

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5124341号
(P5124341)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 3 F 7/033 (2006. 01)

G O 3 F 7/033

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 2 F 1/1335 (2006. 01)

G O 2 F 1/1335 5 O 5

G O 2 B 5/20 (2006. 01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 2 F 1/1335 5 O O

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-131769 (P2008-131769)
 (22) 出願日 平成20年5月20日 (2008. 5. 20)
 (65) 公開番号 特開2009-282115 (P2009-282115A)
 (43) 公開日 平成21年12月3日 (2009. 12. 3)
 審査請求日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ S Cホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (73) 特許権者 000205638
 大阪有機化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号
 (72) 発明者 二井 洋文
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 宮川 章乃
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

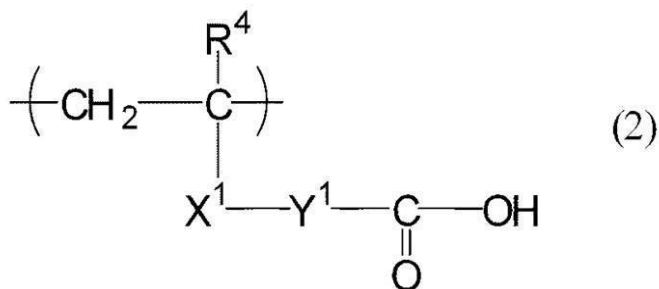
(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用感光性着色組成物及びカラーフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

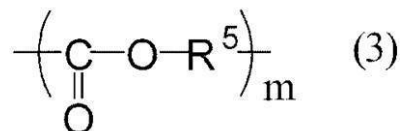
樹脂と、色素と、光重合開始剤と、重合性モノマーと、及び溶剤と、を含有してなる感光性着色組成物において、該樹脂が、下記一般式(1)で表される構成単位(a)、カルボキシル基を有する構成単位(b)、及び他の水酸基を有さない構成単位(c)で構成されるビニル系重合体であって、構成単位(b)が、下記一般式(2)：

【化 2】



(一般式(2)中、R⁴は、水素原子又はメチル基であり、X¹は、一般式(3)：

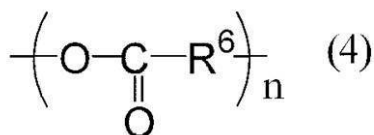
【化 3】



〔一般式(3)中、 R^5 は、炭素数2～12のアルキレン基であり、 m は、1又は2の整数である。〕

で表される基であり、 Y^1 は、一般式(4)：

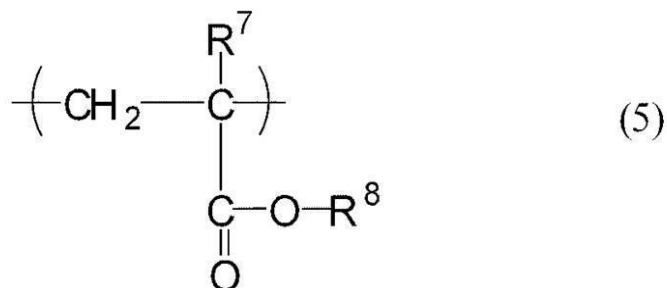
【化 4】



〔一般式(4)中、 R^6 は、炭素数2～20のアルキレン基、炭素数6～8のシクロアルキレン基、又は炭素数2～14のアリーレン基であり、 n は、0又は1の整数である。〕
で表される基である。〕

で表される構成単位(b1)及び/又は主鎖に下記一般式(5)：

【化 5】

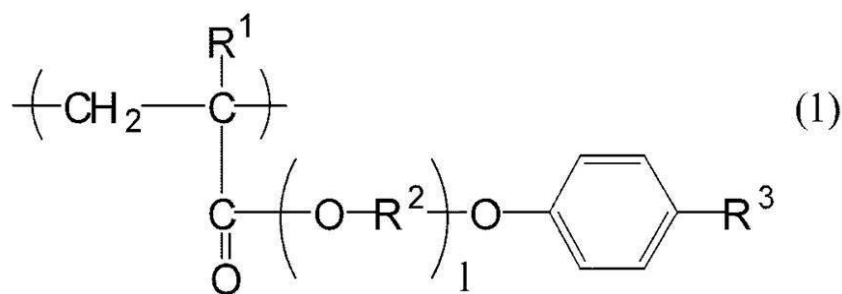


〔一般式(5)中、 R^7 は、水素原子又はメチル基であり、 R^8 は、グリシジル基、メチルグリシジル基、3,2-グリシドキシエチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、3,4-エポキシブチル基、又は4,5-エポキシペンチル基である。〕

で表される構成単位(d)に不飽和1塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させて得られる構成単位(b2)であることを特徴とする感光性着色組成物。

一般式(1)：

【化 1】



〔一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数2又は3のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子又はベンゼン環を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基であり、1は、1～15の整数である。〕

【請求項 2】

前記樹脂が、主鎖を共重合するに当たり構成単位(a)の前駆体(a')1～35重量

10

20

30

40

50

%と、構成単位 (d) の前駆体 (d ') 4 ~ 7 5 重量%と、構成単位 (c) の前駆体 (c ') 1 ~ 7 5 重量%とを共重合してなる樹脂に、不飽和 1 塩基酸を付加させた後、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させた樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性着色組成物。

【請求項 3】

前記構成単位 (a) の前駆体 (a ') が、パラクミルフェノールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド変性 (メタ) アクリレートを含んでいることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感光性着色組成物。

【請求項 4】

前記構成単位 (c) の前駆体 (c ') が、(メタ) アクリル酸アルキルエステルを含んでいることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の感光性着色組成物。

10

【請求項 5】

前記構成単位 (c) の前駆体 (c ') が、ベンジル (メタ) アクリレート及び / 又はジシクロペンタニル (メタ) アクリレート及び / 又はジシクロペンタニル (メタ) アクリレート及び / 又はシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレートを含んでいることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の感光性着色組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載の感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメント及び / 又はブラックマトリックスを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタ、及びその製造に使用される感光性着色組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、テレビモニタ用途、パソコンモニタ用途、モバイル用途などに、液晶表示装置が応用されており、そこに用いられるカラーフィルタは顔料分散型カラーフィルタが広く用いられている。顔料分散型カラーフィルタは、分散剤、溶剤等を用いて顔料を樹脂 (アクリル樹脂等) 中に分散させて得られる着色組成物に、光重合性モノマーと重合開始剤を添加して感光化した感光性着色組成物をガラス基板などの透明支持体上に塗布し、着色層や遮光層などの着色塗膜を形成し、パターンニングするフォトリソグラフィ法が広く用いられている。また、パターンニングされた塗膜はその後の工程での耐性を付与するため、200 以上の高温でポストバークする。

30

【0003】

また、液晶表示装置製品の汎用化が進み、製品価格の大幅な低下が期待されるようになった。それに伴いカラーフィルタの低コスト化が近年の課題となっている。最近、不具合の生じたポストバーク後のガラス基板を再生し、再利用すること (以下、「リワーク」と表記する。) によって、カラーフィルタの材料費に占める割合が最も大きなガラス基板のムダを省く試みが、低コスト化の有効かつ簡便な手段の一つとして、行われている。(以下、効率よくリワークできることを、「リワーク性が良い」と表記する。)

40

【0004】

リワークの手段としてはポストバーク後のカラーフィルタとしてパターンニングされた着色塗膜を、リワーク液を用いてガラス基板から剥離し、再度ガラス基板に感光性着色組成物を塗布する前の状態にする方法がある。ポストバーク後のガラス基板上の塗膜は高い耐熱性、耐溶剤性を有しており、リワークするためにはリワーク液として一般に高温、高濃度の強アルカリ溶液を用いなければならない。リワークに際しパターンニングされたポストバーク後のカラーフィルタの着色塗膜がガラス基板から剥離することだけではなく、剥離片を捕集するフィルタを介して循環使用されるリワーク液のフィルタ詰まり防止するため

50

、剥離片を細かくすることが要求されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 には樹脂中にカルボキシル基を含有し、かつ樹脂中に水酸基を有さない樹脂を用いた感光性着色組成物が開示されている。前記樹脂を用いることによって上述したリワーク性が良くなる。しかし、感光性着色組成物としては分散安定性が低く長期の保存安定性が不十分である。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には、感光性着色組成物の長期保存安定化を高めるため、側鎖又は末端にベンゼン環を置換したアルキレン基を有する樹脂を用いた感光性着色組成物が開示されている。この組成物は、ベンゼン環の電子の効果により顔料表面への吸着 / 配向性が良好となり、優れた分散性を示す。しかし、前記樹脂を用いた感光性着色組成物はパターンニングされた後のポストベーク時において、熱硬化反応の影響により、パターンニングされたポストベーク後のカラーフィルタの塗膜がそもそも剥離しないか、たとえ剥離したとしても剥離片が大きな塊となってリワーク液中に存在してしまうため循環フィルタの目詰まりを引き起こし、リワーク不良となる。

【特許文献 1】特開平 10 - 171119 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 101728 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

上述したようなリワーク性は良いが分散安定性が悪い樹脂と、分散安定性は良いがリワーク性が悪い樹脂とを混合して得た感光性着色組成物の場合でもリワーク性は十分ではない。

