。)が好ましい。

【0092】

エチレン性化合物は、本発明の着色樹脂組成物が活性光線の照射を受けた場合、後述する光重合開始成分の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性二重結合を有する化合物である。尚、本発明における(D)重合性モノマーは、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーも包含する。

(D)重合性モノマーにおけるエチレン性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸；モノヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル；ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物；等が挙げられる。

【0093】

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、グリセロール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。また、これら(メタ)アクリル酸エステルの(メタ)アクリル酸部分を、イタコン酸部分にえたイタコン酸エステル、クロトン酸部分にえたクロトン酸エステル、或いは、マレイン酸部分にえたマレイイン酸エステル等が挙げられる。

【0094】

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルは、单一物であってもよく、混合物であってもよい。代表例としては、(メタ)アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物；(メタ)アクリル酸、テレフタル酸、及びペンタエリスリトールの縮合物；(メタ)アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール、及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

【0095】

ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ[1,1,1-トリ(

10

20

30

40

50

メタ)アクリロイルオキシメチル]プロパン等の(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

【0096】

その他、本発明に用いられるエチレン性化合物の例としては、エチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が挙げられる。

これらの中では脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールの(メタ)アクリル酸エステルがより好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0097】

また、エチレン性化合物は酸価を有するモノマーであってもよい。酸価を有するモノマーとしては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能単量体が好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び/又はジペンタエリスリトールであるものである。

【0098】

これらの単量体は1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を得ることは難しいことから、2種以上の混合物を使用してもよい。

また、必要に応じて(D)重合性モノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5~30mg-KOH/gである。

【0099】

上記範囲内であると、現像溶解特性が低下しにくく、また製造や取り扱いが容易である。更に、光重合性能が落ち難く、画素の表面平滑性等の硬化性が良好であるため好ましい。

本発明において、より好ましい酸基を有する多官能モノマーは、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物である。この多官能モノマーと他の多官能モノマーを組み合わせて使用することもできる。

【0100】

本発明の着色樹脂組成物において、これらの(D)重合性モノマーの含有量は、全固形分中、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、また、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下、更に好ましくは50重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。

また、(D)重合性モノマーの前記(A)染料に対する比率は、重量比で、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上であり、また、通常200重量%以下、好ましくは100重量%以下、更に好ましくは80重量%以下である。

【0101】

上記範囲内であると、光硬化が適度であり、現像時の密着不良が置き難く、また現像後の断面が逆テーパー形状になり難く、更に溶解性低下による剥離現象・抜け不良が置き難いため好ましい。

[(E)光重合開始成分及び/又は熱重合開始成分]

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

【0102】

特に、本発明の着色樹脂組成物が、(C)成分としてエチレン性二重結合を有する樹脂

10

20

30

40

50

を含む場合や、(D)成分としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、又は光増感されて分解反応又は水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始成分及び/又は熱によって重合活性ラジカルを発生する熱重合開始成分を含有することが好ましい。なお、本発明において光重合開始成分としての(E)成分とは、光重合開始剤(以下、任意に「(E1)成分」とも称する)に重合加速剤(以下、任意に「(E2)成分」とも称する)、増感色素(以下、任意に「(E3)成分」とも称する)などの付加剤が併用されている混合物を意味する。

【0103】

[(E) 光重合開始成分]

本発明における(E)光重合開始成分は、通常、(E1)光重合開始剤、及び必要に応じて添加される(E2)重合加速剤及び(E3)増感色素等の付加剤との混合物として用いられ、光を直接吸収し、或いは光増感されて分解反応又は水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。

【0104】

光重合開始成分を構成する(E1)光重合開始剤としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報等に記載のチタノセン誘導体類；特開平10-300922号、特開平11-174224号、特開2000-56118号各公報等に記載されるヘキサアリールビイミダゾール誘導体類；特開平10-39503号公報等に記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体類、ハロメチル-s-トリアジン誘導体類、N-フェニルグリシン等のN-アリール- -アミノ酸類、N-アリール- -アミノ酸塩類、N-アリール- -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 -アミノアルキルフェノン誘導体類；特開2000-80068号公報等に記載のオキシムエステル系誘導体類等が挙げられる。

【0105】

具体的には、例えば国際公開第2009/107734号パンフレット等に記載の光重合開始剤等が挙げられる。

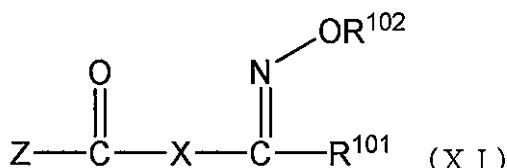
これら光重合開始剤の中では、 -アミノアルキルフェノン誘導体類、オキシムエステル系誘導体類、ビイミダゾール誘導体類、アセトフェノン誘導体類、及びチオキサントン誘導体類がより好ましい。

【0106】

また、オキシムエステル系誘導体類としては、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-,2-(o-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]、1-(o-アセチルオキシム)、及び下記式(XI)で表される化合物等が挙げられる。

