

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6776014号
(P6776014)

(45) 発行日 令和2年10月28日(2020.10.28)

(24) 登録日 令和2年10月9日(2020.10.9)

(51) Int.Cl.

F 1

G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/004	504
G02F	1/1335	(2006.01)	G03F	7/004	501
C08F	20/10	(2006.01)	G03F	7/027	502

請求項の数 19 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-118141 (P2016-118141)
 (22) 出願日 平成28年6月14日 (2016.6.14)
 (65) 公開番号 特開2017-3995 (P2017-3995A)
 (43) 公開日 平成29年1月5日 (2017.1.5)
 審査請求日 令和1年5月31日 (2019.5.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-120587 (P2015-120587)
 (32) 優先日 平成27年6月15日 (2015.6.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183923
株式会社DNPファインケミカル
神奈川県横浜市緑区青砥町450番地
 (74) 代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
 (72) 発明者 中村 和彦
神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内
 (72) 発明者 五十嵐 一貴
神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物、カラーフィルタ、及び表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材と、分散剤と、溶剤とを含有する色材分散液であって、

前記色材が、C.I. ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、

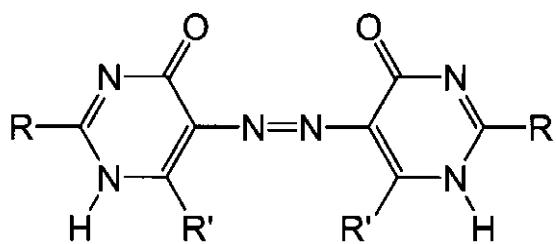
当該黄色色材が、下記一般式(i)で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物のモノ、ジ、トリおよびテトラアニオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとCd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, CuおよびMnからなる群から選択される少なくとも2種の金属のイオンと、下記一般式(ii)で表される化合物とを含む黄色色材を含む少なくとも1種の黄色色材であり、

前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとZn、又は、NiとCuを含み、 10

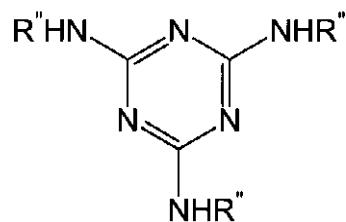
前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である、
カラーフィルタ用色材分散液。

【化1】

式(i)



式(ii)

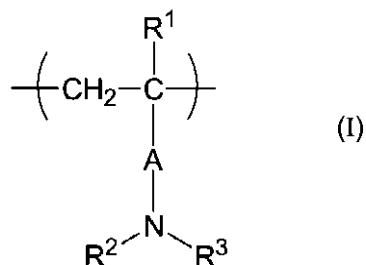


10

(上記一般式(i)中、Rはそれぞれ独立して、-OH、-NH₂、-NH-CN、アシルアミノ、アルキルアミノまたはアリールアミノであり、R'はそれぞれ独立して、-OHまたは-NH₂である。)

一般式(ii)中、R''はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。)

【化2】



20

(一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基、Aは、2価の連結基、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、R²及びR³が互いに結合して環構造を形成してもよい。)

【請求項2】

30

前記C.I.ピグメントグリーン59が、前記色材中に、5~95質量%含有する、請求項1に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【請求項3】

前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとZnとを、Ni:Zn=90:10~10:90のモル比で含むか、NiとCuとを、Ni:Cu=97:3~10:90のモル比で含む、請求項1又は2に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【請求項4】

前記色材が、更に、C.I.ピグメントグリーン58及びC.I.ピグメントグリーン7の少なくとも1種を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

40

【請求項5】

前記分散剤は、下記ブロック共重合体(P1)、及び、下記塩型ブロック共重合体(P2)の少なくとも1種であって、

P1: 前記一般式(I)で表される構成単位を含むAブロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含むBブロックとを含有するブロック共重合体；

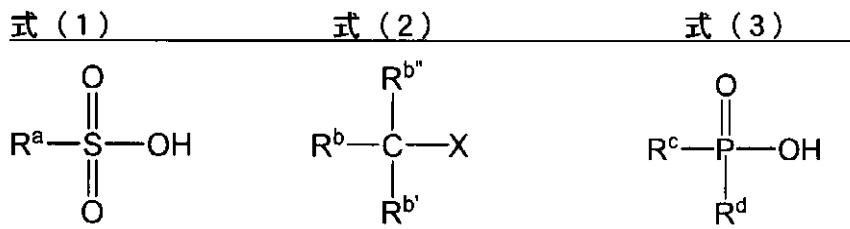
P2: 前記ブロック共重合体の前記一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と下記一般式(1)~(3)で表される化合物よりなる群から選択される1種以上の化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体；