【 0 0 0 8 】

本発明は、リワーク性及び長期保存安定性を両立した、かつ、現像性等の基本性能を損なうことのない感光性着色組成物、及びこれを用いて形成されるフィルタセグメント及び / 又はブラックマトリックスを具備するカラーフィルタの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

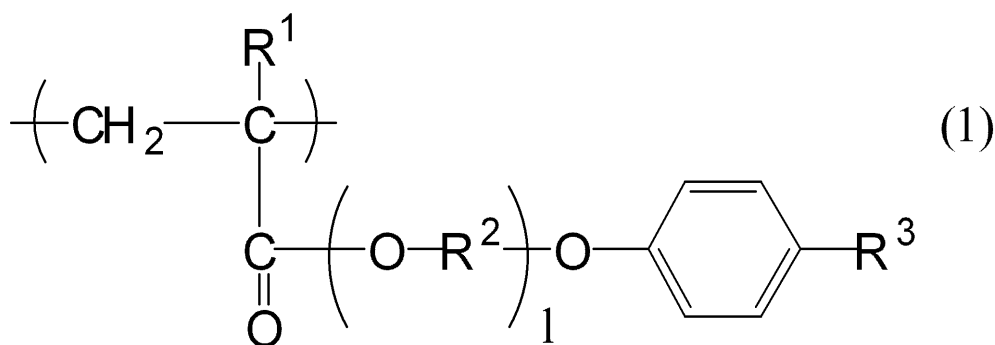
前記課題は、樹脂と、色素と、光重合開始剤と、重合性モノマーと、及び溶剤と、を含有してなる感光性着色組成物において、該樹脂が、下記一般式 (1) で表される構成単位 (a)、カルボキシル基を有する構成単位 (b)、及び他の水酸基を有さない構成単位 (c) で構成されるビニル系重合体であることを特徴とする感光性着色組成物により解決される。

【 0 0 1 0 】

一般式 (1) :

【 0 0 1 1 】

【化 1】



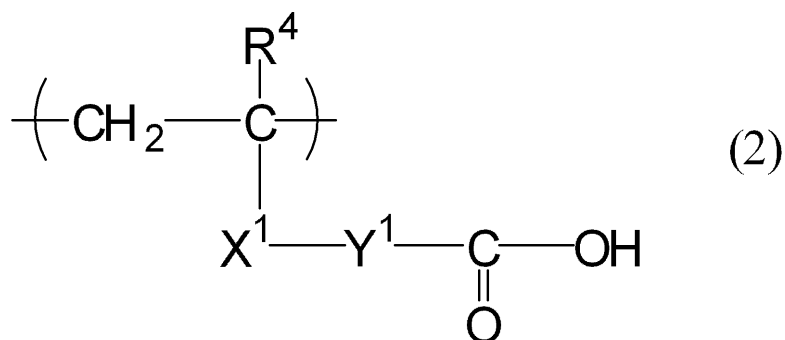
(一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子又はベンゼン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の

アルキル基であり、1 は、1 ~ 15 の整数である。)

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい様態においては、前記構成単位 (b) が、下記一般式 (2) :

【0012】

【化2】

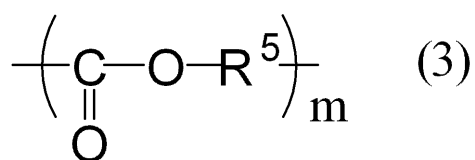


10

(一般式 (2) 中、 R^4 は、水素原子又はメチル基であり、 X^1 は、一般式 (3) :

【0013】

【化3】



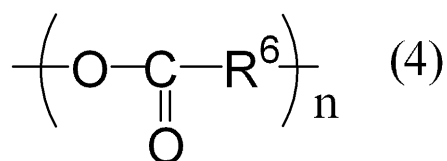
20

[一般式 (3) 中、 R^5 は、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基であり、m は、1 又は 2 の整数である。]

で表される基であり、 Y^1 は、一般式 (4) :

【0014】

【化4】



30

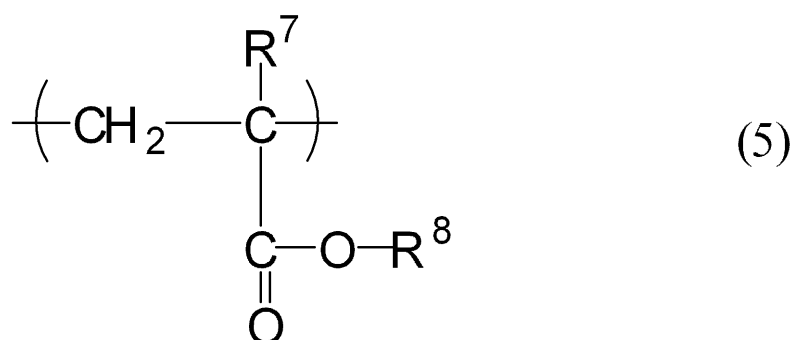
[一般式 (4) 中、 R^6 は、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 8 のシクロアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 14 のアリーレン基であり、n は、0 又は 1 の整数である。]

で表される基である。)

で表される構成単位 (b1) 及び / 又は下記一般式 (5) :

【0015】

【化5】



50

(一般式(5)中、 R^7 は、水素原子又はメチル基であり、 R^8 は、グリシジル基、メチルグリシジル基、3,2-グリシドキシエチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、3,4-エポキシブチル基、又は4,5-エポキシペンチル基である。)

で表される構成単位(d)に不飽和1塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させて得られる構成単位(b2)であることを特徴とする感光性着色組成物である。

【0016】

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい状態においては、前記樹脂が、構成単位(a)の前駆体(a')1~35重量%と、構成単位(b)の前駆体(b')10~90重量%と、構成単位(c)の前駆体(c')1~75重量%とを共重合してなる樹脂であることを特徴とする感光性着色組成物である。

10

【0017】

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい状態においては、前記樹脂が、主鎖を共重合するに当たり構成単位(a)の前駆体(a')1~35重量%と、構成単位(d)の前駆体(d')4~75重量%と、構成単位(c)の前駆体(c')1~75重量%とを共重合してなる樹脂に、不飽和1塩基酸を付加させた後、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させた樹脂であることを特徴とする感光性着色組成物である。

【0018】

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい状態においては、前記構成単位(a)の前駆体(a')が、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド変性(メタ)アクリレートを含んでいることを特徴とする感光性着色組成物である。

20

【0019】

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい状態においては、前記構成単位(c)の前駆体(c')が、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含んでいることを特徴とする感光性着色組成物である。

【0020】

また、本発明による感光性着色組成物の好ましい状態においては、前記構成単位(c)の前駆体(c')が、ベンジル(メタ)アクリレート及び/又はジシクロペンタニル(メタ)アクリレート及び/又はジシクロペンタニル(メタ)アクリレート及び/又はシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレートを含んでいることを特徴とする感光性着色組成物である。

30

【0021】

さらに、本発明による感光性着色組成物から形成されるフィルタセグメント及び/又はブラックマトリックスを具備することを特徴とするカラーフィルタに関する。

【発明の効果】

【0022】

本発明のリワーク性の良い感光性着色組成物を用いることにより、カラーフィルタ製造におけるガラス基板のムダを省き、低価格なカラーフィルタを得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0023】

<樹脂>

まず、本発明の感光性着色組成物に含まれる樹脂について説明する。

【0024】

なお、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」、及び「(メタ)アクリロイルオキシ」と表記した場合には、それぞれ、「アクリル酸及び/又はメタクリル酸」、「アクリレート及び/又はメタクリレート」、及び「アクリロイルオキシ及び/又はメタアクリロイルオキシ」を示すものとする。

本発明の感光性着色組成物に含まれる樹脂は、下記一般式(1)で表される構成単位(a)、カルボキシル基を有する構成単位(b)、及び他の水酸基を有さない構成単位(c)で

50

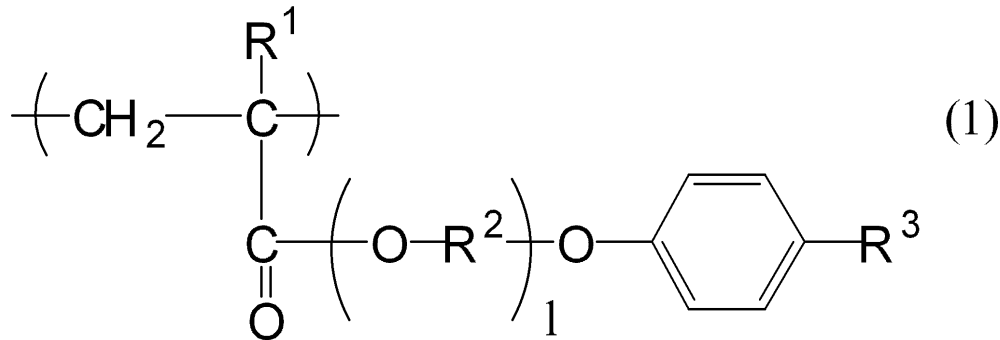
構成されるビニル系重合体である。構成単位 (a) は、溶媒親和性部位として機能し、構成単位 (b) は、顔料吸着性部位及びアルカリ可溶性部位として機能する。