【0107】

【化14】



【0108】

(式(XI)中、R¹⁰¹は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~25のアルケニル基、炭素数3~20のヘテロアリール基または炭素数4~25のヘテロアリールアルキル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。あるいは、R¹⁰¹はXまたはZと結合し、環を形成していてもよい。

R¹⁰²は、炭素数2~20のアルカノイル基、炭素数3~25のアルケノイル基、炭素数4~8のシクロアルカノイル基、炭素数7~20のアリーロイル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2~

10

20

30

40

50

20のヘテロアリール基、炭素数3～20のヘテロアリーロイル基または炭素数2～20のアルキルアミノカルボニル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。Xは、置換基を有していてもよい、2個以上の環が縮合してなる、2価の芳香族炭化水素環基および/または芳香族複素基を示す。

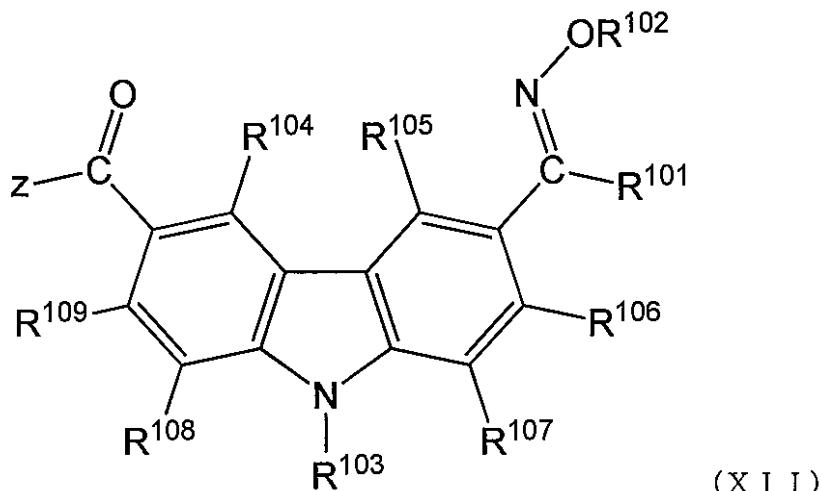
【0109】

Zは、置換基を有していてもよい芳香族基を示す。)

なお、前記式(XI)で表される化合物の中でも、Xが置換基を有していてもよいカルバゾール環である化合物が好ましく、具体的には下記式(XII)で表される化合物などが挙げられ、中でも下記式(XIII)で表される化合物が特に好ましい。

【0110】

【化15】

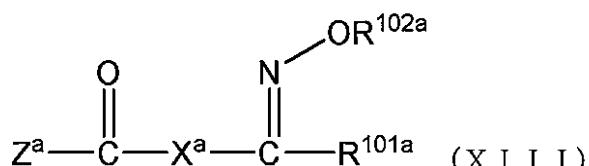


【0111】

(式中、R¹⁰¹、R¹⁰²およびZは、前記式(XI)におけると同義である。R¹⁰⁰～R¹⁰⁹は各々独立に水素原子または任意の置換基を示す。)

【0112】

【化16】

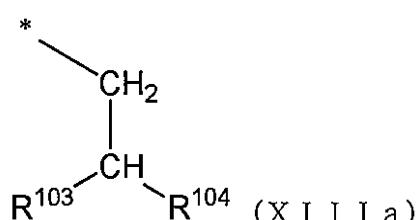


【0113】

(式中、R^{101a}は、炭素数1～3のアルキル基、または下記式(XIIIa)で表される基を示す。)

【0114】

【化17】



【0115】

50

(式中、 R^{103} および R^{104} は各々独立に、水素原子、フェニル基またはN-アセチル-N-アセトキシアミノ基を示す。)

*は、結合部位を表す。)

R^{102a} は、炭素数2~4のアルカノイル基を示し、 X^a は、窒素原子が1~4のアルキル基で置換されていてもよい3,6-カルバゾリル基を示す。 Z^a は、アルキル基で置換されていてもよいフェニル基またはモルホリノ基で置換されていてもよいナフチル基を示す。)

その他に、ベンゾインアルキルエーテル類、アントラキノン誘導体類；2-メチル-(4'-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン等のアセトフェノン誘導体類、2-エチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体類、安息香酸エステル誘導体類、アクリジン誘導体類、フェナジン誘導体類、アンスロン誘導体類等も挙げられる。

【0116】

これら光重合開始剤の中では、-アミノアルキルフェノン誘導体類、チオキサントン誘導体類、オキシムエステル系誘導体類がより好ましい。特に、オキシムエステル系誘導体類が好ましい。

必要に応じて用いられる(E2)重合加速剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル類；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物；脂肪族多官能メルカプト化合物等のメルカプト化合物類等が挙げられる。