当該分散剤の酸価が2mgKOH/g以上18mgKOH/g以下で、当該分散剤のガ

50

ラス転移温度が30以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【化3】



10

(一般式(1)において、R^aは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。一般式(2)において、R^b、R^{b'}、及びR^{b''}はそれぞれ独立に、水素原子、酸性基又はそのエステル基、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^fを表し、R^fは、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表し、Xは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。一般式(3)において、R^c及びR^dはそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。但し、R^c及びR^dの少なくとも一つは炭素原子を含む。)

20

【請求項6】

前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとCuを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用色材分散液。

【請求項7】

色材と、分散剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物であって、

前記色材が、C.I.ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、

当該黄色色材が、下記一般式(i)で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物のモノ、ジ、トリおよびテトラアニオンからなる群から選択される少なくとも1種のアニオンとCd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, CuおよびMnからなる群から選択される少なくとも2種の金属のイオンと、下記一般式(ii)で表される化合物とを含む黄色色材を含む少なくとも1種の黄色色材であり、

40

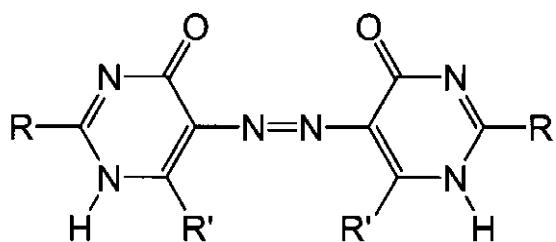
前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとZn、又は、NiとCuを含み、

前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であり、

前記アルカリ可溶性樹脂が、炭化水素環を有する、
カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【化4】

式(i)



式(ii)

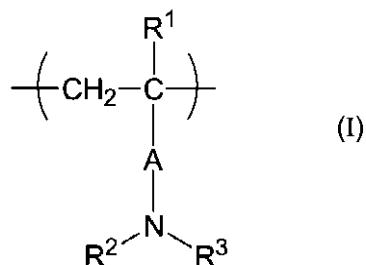


10

(上記一般式(i)中、Rはそれぞれ独立して、-OH、-NH₂、-NH-CN、アシルアミノ、アルキルアミノまたはアリールアミノであり、R'はそれぞれ独立して、-OHまたは-NH₂である。)

一般式(ii)中、R''はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。)

【化5】



20

(一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基、Aは、2価の連結基、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、R²及びR³が互いに結合して環構造を形成してもよい。)

【請求項8】

30

前記C.I.ピグメントグリーン59が、前記色材中に、5~95質量%含有する、請求項7に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項9】

前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとZnとを、Ni:Zn=90:10~10:90のモル比で含むか、NiとCuとを、Ni:Cu=97:3~10:90のモル比で含む、請求項7又は8に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項10】

40

前記色材が、更に、C.I.ピグメントグリーン58及びC.I.ピグメントグリーン7の少なくとも1種を含む、請求項7~9のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項11】

前記分散剤は、下記ブロック共重合体(P1)、及び、下記塩型ブロック共重合体(P2)の少なくとも1種であって、

P1: 前記一般式(I)で表される構成単位を含むAブロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含むBブロックとを含有するブロック共重合体；

P2: 前記ブロック共重合体の前記一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と下記一般式(1)~(3)で表される化合物よりなる群から選択される1種以上の化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体；

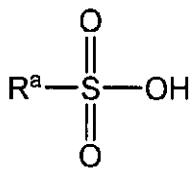
当該分散剤の酸価が2mgKOH/g以上18mgKOH/g以下で、当該分散剤のガ

50

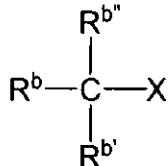
ラス転移温度が30以上である、請求項7～10のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【化6】

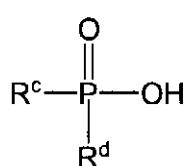
式(1)



式(2)



式(3)



10

(一般式(1)において、R^aは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。一般式(2)において、R^b、R^{b'}、及びR^{b''}はそれぞれ独立に、水素原子、酸性基又はそのエステル基、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^fを表し、R^fは、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表し、Xは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。一般式(3)において、R^c及びR^dはそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。但し、R^c及びR^dの少なくとも一つは炭素原子を含む。)