【 0 0 2 5 】

一般式 (1) :

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】



10

(一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子又はベンゼン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 1 は、1 ~ 15 の整数である。)

本発明においては、以下の特性を満足する樹脂を用いる。

20

(1) 分散性

着色組成物中の顔料の凝集を防ぎ、微細に分散した状態を長期間維持可能であること。

(2) 現像性

現像時において未露光部のみを (アルカリ性) 現像液で除去可能であること。

(3) リワーク性

ポストバーク後の着色塗膜を (強アルカリ性) リワーク液で除去可能であり、着色塗膜の剥離片が粗大にならないこと。

【 0 0 2 7 】

このような特性を全て満足させるためには、構成単位 (a)、構成単位 (b)、及び構成単位 (c) をバランスよく共存させ、分散安定性を維持した上で、現像時には、未露光部のみ (アルカリ性) 現像液が浸透し、未露光部のみを膨潤させ、未露光部のカルボキシル基と反応して、一部可溶化して除去させ、リワーク時には、露光部に (高アルカリ性) リワーク液が浸透し、露光部を膨潤させ、カルボキシル基と反応して、一部可溶化して除去できるように、樹脂設計を行うことが重要である。

30

また、除去された塗膜が、できるだけ細かく現像液及びリワーク液に流出されるよう構成単位 (a)、構成単位 (b)、及び構成単位 (c) のバランスを考慮して設計することも、生産効率上、重要である。

【 0 0 2 8 】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂は、下記一般式 (1) で表される構成単位 (a) の前駆体 (a') と、カルボキシル基を有する構成単位 (b) の前駆体 (b') と、及び他の水酸基を有さない構成単位 (c) の前駆体 (c') を共重合することで得られる。

40

【 0 0 2 9 】

下記一般式 (1) で表される構成単位 (a) について説明する。

【 0 0 3 0 】

構成単位 (a) は、側鎖ベンゼン環の電子と適度な長さの側鎖のアルキレン部分が、溶媒親和性部位として効果的に機能する。側鎖ベンゼン環は、顔料に配向するため、顔料への樹脂吸着を促し、さらに顔料の凝集を抑える働きも有する。従って、構成単位 (a) を有する樹脂で表面処理された顔料の分散体は、高い保存安定性を維持することができる。

50

【 0 0 3 1 】

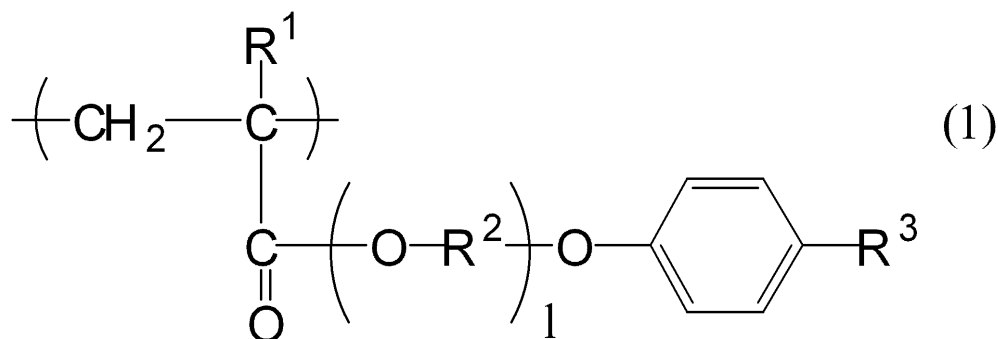
また、構成単位 (a) は、顔料分散時に、顔料表面吸着部位として機能していたカルボキシル基を有する構成部位 (b) が、現像時あるいはリワーク時にアルカリと反応してアルカリ可溶性部位になると、アルカリ可溶性部位に対する良好な疎水性部位として機能するため、除去したい部分を細かく効率的に除去することができる。

【 0 0 3 2 】

一般式 (1) :

【 0 0 3 3 】

【 化 7 】



(一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基であり、 R^3 は、水素原子又はベンゼン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 1 は、1 ~ 15 の整数である。)

【 0 0 3 4 】

一般式 (1) において、 R^3 のアルキル基の炭素数は 1 ~ 20 であるが、より好ましくは 1 ~ 10 である。アルキル基は、直鎖状アルキル基だけでなく、分岐状アルキル基及び置換基としてベンゼン環を有するアルキル基も含まれる。 R^3 のアルキル基の炭素数が 1 ~ 10 のときはアルキル基が障害となり樹脂同士の接近を抑制し、顔料への吸着 / 配向を促進するが、炭素数が 10 を超えると、アルキル基の立体障害効果が高くなり、ベンゼン環の顔料への吸着 / 配向までも妨げる傾向を示す。この傾向は、 R^3 のアルキル基の炭素鎖長が長くなるに従い顕著となり、炭素数が 20 を超えると、ベンゼン環の吸着 / 配向が極端に低下する。 R^3 で表されるベンゼン環を有するアルキル基としては、ベンジル基、2 - フェニル (イソ) プロピル基等を挙げることができる。側鎖ベンゼン環が一つ増えることによって、溶媒親和性及び顔料配向性がより改善され、分散性だけでなく、現像性及びリワーク性も向上する。

【 0 0 3 5 】

構成単位 (a) の前駆体 (a') としては、フェノールのエチレンオキシド (EO) 変性 (メタ) アクリレート、パラクミルフェノールの EO 又はプロピレンオキシド (PO) 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの EO 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの PO 変性 (メタ) アクリレート等が挙げられる。前駆体 (a') は、前記例示に限定されることなく、また、単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。前駆体 (a') の内、パラクミルフェノールの EO 又は PO 変性 (メタ) アクリレートが、上記ベンゼン環の電子の効果ばかりでなく、その立体的な効果も加わり、顔料に対しより良好な吸着 / 配向面を形成することができるので、最も好ましい。

【 0 0 3 6 】

次に、構成単位 (b) について説明する。

【 0 0 3 7 】

カルボキシル基を有する構成単位 (b) は、分散時には、顔料吸着基として、現像時には、未露光部分のアルカリ可溶性基として、リワーク時には、露光部分の強アルカリ可溶性基として機能する。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

カルボキシル基を有する構成単位 (b) の前駆体 (b') としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等のカルボキシル基を含有しかつエチレン性不飽和二重結合を有する化合物等が挙げられる。

【0039】

カルボキシル基を有する構成単位 (b) として、特に好ましいのは、一般式 (2) で表される構成単位 (b1)、及び/又は下記一般式 (5) で表される構成単位 (d) に不飽和1塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させて得られる構成単位 (b2) である。構成単位 (b1) は、その前駆体 (b1') を他の前駆体と共重合することによって得られ、構成単位 (d) は、その前駆体 (d') を他の前駆体と共重合することによって得られる。

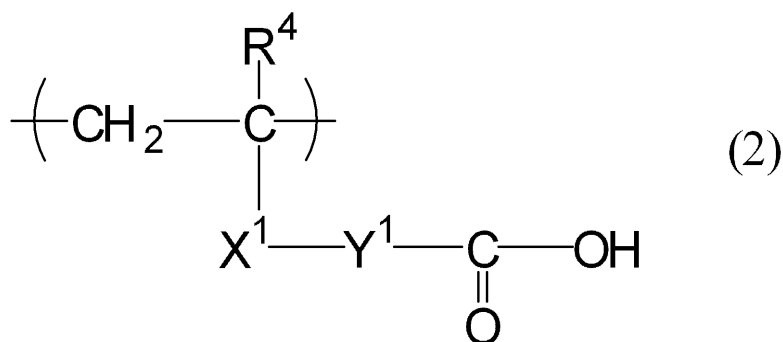
10

【0040】

一般式 (2) :

【0041】

【化8】

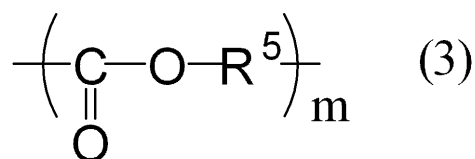


20

(一般式 (2) 中、 R^4 は、水素原子又はメチル基であり、 X^1 は、一般式 (3) :

【0042】

【化9】



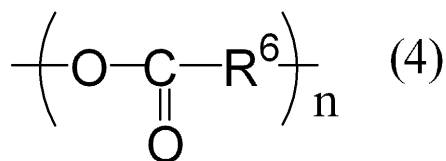
30

[一般式 (3) 中、 R^5 は、炭素数 2 ~ 12 のアルキレン基であり、m は、1 又は 2 の整数である。]

で表される基であり、 Y^1 は、一般式 (4) :