【0117】

これらの(E1)光重合開始剤及び(E2)重合加速剤は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、必要に応じて感應感度を高める目的で、(E3)増感色素が用いられる。増感色素は、画像露光光源の波長に応じて、適切なものが用いられるが、例えば特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報等に記載のキサンテン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の複素環を有するクマリン系色素；特開平3-239703号、特開平5-289335号各公報等に記載の3-ケトクマリン系色素；特開平6-19240号公報等に記載のピロメテン系色素；特開昭47-2528号、特開昭54-155292号、特公昭45-37377号、特開昭48-84183号、特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号、特開昭59-56403号、特開平2-69号、特開昭57-16808号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報等に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等が挙げられる。

【0118】

(E3)増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、これらの(E)光重合開始成分の含有量は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上、更に好ましくは0.5重量%以上、また、通常4.0重量%以下、好ましくは3.0重量%以下、更に好ましくは2.0重量%以下の範囲である。

【0119】

上記範囲内であると、露光光線に対する感度が良好で、また未露光部分の現像駆に対する溶解性も良好で、現像不良などを誘起し難い点で好ましい。

((E)熱重合開始成分)

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい(E)熱重合開始成分の具体例としては、アゾ系化合物、有機過酸化物及び過酸化水素等が挙げられる。これらのうち、アゾ系化合物が好適に用いられる。より具体的には、例えば国際公開第2009/107734号等に記載の熱重合開始成分を用いることができる。

【0120】

10

20

30

40

50

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

[その他の任意成分]

本発明の着色樹脂組成物は、前記各成分の外に、界面活性剤、有機カルボン酸及び/又は有機カルボン酸無水物、熱硬化性化合物、可塑剤、熱重合防止剤、保存安定剤、表面保護剤、密着向上剤、現像改良剤等を含有していてもよい。また、後述の(F)顔料を含有する場合には、分散剤や分散助剤を含有してもよい。これら任意成分としては、例えば特開2007-113000号公報記載の各種化合物を使用することができる。

【 0 1 2 1 】

< (F)顔料 >

本発明の着色樹脂組成物は、得られるカラーフィルタの耐熱性の向上等の目的で、本発明の効果を損わない範囲で、(F)顔料を含有していてもよい。

(F)顔料としては、例えばカラーフィルタの画素等を形成する場合には、青色、紫色等各種の色の顔料を使用することができる。また、その化学構造としては、例えばフタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料が挙げられる。この他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。

【 0 1 2 2 】

青色顔料としては、例えばC.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79などを挙げることができる。

【 0 1 2 3 】

これらの中でも、青色の銅フタロシアニン顔料が好ましく、該銅フタロシアニン顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6などが好ましく挙げられ、更に好ましくはC.I.ピグメントブルー15:6である。

この為、本発明の着色樹脂組成物が、青色顔料を含む場合、青色顔料の全含有量に対して、80重量%以上、特に90重量%以上、とりわけ95~100重量%が、C.I.Pigment Blue 15:6であることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

紫色顔料としては、例えばC.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50などを挙げることができる。

これらの中でも、紫色のジオキサジン顔料が好ましく、該ジオキサジン顔料として、C.I.ピグメントバイオレット19、23などが好ましく挙げられ、更に好ましくはC.I.ピグメントバイオレット23である。

【 0 1 2 5 】

この為、本発明の着色樹脂組成物が、紫色顔料を含む場合、紫色顔料の全含有量に対して、80重量%以上、特に90重量%以上、とりわけ95~100重量%が、C.I.Pigment Violet 23であることが好ましい。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で混合して用いてもよい。

【 0 1 2 6 】

本発明の着色樹脂組成物に用いる(F)顔料は、高いコントラストの画素を形成しうる点から平均一次粒径の小さいものが好ましく、具体的には、平均一次粒径が40nm以下であることが好ましく、35nm以下であることがより好ましい。

特に、青色の銅フタロシアニン顔料についても同様に、好ましくは平均一次粒径が40nm以下であり、より好ましくは35nm以下、更に好ましくは20~30nmである。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

また、ジオキサジン顔料については、平均一次粒径は好ましくは40nm以下、より好ましくは25~35nmである。着色樹脂組成物中で顔料が凝集し難い点からは、平均一次粒径が小さすぎない方が好ましい。

なお、ここで、(F)顔料の平均一次粒径は以下の方法により測定・算出された値である。

【0128】

まず、(F)顔料をクロロホルム中に超音波分散し、コロジオン膜貼り付けメッシュ上に滴下して、乾燥させ、透過電子顕微鏡(TEM)観察により、顔料の一次粒子像を得る。この像から、個々の顔料粒子の粒径を、同じ面積となる円の直径に換算した面積円相当径として、複数個(通常200~300個程度)の顔料粒子についてそれぞれ粒径を求める。

【0129】

得られた一次粒径の値を用い、下式の計算式の通り個数平均値を計算し、平均粒径を求める。

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

【0130】

【数1】

$$\text{平均一次粒子径} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}$$

10

20

【0131】

{配合量}

本発明において、(F)顔料を含む場合、着色樹脂組成物における顔料の含有量は、全固形分中、通常80重量%以下、好ましくは50重量%以下である。

また、前記(A)染料100重量部に対する含有量は、通常2000重量部以下、好ましくは1000重量部以下である。

【0132】

上記範囲内とすることで、化合物(I)による透過率に大きな影響をすることなく、耐熱性がより良好になり易い点で好ましい。

30

[分散剤]