20

【請求項12】

前記黄色色材において、前記少なくとも2種の金属のイオンとして、NiとCuを含む、請求項7～11のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

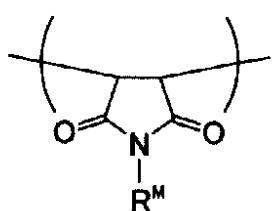
【請求項13】

前記アルカリ可溶性樹脂に下記一般式(4)で表されるマレイミド構造を有する、請求項7～12のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【化7】

式(4)

40



[一般式(4)において、RMは、置換されていてもよい炭化水素環である。]

【請求項14】

更に、メルカプト化合物を含有する、請求項7～13のいずれか1項に記載のカラーフ

50

イルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項 15】

前記光開始剤としてオキシムエステル系光開始剤を含み、更に、メルカプト化合物を含有する、請求項7～14のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項 16】

前記溶剤が、第1溶剤として沸点が150℃未満の溶剤と、
第2溶剤として、アルコール性水酸基を有する溶剤を全溶剤中0.1質量%以上10質量%以下含有するか、或いは、

第2溶剤として、沸点150℃以上の溶剤を全溶剤中3質量%以上40質量%以下含有する、請求項7～15のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。 10

【請求項 17】

C光源を使用して測色したJIS Z 8701のXYZ表色系における色度座標が、 $x = 0.180 \sim 0.330$ 、 $y = 0.500 \sim 0.750$ の範囲にある硬化膜を形成可能な、請求項7～16のいずれか1項に記載のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物。

【請求項 18】

透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも1つが請求項7～17のいずれか1項にカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化物である着色層を有することを特徴とするカラーフィルタ。 20

【請求項 19】

前記請求項18に記載のカラーフィルタを有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物、カラーフィルタ、及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピューターの発達、特に携帯用パーソナルコンピューターの発達に伴って、液晶ディスプレイの需要が増加している。モバイルディスプレイ（携帯電話、スマートフォン、タブレットPC）の普及率も高まっており、益々液晶ディスプレイの市場は拡大する状況にある。また、最近においては、自発光により視認性が高い有機ELディスプレイのような有機発光表示装置も、次世代画像表示装置として注目されている。これらの画像表示装置の性能においては、コントラストや色再現性の向上といったさらなる高画質化や消費電力の低減が強く望まれている。 30

【0003】

従来の表示装置は、色空間の国際標準規格であるsRGB (IEC61966-2-1)に準拠するものが多かった。しかしながら、より実物に近い表現を求めて、更なる色再現性の向上の要求から、sRGBと比べて広い色再現域を有するAdobeRGBに対応する表示装置への要求が高まっている。AdobeRGB規格はAdobeSystemsによって提唱された色空間の定義であり、AdobeRGBにおいて三原色は、XYZ表色系における色度座標x及びyについて下記のように定められている。AdobeRGB規格は、sRGB規格と比べて緑方向に広い色再現域を有することが特徴である。 40

赤： $x = 0.64$ ； $y = 0.34$

緑： $x = 0.21$ ； $y = 0.71$

青： $x = 0.15$ ； $y = 0.06$

【0004】

また、sRGBと比べて、赤と緑方向に広い色再現域を有するDCI (Digital Cinema Initiatives) 規格に合わせる仕様への要求もある。

10

20

30

40

50

【0005】

これらの液晶表示装置や有機発光表示装置には、カラーフィルタが用いられる。例えば液晶表示装置のカラー画像の形成は、カラーフィルタを通過した光がそのままカラーフィルタを構成する各画素の色に着色されて、それらの色の光が合成されてカラー画像を形成する。その際の光源としては、従来の冷陰極管のほか、白色発光の有機発光素子や白色発光の無機発光素子が利用される場合がある。また、有機発光表示装置では、色調整などのためにカラーフィルタを用いる。

そのため、カラーフィルタにおいて、高輝度化や高コントラスト化、色再現性の向上といった要望が高まっている。

【0006】

10

カラーフィルタにおいては、赤、緑、青色画素の3点を結んだ領域が、再現できる色の限界となる。つまり、赤、緑、青色画素の3点による三角形が大きいカラーフィルタほど、表示装置が画面上で再現できる色の範囲が広いということになる。