【0043】

【化10】



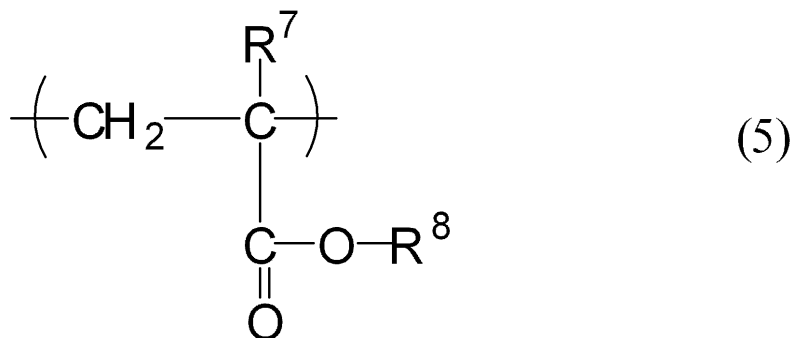
40

[一般式 (4) 中、 R^6 は、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 8 のシクロアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 14 のアリーレン基であり、n は、0 又は 1 の整数である。]

一般式 (5) :

【0044】

【化 1 1】



(一般式(5)中、 R^7 は、水素原子又はメチル基であり、 R^8 は、グリシジル基、メチルグリシジル基、3,2-グリシドキシエチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、3,4-エポキシブチル基、又は4,5-エポキシペンチル基である。)

【0045】

一般式(3)中、 R^5 の具体例として、炭素数2~12のアルキレン基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{CH}[(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]-(\text{CH}_2)_{10}-$ 等が挙げられる。

【0046】

一般式(4)中、 R^6 の具体例として、炭素数2~20のアルキレン基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3]-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]-$ 、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}[(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]-$ 等が挙げられ、

炭素数6~8のシクロアルキレン基としては、例えば、下記一般式(6)~(9)に示すシクロアルキレン基が挙げられ、

炭素数6~14のアリーレン基としては、例えば、下記一般式(10)~(13)に示すアリーレン基が挙げられる。

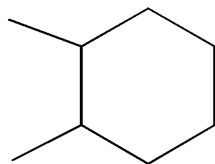
【0047】

一般式(4)中、 R^6 は、前記アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基に置換基を有するものも挙げることができる。

一般式(6)：

【0048】

【化 1 2】



一般式(7)：

【0049】

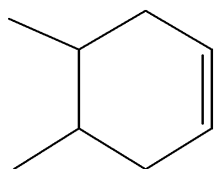
10

20

30

40

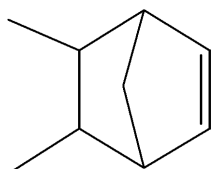
【化 1 3】



一般式 (8) :

【 0 0 5 0 】

【化 1 4】

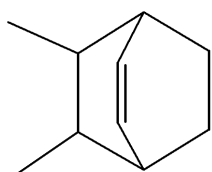


10

一般式 (9) :

【 0 0 5 1 】

【化 1 5】

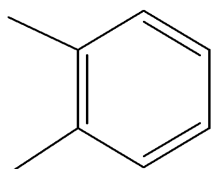


20

一般式 (1 0) :

【 0 0 5 2 】

【化 1 6】

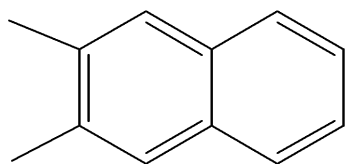


30

一般式 (1 1) :

【 0 0 5 3 】

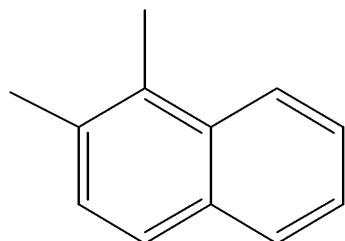
【化 1 7】



一般式 (1 2) :

【 0 0 5 4 】

【化 1 8】



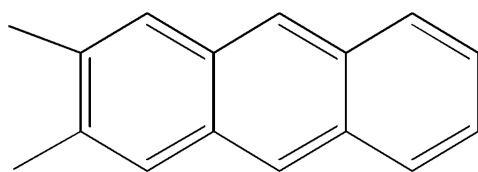
40

一般式 (1 3) :

50

【 0 0 5 5 】

【 化 1 9 】



【 0 0 5 6 】

一般式 (4) 中、 R^6 は、前記アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアリーレン基に置換基を有するものも挙げることができる。

10

【 0 0 5 7 】

現像性とリワーク性のバランスの観点から、カルボキシル基を有する構成単位 (b 1) の前駆体 (b 1 ') として、好ましいのは、アクリル酸ダイマー [R^5 : - CH_2 - CH_2 -]、-カルボキシエチル (メタ) アクリレート [R^5 : - CH_2 - CH_2 -]、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルコハク酸 [R^5 : - CH_2 - CH_2 -、 R^6 : - CH_2 - CH_2 -]、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸 [R^5 : - CH_2 - CH_2 -、 R^6 : フェニレン基]、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸 [R^5 : - CH_2 - CH_2 -、 R^6 : シクロヘキシレン基]、2 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルコハク酸 [R^5 : - CH_2 - CH (CH_3) -、 R^6 : - CH_2 - CH_2 -]、2 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルフタル酸 [R^5 : - CH_2 - CH (CH_3) -、 R^6 : フェニレン基]、2 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸 [R^5 : - CH_2 - CH (CH_3) -、 R^6 : シクロヘキシレン基]、ポリエチレンオキサイド変性コハク酸 (メタ) アクリレート [R^5 : - CH_2 - CH_2 -、 R^6 : - CH_2 - CH_2 -]、-カルボキシ-ポリカプロラクトン変性モノ (メタ) アクリレート [R^5 : - (CH_2) ₅ -]、及びポリエチレンオキサイド変性フタル酸 (メタ) アクリレート [R^5 : - CH_2 - CH_2 -、 R^6 : フェニレン基] 等が挙げられる。前駆体 (b ') は、前記例示に限定されることがなく、また、単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。

20

【 0 0 5 8 】

構成単位 (b 2) は、前駆体 (d ') に不飽和 1 塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させて得られる前駆体 (b ') を共重合しても、前駆体 (d ') を重合して構成単位 (d) を形成してから不飽和 1 塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させても得られる。

30

【 0 0 5 9 】

一般式 (5) で表される構成単位 (d) の前駆体 (d ') としては、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、2 - グリシドキシエチル (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、及び 3 , 4 エポキシシクロヘキシル (メタ) アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和 1 塩基酸との反応性の観点で、グリシジル (メタ) アクリレートが好ましい。

【 0 0 6 0 】

40

また、一般式 (5) で表される構成単位 (d) に付加させる不飽和 1 塩基酸としては、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、o -、m -、p - ビニル安息香酸、(メタ) アクリル酸の 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。

【 0 0 6 1 】

さらに、その付加反応物の水酸基に反応させる多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2 種類以上を併用してもかまわない。

【 0 0 6 2 】

構成単位 (b ') 中のカルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸

50

無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解することなどもできる。

【0063】

構成単位 (b1) 及び / 又は構成単位 (b2) のカルボキシル基は、例えば (メタ) アクリル酸等の前駆体から重合した構成単位のカルボキシル基に比べて、主鎖から離れ、立体障害が小さい。そのため、露光により架橋密度が高くなった塗膜へのリワーク液 (強アルカリ水溶液) の浸透が早く、相溶性も良いため、膨潤、反応、及び溶解がスムーズに進行する。

【0064】

水酸基を有さない構成単位 (c) の前駆体 (c') としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、(イソ) プロピル (メタ) アクリレート、(イソ) ブチル (メタ) アクリレート、(イソ) ペンチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (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。前駆体 (c') は、前記例示に限定されることなく、また、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0065】

構成単位 (c) に、「水酸基を有さない」と、限定している理由は、樹脂中に水酸基を有していると、塗膜の加熱処理によって、前記構成単位 (b) のカルボキシル基と脱水縮合反応が起こり、その結果、エステル結合の架橋密度が高くなり、リワーク性が悪くなるためである。

【0066】

構成単位 (c) は、構成単位 (a) 及び構成単位 (b) だけでは達成できない着色塗膜としての物性を得るために、必要な構成単位である。造膜性の観点から、その前駆体 (c') は、アルキル (メタ) アクリレートが好ましく、顔料分散性、安定性、及び塗膜耐性の観点から、ベンジル (メタ) アクリレート及び / 又はジシクロペンタニル (メタ) アクリレート及び / 又はジシクロペンテニル (メタ) アクリレート及び / 又はジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレートがさらに好ましい。

【0067】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体 (a')、前駆体 (b')、及び前駆体 (c') を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体 (a') の重合割合は、1 ~ 50 重量%であることが好ましく、1 ~ 35 重量%であることがより好ましい。前駆体 (a') の重合割合が1重量%より少ないと顔料の分散効果が低下し十分な分散効果を得ることができない。また、50重量%より多いと疎水性が大きくなり、感光性着色組成物中の他の構成成分との相溶性が著しく低下し、感光性着色組成物の現像性の低下や残渣の発生、さらにモノマーや光重合開始剤の析出が起こることもある。前駆体 (a') 1 ~ 35 重量%を共重合して得られた樹脂の構成単位 (a) を有する樹脂は、その構成単位 (a) の割合が構成単位 (b) 及び構成単位 (c) とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