本発明の着色樹脂組成物が、(F)顔料を含む場合、更に分散剤を含有することが好ましい。

【0133】

本発明における分散剤は、顔料が分散し、安定を保つことができれば特に種類を問わない。

例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系や両性等の分散剤を使用することができるが、ポリマー分散剤が好ましい。具体的には、ブロック共重合体、ポリウレタン、ポリエステル、高分子共重合体のアルキルアンモニウム塩又はリン酸エステル塩、カチオン性櫛型グラフトポリマー等を挙げることができる。これら分散剤の中で、ブロック共重合体、ポリウレタン、カチオン性櫛型グラフトポリマーが好ましい。特にブロック共重合体が好ましく、この中でも親溶剤性を有するAブロック及び窒素原子を含む官能基を有するBブロックからなるブロック共重合体が好ましい。

40

【0134】

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

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

【0135】

50

又、係る B ブロックとして、4 級アンモニウム塩基を有する場合、当該 4 級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2 倍の連結基を介して主鎖に結合していてもよい。

このようなブロック共重合体としては、例えば、特開 2009-025813 号公報に記載のものが挙げられる。

【0136】

また、本発明の着色樹脂組成物は、上記した以外の分散剤を含んでいてもよい。その他の分散剤としては、例えば、例えば特開 2006-343648 号公報に記載のものが挙げられる。

本発明の着色樹脂組成物が、(F) 顔料を含有する場合、分散剤の全固形分中の含有量は、(F) 顔料の総含有量の 2 ~ 1000 重量%、特に 5 ~ 500 重量%、とりわけ 10 ~ 250 重量% の範囲内となるように用いることが好ましい。

【0137】

上記範囲内とすることで、化合物(I) ~ (IV) の耐熱性に影響を及ぼすことなく、良好な顔料分散性を確保することができ、また顔料の分散安定性がより良好となる点で好ましい。

[着色樹脂組成物の調製方法]

本発明において、着色樹脂組成物は、適宜の方法により調製することができるが、例えば、前記(A) 染料及び(C) バインダー樹脂を、(B) 溶剤及び必要に応じて用いられる任意成分と共に混合することで調製できる。

【0138】

また、(F) 顔料を含む場合の調製方法としては、(F) 顔料を含む溶剤中、分散剤及び必要に応じて添加する分散助剤の存在下で、場合により(C) バインダー樹脂の一部と共に、例えば、ペイントシェイカー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて、粉碎しつつ混合・分散して着色分散液を調製する。該着色分散液に、(A) 染料、(C) バインダー樹脂、必要に応じて、(D) 重合性モノマー、(E) 光重合開始成分及び/又は熱重合開始成分、などを添加し、混合することにより調製する方法を挙げることができる。

【0139】

[着色樹脂組成物の応用]

本発明の着色樹脂組成物は、通常、すべての構成成分が溶剤中に溶解或いは分散された状態である。このような着色樹脂組成物が基板上へ供給され、カラーフィルタや液晶表示装置、有機 EL 表示装置などの構成部材が形成される。

以下、本発明の着色樹脂組成物の応用例として、カラーフィルタの画素としての応用、およびそれらを用いた液晶表示装置(パネル)および有機 EL 表示装置について、説明する。

【0140】

<カラーフィルタ>

本発明のカラーフィルタは、本発明の着色樹脂組成物から形成された画素を有するものである。

以下に、本発明のカラーフィルタを形成する方法について説明する。

カラーフィルタの画素は、様々な方法で形成することができる。ここでは光重合性の着色樹脂組成物を使用してフォトリソグラフィー法にて形成する場合を例に説明するが、製造方法はこれに限定されるものではない。

【0141】

まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するようにブラックマトリックスを形成し、この基板上に、本発明の着色樹脂組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶剤を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、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し、その後ポストベークすることにより、赤色、緑色、青色の各画素パターンを形成して、カラーパターンを形成する。

10

20

30

40

50

フィルタを作製することができる。

【0142】

画素を形成する際に使用される基板としては、透明で適度な強度を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、熱硬化性樹脂、各種ガラスなどが挙げられる。

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やウレタン系樹脂などによる薄膜形成処理、コロナ放電処理やオゾン処理などの表面処理等、適宜前処理を施してもよい。

【0143】

10

着色樹脂組成物を基板に塗布する際には、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、スリット・アンド・スピン法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法等が挙げられる。中でも、スリット・アンド・スピン法、及びダイコート法が好ましい。

塗布膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.2～20 μm、好ましくは0.5～10 μm、特に好ましくは0.8～5.0 μmである。

【0144】

上記範囲内であると、パターン現像や液晶セル化工程でのギャップ調整が容易であり、また所望の色発現がし易い点で好ましい。

露光の際に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が190～450 nmの範囲にある放射線が好ましい。