上記Adobe RGBやDCI等広い色再現域を有する色空間を達成するためには、特にカラーフィルタの緑色画素を高色濃度の緑の色度 { (x = 0.20 ~ 0.30, y = 0.55 ~ 0.75) } 、更に好ましくは (x = 0.20 ~ 0.30, y = 0.57 ~ 0.75) 、より更に好ましくは (x = 0.20 ~ 0.30, y = 0.60 ~ 0.75) } の領域とすることが求められていた。

【0007】

20

従来、緑色画素に広く用いられている緑色顔料としてはPG7(以下、PG7と略す場合がある)、PG36(以下、PG36と略す場合がある)、PG58(以下、PG58と略す場合がある)が挙げられる。

しかしながら、PG7を用いて前記高色濃度の緑の色度領域を達成するように緑色画素を作製する場合には、当該緑色画素の輝度が低下するという問題があった。PG7を主たる緑色色材として用いて緑色画素を形成すると暗いカラーフィルタとなってしまう。

また、PG36を用いて前記高色濃度の緑の色度領域を達成するように緑色画素を形成する場合にも、PG7ほどではないが、当該緑色画素の輝度が低下するという問題があった。

また、PG58を用いると、輝度は高くなるものの、前記高色濃度の緑の色度領域に含まれる緑色画素を作製する場合、緑色画素を非常に厚膜化する必要があり、量産性に問題がある上、緑色画素のみが厚膜化されることからカラーフィルタ性能を維持するのが困難であった。更に、PG58のみを用いても、前記高色濃度の緑の色度領域において達成できない領域があり、より大きな三角形となるように緑色画素を作製するには限界があった。

【0008】

30

一方、緑色画素は、表示不良を起こしやすいという問題があった。より具体的には、横電界方式の液晶表示装置は、液晶駆動電界中にカラーフィルタの着色層が存在するため、着色層の電気的特性の影響を大きく受けてしまう。緑色画素にPG36を使用した場合、横電界方式の液晶表示装置では、緑色画素の電気的特性に起因する液晶の配向乱れ、スイッチングの閾値ずれによる焼き付き現象など、様々な表示不良が起こっていた。このような表示不良は、緑色画素にPG58を使用した場合、更に顕著に起こって問題となっていた。

【0009】

40

特許文献1には、横電界方式の液晶表示装置において、カラーフィルタの着色層の電気的な性質が液晶のスイッチング性能に悪影響を与えることがなく、透明樹脂による保護層を設けなくても十分な性能を確保でき、かつ高色再現性に対応できるカラーフィルタとして、緑色画素を形成する着色層が、特定量以下のPG36を含み、特定の誘電正接(tan)の値を有することが開示されている。

しかしながら、特許文献1に開示されている技術では、表示不良は低減されても、輝度

50

が不十分であり、また、広い色再現性という点でも不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2009-162979号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、色材分散安定性に優れ、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能な色材分散液、当該色材分散液を用いた、表示不良の発生が抑制されながら高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能なカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物、当該カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を用いた、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れたカラーフィルタ、並びに、当該カラーフィルタを用いることにより、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた表示装置を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液は、色材と、分散剤と、溶剤とを含有する色材分散液であって、

前記色材が、C.I. ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、

20

前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であることを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係るカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、色材と、分散剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物であって、

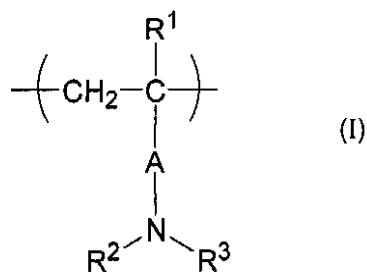
前記色材が、C.I. ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、

前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であることを特徴とする。

【0014】

30

【化1】



40

(一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基、Aは、2価の連結基、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、R²及びR³が互いに結合して環構造を形成してもよい。)

【0015】

本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、前記着色層の少なくとも1つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化物である着色層であることを特徴とする。

【0016】

50

本発明は、前記本発明に係るカラーフィルタを有することを特徴とする表示装置を提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、色材分散安定性に優れ、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能な色材分散液、当該色材分散液を用いた、表示不良の発生が抑制されながら高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能なカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物、当該カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を用いた、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れたカラーフィルタ、並びに、当該カラーフィルタを用いることにより、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた表示装置を提供することができる。 10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明のカラーフィルタの一例を示す概略図である。