【0068】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体 (a')、前駆体 (b')、及び前駆体 (c') を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体 (b') の重合割合は、5 ~ 91 重量%であることが好ましく、10 ~ 90 重量%であることがより好ましい。前駆体 (b') の割合が5重量%より少ないと、現像液やリワーク液との十分な反応性を得ることができない。また、91重量%より多いと感光性組成物中のカルボキシル基の量が多くなり、水素結合による構造粘性が生じ、分散安定性が低下することもある。前駆体 (b') 10 ~ 90 重量%を共重合して得られた構成単位 (b) を有する樹脂は、その構成単位 (b) の割合が構成単位 (a) 及び構成単位 (c) とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

【0069】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体（a'）、前駆体（b'）、及び前駆体（c'）を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体（c'）の重合割合は、1～80重量%であることが好ましく、1～75重量%であることがより好ましい。前駆体（c'）の割合が1重量%より少ないと、十分な膜物性が得られない。また、80重量%より多いと、構成単位（a）及び構成単位（b）が少なくなり、十分な分散性、現像性、及びリワーク性が得られない。構成単位（c）1～75重量%を共重合して得られた構成単位（c）を有する樹脂は、その構成単位（a）の割合が構成単位（a）及び構成単位（b）とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

【0070】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体（a'）、前駆体（d'）、及び前駆体（c'）を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体（a'）の重合割合は、1～50重量%であることが好ましく、1～35重量%であることがより好ましい。前駆体（a'）の重合割合が1重量%より少ないと顔料の分散効果が低下し十分な分散効果を得ることができない。また、50重量%より多いと疎水性が大きくなり、感光性着色組成物中の他の構成成分との相溶性が著しく低下し、感光性着色組成物の現像性の低下や残渣の発生、さらにモノマーや光重合開始剤の析出が起こることもある。前駆体（a'）1～35重量%を共重合して得られた樹脂の構成単位（a）を有する樹脂に、不飽和1塩基酸及び多塩基酸無水物を付加させて得られた樹脂は、その構成単位（a）の割合が構成単位（b2）及び構成単位（c）とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

【0071】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体（a'）、前駆体（d'）、及び前駆体（c'）を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体（d'）の重合割合は、2～80重量%であることが好ましく、4～75重量%であることがより好ましい。前駆体（d'）の割合が2重量%より少ないと、前記共重合体に不飽和1塩基酸を付加させ、生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加させた本発明の樹脂においてリワークの十分な効果を得ることができない。また、80重量%より多いと感光性組成物中のカルボキシル基の量が多くなり、水素結合による構造粘性が生じ、分散安定性が低下することもある。前駆体（d'）4～75重量%を共重合して得られた構成単位（d）を有する樹脂に、不飽和1塩基酸及び多塩基酸無水物を付加させて得られた構成単位（b2）を有する樹脂は、その構成単位（b2）の割合が構成単位（a）及び構成単位（c）とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

【0072】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂を得るために、前駆体（a'）、前駆体（d'）、及び前駆体（c'）を共重合する場合、全前駆体に対して、前記前駆体（c'）の重合割合は、1～80重量%であることが好ましく、1～75重量%であることがより好ましい。前駆体（c'）の割合が1重量%より少ないと、十分な膜物性が得られない。また、80重量%より多いと、構成単位（a）及び構成単位（b2）が少なくなり、十分な分散性、現像性、及びリワーク性が得られない。前駆体（c'）1～75重量%を共重合して得られた樹脂の構成単位（c）を有する樹脂に、不飽和1塩基酸及び多塩基酸無水物を付加させて得られた樹脂は、その構成単位（c）の割合が構成単位（a）及び構成単位（b2）とのバランスがよく、優れた現像性及びリワーク性が発揮される。

顔料分散性、安定性、及び塗膜耐性の観点から、構成単位（c）の前駆体（c'）として、好ましいベンジル（メタ）アクリレート及び／又はジシクロペンタニル（メタ）アクリレート及び／又はジシクロペンタニル（メタ）アクリレート及び／又はシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレートの重量割合は、全前駆体中（構成単位（d）から形成する場合の不飽和1塩基酸及び多塩基酸無水物含む）、1～80重量%が好ましい。1重量%より少ないと塗膜物性が十分でなく、80重量%より多いと、構成単位（a）及び構成単位（b）が少ないために、顔料分散性、現像性、及びリワーク性が悪い。

【 0 0 7 3 】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂は、前駆体（a'）と、前駆体（b'）と、及び前駆体（c'）とを、ラジカル重合開始剤の存在下、不活性ガス気流下、50～150で2～10時間かけてラジカル重合させる、若しくは前駆体（a'）と、前駆体（d'）と、前駆体（c'）とをラジカル重合開始剤の存在下、不活性ガス気流下、50～150で2～10時間かけてラジカル重合させ、その後空気置換しハイドロキノンを加えて不飽和1塩基酸を50～150で2～10時間かけて反応させ、トリエチルアミンを加えて多塩基酸無水物を50～150で2～10時間かけて反応させることにより得ることができる。この重合反応は、必要に応じて、溶剤の存在下で行うことができる。

【 0 0 7 4 】

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられるが、これらに限定されることなく、また、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。ラジカル重合開始剤は、樹脂の全前駆体（前駆体（a）と前駆体（b）と前駆体（c）の合計）100重量部に対して、好ましくは1～20重量部の割合で使用される。

【 0 0 7 5 】

上記ラジカル重合反応時に使用し得る溶剤としては、水及び/又は水混和性有機溶剤、又はエチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；キシレン、エチルベンゼン等を用いることができる。水混和性有機溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤や、エチレングリコール又はジエチレングリコールのモノ又はジアルキルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されることなく、また、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【 0 0 7 6 】

本発明の感光性着色組成に含まれる樹脂の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは5,000～100,000であり、分散性、現像性、リワーク性、及び耐性の観点から、さらに好ましくは7,000～50,000である。重量平均分子量が5,000より小さいと、顔料分散性及び塗膜耐性が悪くなり、100,000より大きいと、現像性及びリワーク性が悪くなるだけでなく、感光性着色組成物の粘度が高すぎて、ハンドリングや塗工性が悪くなる。

【 0 0 7 7 】

本発明の感光性着色組成物に用いられる樹脂は、殆ど全ての顔料に優れた分散効果を発揮するため、この樹脂により顔料を分散してなる本発明の感光性着色組成物を用いてカラーフィルタのフィルタセグメントを形成した場合、顔料凝集物の少ないフィルタセグメントを得ることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明の感光性着色組成物に用いられる樹脂は、顔料100重量部に対して、30～800重量部の割合で用いることができる。30重量部より少ないと、十分な分散安定性が得られず、800重量部より多いと、カラーフィルタに要求される顔料濃度と膜厚を両立することができない。

【 0 0 7 9 】

< 色素 >

本発明の着色層に係る感光性着色組成物に使用される色素としては、有機又は無機の顔料を、単独で又は2種類以上混合して用いることができる。顔料は、発色性が高く、且つ耐熱性の高い顔料、特に耐熱分解性の高い顔料が好ましく、通常は有機顔料が用いられる。

【 0 0 8 0 】

以下に、本発明の感光性着色組成物に使用可能な有機顔料の具体例を、カラーインデックス（C.I.）番号で示す。

【0081】

赤色フィルタセグメントを形成するための赤色着色組成物には、赤色顔料として、例えばC.I. Pigment Red 7、9、14、41、48：1、48：2、48：3、48：4、81：1、81：2、81：3、97、122、123、146、149、168、177、178、180、184、185、187、192、200、202、208、210、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、242、246、254、255、264、及び272等を用いることができる。赤色着色組成物には、黄色顔料、オレンジ顔料を併用することができる。

10

【0082】

赤色着色組成物に添加する黄色顔料としては、例えばC.I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、及び199等を用いることができる。なかでも、C.I. Pigment Yellow 138、139、150、及び185が好ましい。

20

【0083】

赤色着色組成物に添加するオレンジ色顔料としては、例えばC.I. Pigment orange 36、43、51、55、59、61、及び71等を用いることができる。

【0084】

緑色フィルタセグメントを形成するための緑色着色組成物には、緑色顔料として、例えばC.I. Pigment Green 7、10、36、37、及び58等を用いることができる。緑色着色組成物には黄色顔料を併用することができる。

30

【0085】

緑色着色組成物に添加する黄色顔料としては、例えばC.I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、及び199等を用いることができる。なかでも、C.I. Pigment Yellow 138、139、150、及び185が好ましい。

40

【0086】

青色フィルタセグメントを形成するための青色着色組成物には、青色顔料として、例えばC.I. Pigment Blue 15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60、及び64等を用いることができる。青色着色組成物には、C.I. Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、及び50等の紫色顔料を併用することができる。

【0087】

50

イエロー色フィルタセグメントを形成するためのイエロー色着色組成物には、例えばC.I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、及び199等の黄色顔料を用いることができる。

10

【0088】

オレンジ色フィルタセグメントを形成するためのオレンジ色着色組成物には、例えばC.I. Pigment orange 36、43、51、55、59、61、及び71等のオレンジ色顔料を用いることができる。

【0089】

シアン色フィルタセグメントを形成するためのシアン色着色組成物には、例えばC.I. Pigment Blue 15：1、15：2、15：4、15：3、15：6、16、及び81等の青色顔料を用いることができる。