20

【0145】

画像露光に使用される、波長190～450 nmの放射線を用いるための光源は、特に限定されるものではないが、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンゲステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源；アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルターを利用することもできる。

【0146】

30

放射線の露光量は、10～10,000 J/m²が好ましい。

また、前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、磷酸カリウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素カリウム、磷酸二水素ナトリウム、磷酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物；モノ-・ジ-・又はトリ-エタノールアミン、モノ-・ジ-・又はトリ-メチルアミン、モノ-・ジ-・又はトリ-エチルアミン、モノ-・又はジ-イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノ-・ジ-・又はトリ-イソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン等の有機アルカリ性化合物等の水溶液が好ましい。

40

【0147】

前記アルカリ現像液には、例えばイソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレンギリコール、ジアセトンアルコール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法等の何れかの方法によることができる。現像条件は、室温(23)で5～300秒が好ましい。

【0148】

50

現像処理の条件には特に制限はないが、現像温度は通常 10 以上、中でも 15 以上、更には 20 以上、また、通常 50 以下、中でも 45 以下、更には 40 以下の範囲が好ましい。

現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法等の何れかの方法によることができる。

【0149】

このようにして作製されたカラーフィルタを液晶表示装置に使用する場合には、このままの状態で画像上に ITO 等の透明電極を形成して、カラーディスプレイ、液晶表示装置等の部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるため、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミド等のトップコート層を設けることもできる。また、一部、平面配向型駆動方式 (IPS モード) 等の用途においては、透明電極を形成しないこともある。また、垂直配向型駆動方式 (MVA モード) では、リブを形成することもある。また、ビーズ散布型スペーサに代わり、フォトリソグラフィー法による柱構造 (フォトスペーサー) を形成することもある。

【0150】

< 液晶表示装置 >

本発明の液晶表示装置は、上述の本発明のカラーフィルタを用いたものである。本発明の液晶表示装置の型式や構造については特に制限はなく、本発明のカラーフィルタを用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社、1989年9月29日発行、日本学術振興会第142委員会著)に記載の方法で、本発明の液晶表示装置を形成することができる。

【0151】

< 有機EL表示装置 >

本発明のカラーフィルタを有する有機EL表示装置を作成する場合、例えば図1に示すように、透明支持基板 10 上に、本発明の着色樹脂組成物により画素 20 が形成された青色カラーフィルタ上に有機保護層 30 及び無機酸化膜 40 を介して有機発光体 500 を積層することによって多色の有機EL素子を作製する。

【0152】

有機発光体 500 の積層方法としては、カラーフィルタ上面へ透明陽極 50、正孔注入層 51、正孔輸送層 52、発光層 53、電子注入層 54、及び陰極 55 を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体 500 を無機酸化膜 40 上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機EL素子 100 は、パッシブ駆動方式の有機EL表示装置にもアクティブ駆動方式の有機EL表示装置にも適用可能である。

【実施例】

【0153】

次に、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

(合成例 1)

【0154】

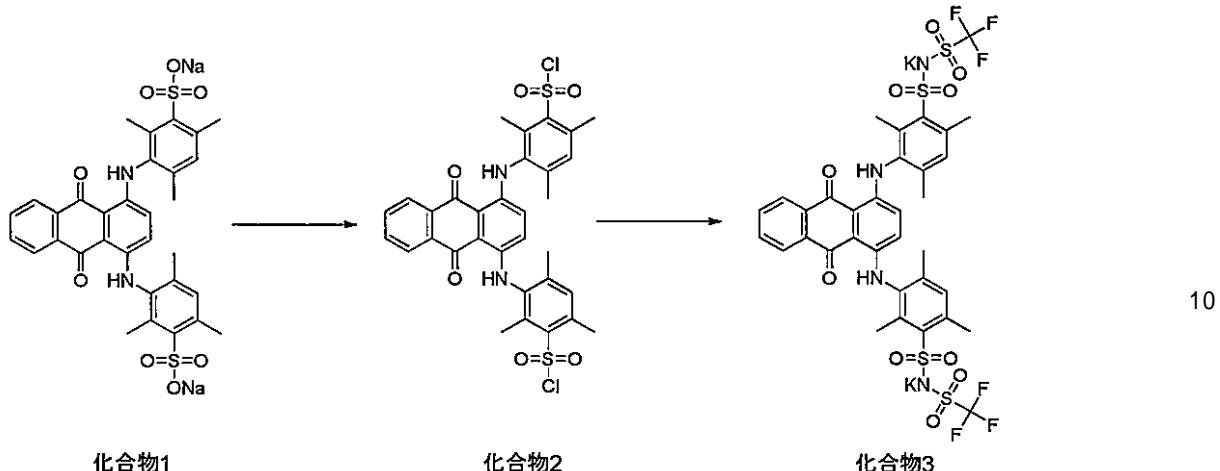
10

20

30

40

【化 1 8】



〔 0 1 5 5 〕

化合物1(アルドリッヂ社製、13.9g)、18-クラウン6-エーテル(東京化成工業社製、1.06g)、アセトン(80ml)の混合物に、シアヌル酸クロリド(東京化成工業社製、7.38g)を加え、14時間加熱還流した。減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:ヘキサン/酢酸エチル 2/1~1/1)で精製し、得られた青色固体をヘキサンで洗浄して、化合物2(6.21g)を得た。