【図2】図2は、本発明の表示装置の一例を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の表示装置の他の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物、カラーフィルタ、表示装置について、順に詳細に説明する。 20

なお、本発明において光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波、さらには放射線が含まれ、放射線には、例えばマイクロ波、電子線が含まれる。具体的には、波長5 μm以下の電磁波、及び電子線のことをいう。

本発明において(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルの各々を表し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

【0020】

【色材分散液】

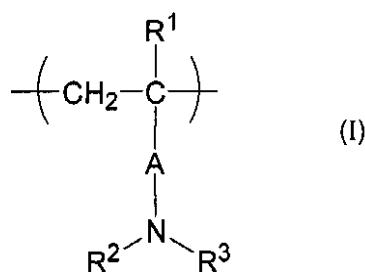
本発明に係るカラーフィルタ用色材分散液は、色材と、分散剤と、溶剤とを含有する色材分散液であって、

前記色材が、C.I.ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、 30

前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であることを特徴とする。

【0021】

【化2】



(一般式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基、Aは、2価の連結基、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子、又はヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を表し、R²及びR³が互いに結合して環構造を形成してもよい。)

【0022】

本発明の色材分散液は、前記色材が、C.I.ピグメントグリーン59及び黄色色材を含み、且つ分散剤として、一般式(I)で表される構成単位を有する重合体を組み合わせ 50

て用いることから、色材分散安定性に優れ、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能である。

本発明において色材として用いられる C . I . ピグメントグリーン 5 9 (以下、PG 5 9 と略す場合がある)は、単色で青味の緑色を呈し、着色力が比較的強く、且つ輝度が高いことから、黄色色材と組み合わせることにより、色材中の PG 5 9 の含有量を抑えてもら、また、P / V 比 ((組成物中の色材成分質量) / (組成物中の色材成分以外の固体分質量) 比) を抑えてもら、前記高色濃度の緑の色度領域に含まれる緑色画素を作製することができる。緑色画素において表示不良が発生し易いのは、フタロシアニン骨格を有する緑色色材に起因すると推定されるが、本発明の色材分散液を用いると、当該フタロシアニン骨格を有する緑色色材の画素中の含有量を低減し、且つ前記 P / V 比を低減可能なことから、表示不良の発生が抑制された緑色画素を達成できると推定される。10

また、本発明において色材として用いられる PG 5 9 は、前記高色濃度の緑の色度領域において PG 5 8 では達成できなかった色度領域を達成できる。更に、PG 5 9 及び黄色色材と、一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体とを組み合わせて用いることから、色材分散性及び色材分散安定性に優れるため、高輝度化や高コントラスト化を達成しながら、赤、緑、青色画素の 3 点を結んだ三角形が大きい、色再現性に優れたカラーフィルタを作成することができる。

【0023】

また、近年のカラーフィルタにおいては、高輝度化や高コントラスト化の要求を実現するための色材分散性を向上する技術に伴って、カラーフィルタを量産する中での様々な課題について解決する必要がある。すなわち、樹脂組成物中の色材濃度を高めるためには、必然的に分散剤も増やす必要があり、現像残渣の発生や、現像時間の遅延等の問題が生じていた。更に、カラーフィルタの製造工程においては、一度乾燥した着色樹脂組成物の固体分が再度溶剤に溶解する性質、溶剤への再溶解性に優れたものであることが求められている。例えば、ダイコーターによる塗布を行う際にダイリップ先端に感光性着色樹脂組成物が付着すると、乾燥によって固化物が発生するが、塗布が再開された際に固化物が感光性着色樹脂組成物に溶解しやすくなないと、ダイリップ上の固化物が一部剥離し、カラーフィルタの着色層に付着しやすく、異物欠陥の原因となる。特に、着色樹脂組成物の色材濃度を高めた場合には、溶剤再溶解性が不足しやすく、カラーフィルタの製造工程の上記異物の発生による歩留まりの低下が問題となっていた。20

それに対して、本発明の色材分散液は、PG 5 9 及び黄色色材に、分散剤として一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体を組み合わせるため、現像残渣の発生が抑制されながら、溶剤再溶解性に優れた感光性着色樹脂組成物を作製可能である。PG 5 9 及び黄色色材に、分散剤として一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体を組み合わせることから、PG 5 9 及び黄色色材が一般式 (I) で表される構成単位に含まれる窒素部位にしっかりと吸着して色材分散性に優れると共に、窒素部位にしっかりと吸着して分散剤を取り囲まれた PG 5 9 及び黄色色材が現像時に分散剤に吸着したまま流されやすくなり、基材上に色材が取り残されることなく、残渣の発生が抑制されやすいと推定される。また、同様に、窒素部位にしっかりと吸着して分散剤を取り囲まれた PG 5 9 及び黄色色材が、再溶解性の溶剤に分散剤に吸着したまま流されやすいと推定される。30