【0090】

20

マゼンタ色フィルタセグメントを形成するためのマゼンタ色着色組成物には、例えばC.I. Pigment Violet 1、及び19等の紫色顔料、並びに、C.I. Pigment Red 144、146、177、169、及び81等の赤色顔料を用いることができる。マゼンタ色着色組成物には、イエロー色フィルタセグメントを形成するためのイエロー色着色組成物と同様の黄色顔料を併用することができる。

【0091】

また、彩度と明度のバランスを取りつつ良好な塗布性、感度、及び現像性等を確保するために、上記有機顔料と組み合わせて、無機顔料を用いることも可能である。無機顔料としては、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄（III））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑等の金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉等を挙げることができる。さらに、調色のため、耐熱性を低下させない範囲内で染料を含有させることができる。また、本発明の感光性着色組成物は、感光性着色組成物に、色素を三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、アトライター、ペイントコンディショナー等の各種分散手段を用いて、微細に分散して製造することができる。

30

【0092】

次に、遮光層用の黒色顔料としては、三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLR、キャンカーブ社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908、旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51

40

50

、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサーマル、デグサ社製のカーボンブラックColor Black Fw200、Color Black Fw2、Color Black Fw2V、Color Black Fw1、Color Black Fw18、Color Black S170、Color Black S160、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 250、Special Black 350、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0093】

本発明の感光性着色組成物には、顔料を分散させるための分散剤を含有することができる。分散剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大いいため分散剤を用いて顔料を感光性着色組成物中に分散してなる組成物は、透明性に優れたカラーフィルタを得ることが出来る。分散剤としては、樹脂型顔料分散剤、色素誘導体、界面活性剤等が使用される。分散剤の添加量は特に限定されるものではないが、色素100重量部に対して、分散性と色特性の観点から、好ましくは0.1～40重量部、より好ましくは0.1～30重量部の量で用いることができる。

【0094】

樹脂型顔料分散剤は、顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、樹脂と相溶性のある部位とを有し、顔料に吸着して顔料の感光性着色組成物への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型顔料分散剤としては、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等が用いられる。また、（メタ）アクリル酸-スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加物等も用いられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0095】

市販の樹脂型顔料分散剤としては、ビッケミー社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、又はAnti-Terra-U、203、204、又はBYK-P104、P104S、220S、又はLactimon、Lactimon-WS又はBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13240、13650、13940、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32600、34750、36600、38500、41000、41090、53095等、エフカケミカルズ社製のEFKA-46、47、48、452、LP4008、4009、LP4010、LP4050、LP4055、400、401、402、403、450、451、453、4540、4550、LP4560、120、150、1501、1502、1503等が挙げられる。

【0096】

色素誘導体は、有機色素に置換基を導入した化合物である。有機色素には、一般に色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体としては、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9

10

20

30

40

50

469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独で、又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0097】

<光重合開始剤>

本発明の感光性着色組成物には光重合開始剤が含まれる。

【0098】

光重合開始剤としては、

4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び2-ベン

10

ンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン系光重合開始剤；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソ

プロピルエーテル、及びベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系光重合開始剤；

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、及び4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系光重合開始剤；

チオキサンソン、2-クロルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、及び2,4-ジイソプロピルチオキサンソン等のチオキサンソン系光

20

重合開始剤；
2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピベニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、及び2,4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系光重合開始剤；

ボレート系光重合開始剤；

30

カルバゾール系光重合開始剤；並びに、

イミダゾール系光重合開始剤等が用いられる。

【0099】

光重合開始剤は、感光性着色組成物中の色素100重量部に対して、5~200重量部、好ましくは10~150重量部の量で用いることができる。

【0100】

上記光重合開始剤は、単独で又は2種以上混合して用いることができるが、増感剤として、
-アシロキシムエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルア

40

ンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、及び4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。増感剤は、感光性着色組成物中の光重合開始剤100重量部に対して、0.1~60重量部の量で用いることができる。

【0101】

<重合性モノマー>

本発明の感光性着色組成物には重合性モノマーが添加される。

【0102】

重合性モノマーとしては、

(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、及びトリシクロデカニル(メタ)アクリレ

50

ート等の単官能モノマー；

1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、その他のポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート、各種ポリエステルジオールのジ(メタ)アクリレート、各種ポリウレタンジオールのジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、及び各種二官能エポキシ化合物のジ(メタ)アクリレート等の二官能モノマー；並びに、

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、各種イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、各種多官能エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマーを挙げることができるが、これらに限定されることなく、また、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0103】

重合性モノマーは、色素100重量部に対して、20～200重量部の割合で用いることができる。

【0104】

< 溶剤 >

本発明の感光性着色組成物に含まれる有機溶剤としては、1,2,3 - トリクロロプロパン、1,3 - ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4 - ジオキサン、2 - ヘプタノン、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5 - トリメチルシクロヘキサノン、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 1,3 - ブタンジオール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3 - メトキシブチルアセテート、4 - ヘプタノン、m - キシレン、m - ジエチルベンゼン、m - ジクロロベンゼン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、n - ブチルアルコール、n - ブチルベンゼン、n - プロピルアセテート、N - メチルピロリドン、o - キシレン、o - クロロトルエン、o - ジエチルベンゼン、o - ジクロロベンゼン、p - クロロトルエン、p - ジエチルベンゼン、sec - ブチルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、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エチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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ヘキシルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ

10

20

30

40

50

ールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテル、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プロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、及び二塩基酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されることなく、単独で又は2種以上混合して用いられる。有機溶剤は、感光性着色組成物中の色素100重量部に対して、800～4000重量部、好ましくは1000～2500重量部の量で用いることができる。

10

【0105】

本発明の感光性着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。

【0106】

貯蔵安定剤としては、例えば、

ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ジエチルヒドロキシアミン塩酸塩等の4級アンモニウムクロライド；

乳酸、及びシュウ酸等の有機酸；

前記有機酸のメチルエステル；

t-ブチルピロカテコール、及びピロカテコール等のカテコール；

テトラエチルホスフィン、及びテトラフェニルフォスフィン等の有機ホスフィン；並びに、

亜リン酸塩等が挙げられる。

20

【0107】

貯蔵安定剤は、感光性着色組成物中の色素100重量部に対して、0.1～10重量部の量で用いることができる。

【0108】

また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

【0109】

シランカップリング剤としては、

ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類；

-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類；

- (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類；

N- (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-フェニル - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；並びに、

-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等が挙げられる。

40

【0110】

シランカップリング剤は、感光性着色組成物中の色素100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の量で用いることができる。

【0111】

50

本発明の感光性着色組成物は、グラビアオフセット用印刷インキ、水無しオフセット印刷インキ、シルクスクリーン印刷用インキ、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材は、樹脂と、光重合開始剤と、重合性モノマーと、有機溶剤と、を含有する組成物中に色素を分散させたものである。

【0112】

本発明の感光性着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、 $5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子及び混入した塵の除去を行うことが好ましい。

【0113】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

【0114】

本発明のカラーフィルタは、本発明の感光性着色組成物を用いて形成されたフィルタセグメントを有するカラーフィルタである。カラーフィルタには、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメント、及び少なくとも1つの青色フィルタセグメントを具備する加法混色型、又は少なくとも1つのマゼンタ色フィルタセグメント、少なくとも1つのシアン色フィルタセグメント、及び少なくとも1つのイエロー色フィルタセグメントを具備する減法混色型のものがある。

【0115】

本発明のカラーフィルタは、フォトリソグラフィー法により、本発明の感光性着色組成物を用いて透明基板上に各色のフィルタセグメントを形成することにより製造することができる。

【0116】

透明基板としては、ガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂板が用いられる。

【0117】

フォトリソグラフィー法による各色フィルタセグメントの形成は、下記の方法で行う。すなわち、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した感光性着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が $0.2\sim 5\mu\text{m}$ となるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。その後、溶剤又はアルカリ現像液に浸漬するか、若しくはスプレー等により現像液を噴霧して未硬化部を除去し所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してカラーフィルタを製造することができる。さらに、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィー法によれば、印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できる。

【0118】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

【0119】

なお、紫外線露光による感光性を上げるために、上記着色レジスト材を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ可溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0120】

本発明のカラーフィルタは、フォトリソグラフィー法の他に、電着法、転写法等により製造することができる。なお、電着法は、透明基板上に形成した透明導電膜を利用して、

10

20

30

40

50

コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめカラーフィルタ層を形成しておき、このカラーフィルタ層を所望の透明基板に転写させる方法である。

【実施例】

【0121】

以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における「部」及び「%」とは「重量部」及び「重量%」をそれぞれ意味する。

まず、実施例及び比較例で用いたアクリル樹脂溶液の調製について説明する。樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0122】

（樹脂溶液 1 の調製）

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0123】

バラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート

（東亜合成社製「アロニックス M110」）

10.0 部

20

2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸

（新中村化学社製「NKエステルCB-1」）

50.0 部

ベンジルメタクリレート

40.0 部

アゾビスイソブチロニトリル

3.5 部

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けてアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約 15,000 であった。

【0124】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30% になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0125】