[0 1 5 6]

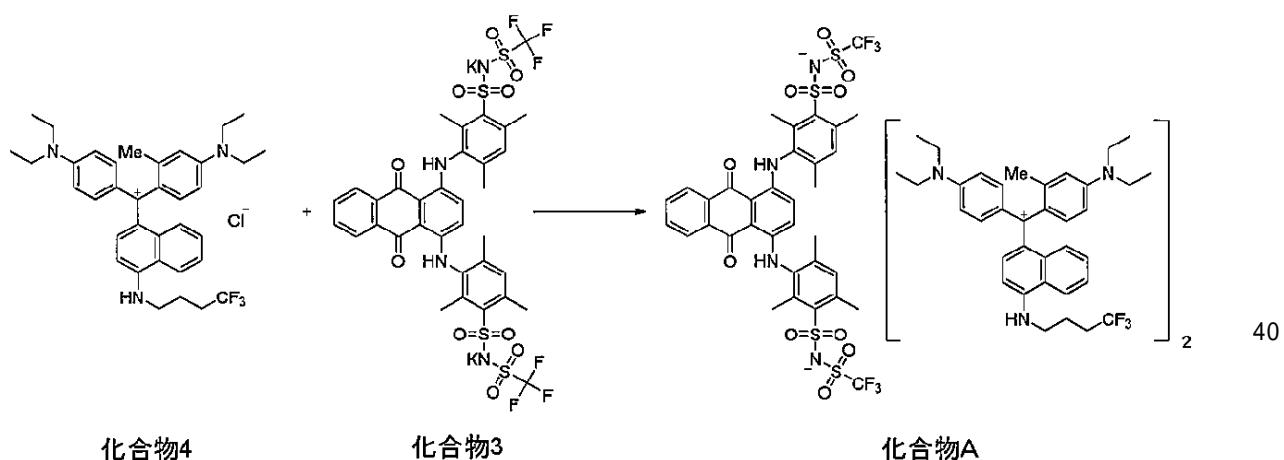
化合物2(1.68g)、トリフルオロメタンスルホニルイミド(東京化成工業社製, 0.75g)、炭酸カリウム(関東化学社製 1.39g)及びアセトニトリル(20mL)の混合溶液を還流条件下で10時間加熱攪拌した。ろ過をし、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をアセトンに溶かし、激しく攪拌したトルエンに滴下した。ろ過し、得られた固体を真空下で乾燥して、化合物3(2.10g)を得た。

【 0 1 5 7 】

(合成例 2)

【 0 1 5 8 】

【化 1 9 】



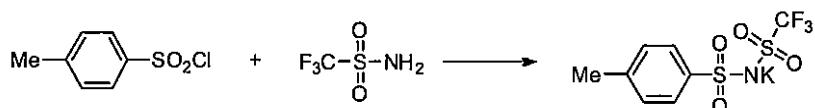
【 0 1 5 9 】

化合物 4 は、特開 2011-70171 号公報に記載の方法で合成した。化合物 4 (0.49 g)、および化合物 3 (0.40 g) にメタノール (10 ml) を加え、50 °C で溶解した後、減圧濃縮し、得られた固体を水で洗浄して、化合物 A (0.65 g) を得た。

5 g) を待たず
(今度例 2)

【0160】

【化20】



化合物4

【0161】

10

p-トルスルホン酸クロリド(和光純薬工業製、2.86g)、トリフルオロメチルスルホンアミド(東京化成工業社製、1.49g)、炭酸カリウム(関東化学社製、2.76g)およびアセトニトリル(15mL)の混合物を加熱還流下にて8時間攪拌した。ろ過をし、減圧濃縮をした後、得られた粗生成物をアセトンで溶解し、激しく攪拌したトルエンに滴下し、静置した。ろ過をして得られた固体を真空下で乾燥して、化合物4(2.35g)を得た。

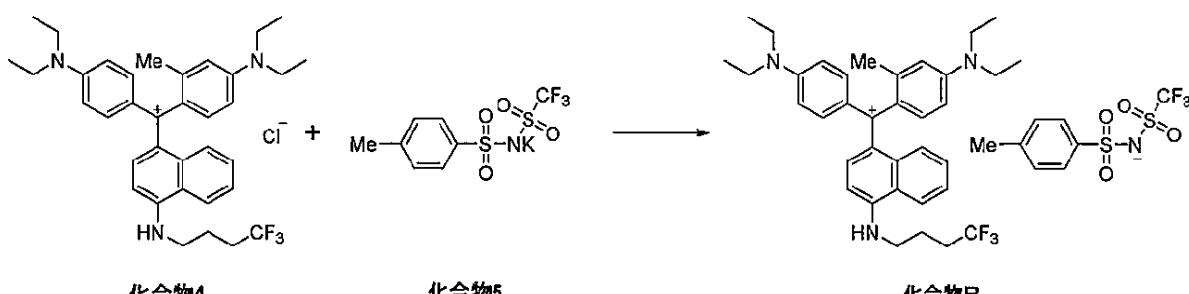
【0162】

(合成例4)