（樹脂溶液 2 の調製）

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0126】

バラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート

20.0 部

グリシジルメタクリレート

24.5 部

40

ベンジルメタクリレート

16.8 部

アゾビスイソブチロニトリル

2.1 部

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸 12.4 部（グリシジル基の 100 mol%）にトリスジメチルアミノフェノール 0.3 部及びヒドロキノン 0.1 部を上記容器内に投入し、120 で 6 時間反応を続け固形分酸価 0.5 mg KOH/g となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。さらに、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸 26.3 部（生成した水酸基の 100 mol%）、トリエチルアミン 0.3 部を加え 120 で 3.5 時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分

50

子量は、約 15,000 であった。

【0127】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30 % になるように、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0128】

(樹脂溶液 3 の調製)

樹脂溶液 2 の調製においてベンジルメタクリレートをジシクロペンタニルメタクリレート(日立化成社製「ファンクリル F A - 513 M」)とした以外は、樹脂溶液 2 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

10

【0129】

(樹脂溶液 4 の調製)

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0130】

パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート	6.0 部	
グリシジルメタクリレート	34.1 部	
ベンジルメタクリレート	6.0 部	20
アゾビスイソブチロニトリル	1.5 部	

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸 17.3 部(グリシジル基の 100 mol %)にトリスジメチルアミノフェノール 0.5 部及びハイドロキノン 0.1 部を上記容器内に投入し、120 で 6 時間反応を続け固形分酸価 0.5 mg KOH / g となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。さらに、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸 36.5 部(生成した水酸基の 100 mol %)、トリエチルアミン 0.5 部を加え 120 で 3.5 時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約 15000 であった。

30

【0131】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180 、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30 % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0132】

(樹脂溶液 5 の調製)

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0133】

パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート	3.0 部	
グリシジルメタクリレート	36.9 部	
ベンジルメタクリレート	2.0 部	
アゾビスイソブチロニトリル	1.5 部	

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸 18.7 部(グリシジル基の 100 mol %)にトリスジメチルアミノフェノール 0.5 部及びハイドロキノン 0.1 部を上記容器内に投入し、120 で 6 時間反応を続け固形分酸価 0.5 mg KOH / g となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。さらに、引き続きテトラヒドロ無水フ

40

50

タル酸 39.4 部 (生成した水酸基の 100 mol %)、トリエチルアミン 0.5 部を加え 120 で 3.5 時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約 15000 であった。

【0134】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30 % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0135】

(樹脂溶液 6 の調製)

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0136】

パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート	50.0 部
グリシジルメタクリレート	0.8 部
ベンジルメタクリレート	48.0 部
アゾビスイソブチロニトリル	3.5 部

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸 0.4 部 (グリシジル基の 100 mol %) にトリスジメチルアミノフェノール 0.1 部及びハイドロキノン 0.1 部を上記容器内に投入し、120 で 6 時間反応を続け固形分酸価 0.5 mg KOH / g となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。さらに、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸 0.8 部 (生成した水酸基の 100 mol %)、トリエチルアミン 0.1 部を加え 120 で 3.5 時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約 15000 であった。

【0137】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30 % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0138】

(樹脂溶液 7 の調製)

反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート 370 部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら 80 に加熱して、同温度で下記モノマー及び熱重合開始剤の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

【0139】

パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート	20.0 部
メタクリル酸	15.0 部
ベンジルメタクリレート	65.0 部
アゾビスイソブチロニトリル	3.5 部

滴下後さらに 100 で 3 時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部をシクロヘキサノン 50 部で溶解させたものを添加し、さらに 100 で 1 時間反応を続けてアクリル樹脂の溶液を得た。アクリル樹脂の重量平均分子量は、約 15,000 であった。

【0140】

室温まで冷却した後、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 30 % になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液を調製した。

【0141】

(樹脂溶液 8 の調製)

10

20

30

40

50

樹脂溶液 7 の調製においてベンジルメタクリレートをジシクロペンタニルメタクリレートとした以外は、樹脂溶液 7 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

【0142】

(樹脂溶液 9 の調製)

樹脂溶液 2 の調製においてベンジルメタクリレートをメチルメタクリレートとした以外は、樹脂溶液 2 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

【0143】

(樹脂溶液 10 の調製)

樹脂溶液 2 の調製においてパラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート
をフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(大阪有機化学社製「ビスコート#192」)
とした以外は、樹脂溶液 2 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂
溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

【0144】

(樹脂溶液 11 の調製)

樹脂溶液 7 の調製においてパラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート
とベンジルメタクリレート
をメチルメタクリレートとした以外は、樹脂溶液 7 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

【0145】

(樹脂溶液 12 の調製)

樹脂溶液 7 の調製においてパラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート
をフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、ベンジルメタクリレート
を 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートとした以外は、樹脂溶液 7 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であった。

【0146】

(樹脂溶液 13 の調製)

樹脂溶液 7 の調製においてパラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート
をフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート、メタクリル酸をジシクロペンタニル
メタクリレートとした以外は、樹脂溶液 7 と同様の方法で合成を行い、固形分 30 % のア
クリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子量は、15000 であ
った。

【0147】

(樹脂溶液 14 の調製)

樹脂溶液 2 の調製においてパラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート
をジシクロペンタニルメタクリレートとした以外は、樹脂溶液 2 と同様の方法で合成を行
い、固形分 30 % のアクリル樹脂溶液を調製した。このアクリル樹脂溶液の重量平均分子
量は、15000 であった。

【0148】

[感光性着色組成物の調製]

実施例 1 ~ 3 0 及び比較例 1 ~ 1 2 に用いた感光性着色組成物中における、顔料の C.I.
ナンバーと各成分の種類、及び含有率を重量%で示したものを表 1 に示す。

【0149】

まず、顔料、分散剤(日本ルーブリゾール社製「ソルスパース20000」)、樹脂溶
液、溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)を遊星型ボールミルに
てジルコニアビーズを使用して混合・顔料分散を行い、顔料分散体(R - 1 ~ R - 1 0、
G - 1 ~ G - 1 0、及び B - 1 ~ B - 1 0)を調製した。

【0150】

ついで、表2に示したように顔料分散体（R-1～R-10、G-1～G-10、及びB-1～B-10）に、樹脂溶液（1～13）、重合性モノマー（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）、光重合開始剤（2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル]-1-〔4-（4-ホルホルニル）フェニル]-1-ブタノン）、増感剤（2,4-ジエチルチオキサントン）、及び溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を攪拌混合した後、1 μmのフィルタで濾過し、感光性着色組成物（R01～R10、G01～G10、B01～B10、CR01～CR04、CG01～CG04、及びCB01～CB04）を調製した。

【0151】

10

【表1】

	顔料分散体	着色樹脂組成物を基準とした顔料分散体の分散組成(重量%)									
		顔料1		顔料2		顔料3		分散剤	樹脂溶液	溶剤	
実施例1	R-1	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液1	6.80	24.40
実施例2	R-2	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液2	6.80	24.40
実施例3	R-3	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液3	6.80	24.40
実施例4	R-4	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液4	6.80	24.40
実施例5	R-5	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液5	6.80	24.40
実施例6	R-6	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液6	6.80	24.40
実施例7	R-7	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液7	6.80	24.40
実施例8	R-8	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液8	6.80	24.40
実施例9	R-9	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液9	6.80	24.40
実施例10	R-10	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液10	6.80	24.40
実施例11	G-1	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液1	7.69	27.56
実施例12	G-2	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液2	7.69	27.56
実施例13	G-3	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液3	7.69	27.56
実施例14	G-4	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液4	7.69	27.56
実施例15	G-5	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液5	7.69	27.56
実施例16	G-6	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液6	7.69	27.56
実施例17	G-7	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液7	7.69	27.56
実施例18	G-8	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液8	7.69	27.56
実施例19	G-9	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液9	7.69	27.56
実施例20	G-10	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液10	7.69	27.56
実施例21	B-1	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液1	3.13	11.22
実施例22	B-2	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液2	3.13	11.22
実施例23	B-3	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液3	3.13	11.22
実施例24	B-4	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液4	3.13	11.22
実施例25	B-5	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液5	3.13	11.22
実施例26	B-6	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液6	3.13	11.22
実施例27	B-7	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液7	3.13	11.22
実施例28	B-8	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液8	3.13	11.22
実施例29	B-9	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液9	3.13	11.22
実施例30	B-10	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液10	3.13	11.22
比較例1	CR-1	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液11	6.80	24.40
比較例2	CR-2	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液12	6.80	24.40
比較例3	CR-3	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液11	6.80	24.40
比較例4	CR-4	P.R.254	1.66	P.R.177	2.20	P.Y.150	0.51	0.87	樹脂溶液13	6.80	24.40
比較例5	CG-1	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液11	7.69	27.56
比較例6	CG-2	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液12	7.69	27.56
比較例7	CG-3	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液11	7.69	27.56
比較例8	CG-4	P.G.36	3.94	P.Y.150	1.00			0.99	樹脂溶液13	7.69	27.56
比較例9	CB-1	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液11	3.13	11.22
比較例10	CB-2	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液12	3.13	11.22
比較例11	CB-3	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液11	3.13	11.22
比較例12	CB-4	P.B15:6	1.35	P.V.23	0.66			0.40	樹脂溶液13	3.13	11.22

20

30

【0152】

40

【表 2】

	感光性 着色組成物	感光性着色組成物の配合組成(重量%)							
		顔料分散体		樹脂溶液		重合性モノマー	光重合開始剤	増感剤	溶剤
実施例1	R01	R-1	36.45	樹脂溶液1	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例2	R02	R-2	36.45	樹脂溶液2	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例3	R03	R-3	36.45	樹脂溶液3	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例4	R04	R-4	36.45	樹脂溶液4	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例5	R05	R-5	36.45	樹脂溶液5	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例6	R06	R-6	36.45	樹脂溶液6	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例7	R07	R-7	36.45	樹脂溶液7	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例8	R08	R-8	36.44	樹脂溶液8	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例9	R09	R-9	36.44	樹脂溶液9	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例10	R10	R-10	36.44	樹脂溶液10	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
実施例11	G01	G-1	41.18	樹脂溶液1	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例12	G02	G-2	41.18	樹脂溶液2	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例13	G03	G-3	41.18	樹脂溶液3	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例14	G04	G-4	41.18	樹脂溶液4	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例15	G05	G-5	41.18	樹脂溶液5	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例16	G06	G-6	41.18	樹脂溶液6	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例17	G07	G-7	41.18	樹脂溶液7	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例18	G08	G-8	41.18	樹脂溶液8	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例19	G09	G-9	41.18	樹脂溶液9	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例20	G10	G-10	41.18	樹脂溶液10	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
実施例21	B01	B-1	16.76	樹脂溶液1	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例22	B02	B-2	16.76	樹脂溶液2	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例23	B03	B-3	16.76	樹脂溶液3	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例24	B04	B-4	16.76	樹脂溶液4	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例25	B05	B-5	16.76	樹脂溶液5	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例26	B06	B-6	16.76	樹脂溶液6	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例27	B07	B-7	16.76	樹脂溶液7	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例28	B08	B-8	16.76	樹脂溶液8	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例29	B09	B-9	16.76	樹脂溶液9	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
実施例30	B10	B-10	16.76	樹脂溶液10	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
比較例1	CR01	CR-1	36.45	樹脂溶液11	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
比較例2	CR02	CR-2	36.45	樹脂溶液12	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
比較例3	CR03	CR-3	36.45	樹脂溶液12	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
比較例4	CR04	CR-4	36.45	樹脂溶液14	4.95	3.38	1.08	0.27	53.90
比較例5	CG01	CG-1	41.18	樹脂溶液11	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
比較例6	CG02	CG-2	41.18	樹脂溶液12	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
比較例7	CG03	CG-3	41.18	樹脂溶液12	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
比較例8	CG04	CG-4	41.18	樹脂溶液14	1.80	3.38	1.08	0.27	52.30
比較例9	CB01	CB-1	16.76	樹脂溶液11	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
比較例10	CB02	CB-2	16.76	樹脂溶液12	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
比較例11	CB03	CB-3	16.76	樹脂溶液12	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40
比較例12	CB04	CB-4	16.76	樹脂溶液14	18.08	3.38	1.08	0.27	60.40

10

20

30

【0153】

[感光性着色組成物の評価]

各実施例1～30及び比較例1～12で得られた感光性着色組成物(R01～R10、G01～G10、B01～B10、CR01～CR04、CG01～CG04、及びCB01～CB04)について、下記の方法で分散安定性、現像性、リワーク性を評価した。結果を表3に示す。

【0154】

(分散安定性評価)

作成した感光性着色組成物の25における粘度をE型粘度計(TOKI SANGYO社製TUE-20L型)を用い回転数20rpmで測定した。感光性着色組成物の作成当日の粘度を初期粘度(0:mPa・s)と、40の恒温室にて7日間保存した後の粘度(7:mPa・s)をそれぞれ測定し、分散安定性を下記の基準で評価した。

【0155】

： 7 / 0 が 1.20 未満であり、粘度の上昇がほとんど起こらず分散安定性良好
 ： 7 / 0 が 1.20 以上 1.50 未満であり、わずかに粘度の上昇が見られ分散安定性が若干劣る

【0156】

(現像性評価)

10×10cmの透明ガラス基板上に感光性着色組成物をスピンコート塗布、70 2 50

40

50

0 分間のプリベークを行い乾燥膜厚約 $2.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、膜厚 (T_1) を測定した。ついで露光量 50 mJ で紫外線露光し、アルカリ現像液にて 50 秒間現像して、現像後の膜厚 (T_2) を測定し、膜厚比 (T_2 / T_1) を算出した。

【 0 1 5 7 】

評価基準は以下の通りとした。

【 0 1 5 8 】

：膜厚比 (T_2 / T_1) 0.95 以上

×：膜厚比 (T_2 / T_1) 0.95 未満

とした。

【 0 1 5 9 】

10

(リワーク性評価)

上記の現像性評価に用いた塗膜形成基板を 230 、 90 分でポストベークした。

【 0 1 6 0 】

シャーレに 65 に加熱したリワーク液 (横浜油脂工業製セミクリーンDF-7) を用意しておき、得られた塗膜形成基板を 1.5 cm 角にカットした基板を、 5 分間浸漬した。 5 分後リワーク液ごと基板をシャーレから丸底フラスコに移し、さらに剥離した塗膜を含むリワーク液を濾紙により濾過し、濾紙上に展開された剥離片の大きさを、寸法測定機能付き光学顕微鏡を用いて測定した。

【 0 1 6 1 】

測定条件はまず光学顕微鏡 500 倍で濾紙の中心、同心円状に上下左右の計 5 箇所で剥離片の最長部の長さが最大のものから順次 10 点測定し、その最長部の平均値を求めた。

20

【 0 1 6 2 】

評価基準は以下の通り。

【 0 1 6 3 】

：溶解 (光学顕微鏡で確認できる剥離片がない。)

：剥離片最長部平均が $300 \mu\text{m}$ 未満

：剥離片最長部平均が 300μ 以上 $500 \mu\text{m}$ 未満

×：剥離片最長部平均が 500μ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 未満

××：剥離片最長部平均が $1000 \mu\text{m}$ 以上

【 0 1 6 4 】

30

【表 3】

	初期粘度 (η_0 : mPa·s)	40℃、7日促進粘度 (η_7 : mPa·s)	(η_7/η_0)	分散安定性	現像性評価	リワーク性評価
実施例1	3.0	3.0	1.00	○	○	◎
実施例2	3.1	3.1	1.00	○	○	◎
実施例3	3.1	3.1	1.00	○	○	◎
実施例4	3.2	3.2	1.00	○	○	◎
実施例5	3.1	3.3	1.06	○	○	◎
実施例6	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例7	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例8	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例9	3.1	3.5	1.13	○	○	◎
実施例10	3.2	3.5	1.09	○	○	◎
実施例11	3.0	3.0	1.00	○	○	◎
実施例12	3.1	3.1	1.00	○	○	◎
実施例13	3.1	3.1	1.00	○	○	◎
実施例14	3.2	3.2	1.00	○	○	◎
実施例15	3.1	3.3	1.06	○	○	◎
実施例16	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例17	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例18	3.1	3.1	1.00	○	○	△
実施例19	3.1	3.5	1.13	○	○	◎
実施例20	3.2	3.5	1.09	○	○	◎
実施例21	2.9	2.9	1.00	○	○	◎
実施例22	3.0	3.0	1.00	○	○	◎
実施例23	3.0	3.0	1.00	○	○	◎
実施例24	3.1	3.1	1.00	○	○	◎
実施例25	3.0	3.2	1.07	○	○	◎
実施例26	3.0	3.0	1.00	○	○	△
実施例27	3.0	3.0	1.00	○	○	△
実施例28	3.0	3.0	1.00	○	○	△
実施例29	3.0	3.4	1.13	○	○	◎
実施例30	3.1	3.4	1.10	○	○	◎
比較例1	3.5	4.2	1.20	△	○	△
比較例2	3.2	3.8	1.19	○	○	××
比較例3	3.4	4.1	1.21	△	○	××
比較例4	3.2	3.9	1.22	△	○	××
比較例5	3.5	4.2	1.20	△	○	△
比較例6	3.3	3.9	1.18	○	○	××
比較例7	3.4	4.1	1.21	△	○	××
比較例8	3.2	3.9	1.22	△	○	××
比較例9	3.4	4.1	1.21	△	○	△
比較例10	3.1	3.6	1.16	○	○	××
比較例11	3.3	4.0	1.21	△	○	××
比較例12	3.1	3.8	1.23	△	○	××

【0165】

比較例1～12の感光性着色組成物は、長期保存安定性及び現像性が良好であるが、リワーク性が悪いのに対し、本発明の実施例1～30の感光性着色組成物は、長期保存安定性及び現像性を維持したまま、リワーク性にも優れていることがわかった。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 村木 修一

大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機化学工業株式会社 大阪工場内

(72)発明者 北野原 光子

大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機化学工業株式会社 大阪工場内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2009-037219(JP,A)

特開2008-070647(JP,A)

特開2007-212654(JP,A)

特開2004-287409(JP,A)

特開2005-208336(JP,A)

特開2006-048012(JP,A)

特開2007-249046(JP,A)

特開2009-109750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

G02B 5/20