【0163】

【化21】

20



【0164】

30

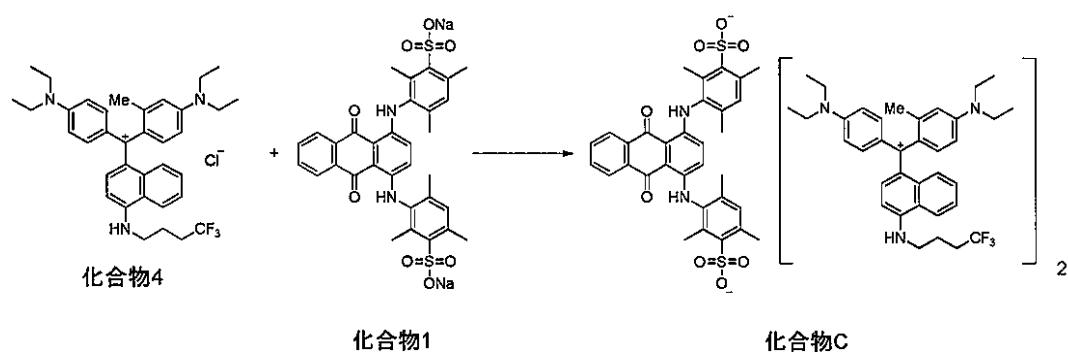
化合物4は、特開2011-70171号公報に記載の方法で合成した。

化合物4(0.49g)、化合物4(0.32g)にメタノール(10mL)を加え、50℃で溶解した後、減圧濃縮し、得られた固体を水で洗浄して、化合物B(0.53g)を得た。

(合成例5)

【0165】

【化22】



【0166】

化合物Cは特開2011-70171号公報に記載の方法で合成した。

(合成例6)

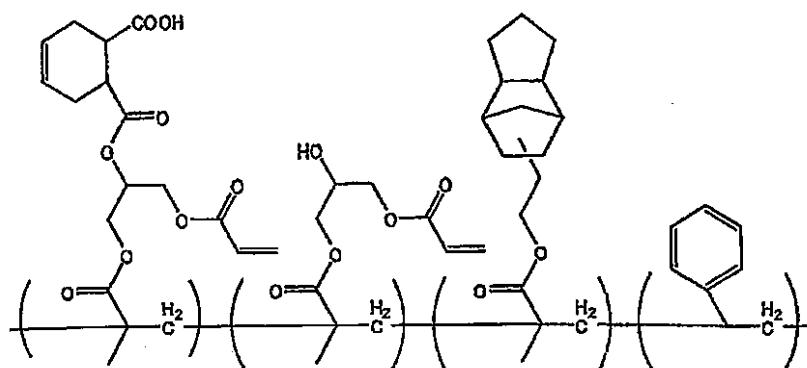
50

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 145 重量部を窒素置換しながら攪拌し 120 に昇温した。ここにスチレン 20 重量部、グリシジルメタクリレート 57 部及びトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート FA-513M (日立化成社製) 82 重量部を滴下し、更に 120 で 2 時間攪拌し続けた。次に反応容器内を空気置換に変え、アクリル酸 27 重量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール 0.7 重量部及びハイドロキノン 0.12 重量部を投入し、120 で 6 時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸 (THPA) 52 重量部、トリエチルアミン 0.7 重量部を加え、120 3.5 時間反応させた。こうして得られた樹脂 A の GPC により測定した重量平均分子量 M_w は約 15000 であった。樹脂 A の構造は以下に示す通り (以下の 4 種の繰り返し単位を含む高分子化合物) であった。

10

【0167】

【化23】



20

樹脂 A

【0168】

(合成例 7)

「NC3000H」(日本化薬社製) (エポキシ当量 288、軟化点 69) 400 重量部、アクリル酸 102 重量部、p-メトキシフェノール 0.3 重量部、トリフェニルホスフィン 5 重量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 264 重量部を反応容器に仕込み、95 で酸価が 3 mg-KOH/g 以下になるまで攪拌した。酸価が目標に達するまで 9 時間を要した (酸価 2.2 mg-KOH/g)。次いで、更にテトラヒドロ無水フタル酸 151 重量部を添加し、95 で 4 時間反応させ、酸価 102 mg-KOH/g、GPC で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 3900 のアルカリ可溶性樹脂溶液を得た (樹脂 B)。

30

【0169】

[着色樹脂組成物の調製]

染料系組成物の調製 (実施例 1 及び比較例 1~2)

表 1 に、実施例 1、及び比較例 1~2 に用いた染料 (色素) を示す。

40

【0170】

【表1】

表1 実施例1及び比較例1～2に用いた染料(色素)

実施例1	化合物A(合成例2で合成した染料)
比較例1	化合物B(合成例4で合成した染料)
比較例2	化合物C(合成例5で合成した染料)

10

【0171】

上記各染料及びその他の成分を表2に記載の比率で混合して、着色組成物を調製した。混合に際しては、染料が十分に溶解するまで攪拌し、最後に5μmの駒型フィルターによって濾過し、異物を取り除いた。

【0172】

【表2】

表2 染料系組成物の調製

成分の種類	成分の詳細	配合量
染料	上記表1に記載の各染料	1. 69
溶剤	プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート	2. 75
	プロピレンジリコールモノメチルエーテル	48. 0
バインダー樹脂	樹脂A(合成例6で合成した樹脂)	23. 0
	樹脂B(合成例7で合成した樹脂)	2. 61
重合性モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサクリレート	6. 89
光重合開始成分	OXE02(BASF社製)	0. 73
界面活性剤	2-メチル-(4-(メチルオ)フェニル)-2-メルカト-1-プロパン (BASF社製)	2. 20
	4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)フェノン (東京化成工業社製)	0. 22
	ペンタエリスリトールヘキサプロピオネート (東京化成工業社製)	7. 32
	F475(DIC社製)	0. 20
添加剤1	IRGANOX1010(BASF社製)	1. 50
添加剤2	JPP100(城北化学社製)	1. 50

20

30

40

【0173】

50

(分光特性及び耐熱性・耐光性評価)

5 cm 角に切断したガラス基板上に、上記各着色樹脂組成物をスピンコート法により乾燥膜厚 1.8 μm となるように塗布し、減圧乾燥させた後、ホットプレート上にて 80 3 分間プリベークした。その後、60 mJ/cm² の露光量にて全面露光した後、分光光度計 U-3310 (日立製作所製) にて、分光透過率を測定し、XYZ 表色系における色度 (C 光源) を算出した。結果をまとめて表 3 に示す。

【0174】

続いて、上記基板について、クリーンオーブンにて 230 60 分間焼成した後、上記同様、分光透過率を測定し、焼成前の色度との色差 (E*a b)、即ち耐熱性を測定した結果をまとめて表 3 に示す。

10

また、前記基板についてクリーンオーブンにて 230 30 分間焼成し、偏光板を密着させたものをウエザオメータ Ci4000 (アトラス社製) にセットし、擬似太陽光を 20 時間照射した。分光透過率を測定し、焼成前の色度との色差 (E*a b)、即ち耐光性を測定した結果をまとめて表 3 に示す。

20

【0175】

【表 3】

表 3 分光特性および耐熱性・耐光性評価

	x	y	輝度 (%)	耐熱性 ΔEab	耐光性 ΔEab
実施例 1	0.138	0.120	16.6	8.5	7.7
比較例 1	0.137	0.120	17.1	11.0	27.7
比較例 2	0.137	0.120	16.7	22.7	7.0

【0176】

表 3 に示すが如く、本発明の着色樹脂組成物を用いて形成された画素は、輝度を維持したまま耐熱性及び耐光性が両立している。

この為、本発明のカラーフィルタは、輝度、耐熱性及び耐光性のいずれにも優れたものであり、更に本発明の液晶表示装置及び有機 EL 表示装置は高品質である。

30

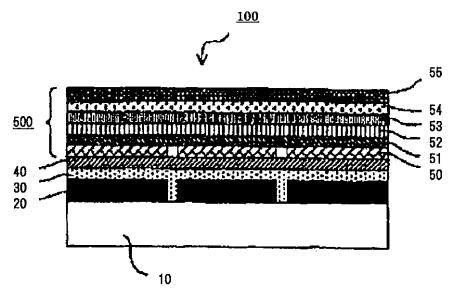
【符号の説明】

【0177】

- 100 有機 EL 素子
- 20 画素
- 30 有機保護層
- 40 無機酸化膜
- 500 有機発光体
- 51 正孔注入層
- 54 電子注入層

40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 01 L</i>	<i>51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 05 B</i>	<i>33/14</i>
<i>C 09 B</i>	<i>11/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 09 B</i>	<i>11/12</i>
<i>C 09 B</i>	<i>1/32</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 09 B</i>	<i>1/32</i>

審査官 濱下 浩一

(56)参考文献 特開2011-133844(JP, A)
特開2011-132492(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>C 09 B</i>	<i>67 / 20</i>
<i>C 09 B</i>	<i>67 / 46</i>
<i>C 09 B</i>	<i>69 / 02</i>
<i>G 02 B</i>	<i>5 / 20</i>
<i>H 01 L</i>	<i>51 / 50</i>
<i>H 05 B</i>	<i>33 / 12</i>
<i>C 09 B</i>	<i>1 / 32</i>
<i>C 09 B</i>	<i>11 / 12</i>
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)	