【0024】

本発明の色材分散液は、少なくとも色材と、分散剤と、溶剤とを含有するものであり、本発明の効果を損なわない範囲で、更に他の成分を含有してもよいものである。

以下、このような本発明の色材分散液の各成分について、順に詳細に説明する。

【0025】

< 色材 >

本発明において、色材は、亜鉛フタロシアニン顔料である C . I . ピグメントグリーン 5 9 (PG 5 9) を含むものである。

PG 5 9 は、単体で C 光源を使用して測色した J I S Z 8 7 0 1 の X Y Z 表色系における色度座標として、 $x = 0.10 \sim 0.30$ 、 $y = 0.30 \sim 0.64$ を表示できる色50

材であって、中でも $x = 0.13 \sim 0.20$ 、 $y = 0.32 \sim 0.60$ を表示できることが特徴の色材である。

【0026】

P G 5 9 は、単体で C 光源を使用して測色した J I S Z 8 7 0 1 の X Y Z 表色系において、下記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる $x y$ 色度座標領域を表示できることを特徴とする。

(方程式 1)

$$y = 6.715 \times x - 0.286$$

但し方程式 1 において、 $0.121 < x < 0.133$

(方程式 2)

$$y = 7147.200 \times x^5 - 8466.000 \times x^4 + 3891.400 \times x^3 - 854.200 \times x^2 + 86.380 \times x - 2.579$$

但し方程式 2 において、 $0.133 < x < 0.310$

(方程式 3)

$$y = 1189.500 \times x^6 + 1817.000 \times x^5 - 3011.300 \times x^4 + 1447.800 \times x^3 - 307.420 \times x^2 + 27.628 \times x - 0.285$$

但し方程式 3 において、 $0.121 < x < 0.310$

【0027】

前記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる $x y$ 色度座標領域の中でも、 $x = 0.13 \sim 0.20$ 、 $y = 0.32 \sim 0.60$ の領域が最も特徴的であり、有効である。

【0028】

本発明に用いられる P G 5 9 は、4 5 0 nm の透過率を 5 % とした場合、4 0 0 ~ 7 0 0 nm における分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (T m a x) が 5 0 5 ~ 5 3 5 nm である。更に、前記波長 (T m a x) における透過率が 7 0 % 以上である。また、本発明に用いられる P G 5 9 は、4 3 5 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 1 5 % 以下であり、更に、5 7 5 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 5 % 以下である。

【0029】

P G 5 9 を単体で塗膜化して測色するためには、P G 5 9 に適当な分散剤、バインダー成分及び溶剤を配合して塗工液を調製し、透明基板上に塗工して乾燥し、必要に応じて硬化させればよい。バインダー成分としては、測色を行い得る透明な塗膜を形成できる限り、非硬化性の熱可塑性樹脂組成物を用いても良いし、光硬化性（感光性）又は熱硬化性の樹脂組成物を用いても良い。また、後述する本発明の感光性着色樹脂組成物において、色材として P G 5 9 のみ含有する組成物を用いることで、色材として P G 5 9 のみ含有する塗膜を形成し、測色を行うこともできる。

分散剤、バインダー成分を含む、測色を行い得る透明な塗膜としては、例えば、膜厚 2.0 μ m で、3 8 0 ~ 7 8 0 nm における分光透過率スペクトルの透過率が 9 5 % 以上であることを目安にすることができる。

なお、分光透過率スペクトルは、分光測定装置（例えば、オリンパス製 顕微装置 O S P - S P 2 0 0 ）を用いて測定することができる。測定条件としては、C 光源である。

【0030】

また、本発明の色材分散液においては、色材として、P G 5 9 に、更に黄色色材を組み合わせて用いる。

黄色色材としては、例えば、C . I . ピグメントイエロー-1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、55、60、61、65、71、73、74、81、83、93、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、116、117、119、120、126、127、128、129、138、139、150、151、152、153、154、155、156、166、168、175、185、及び、C . I . ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料が挙げられる。

【0031】

10

20

30

40

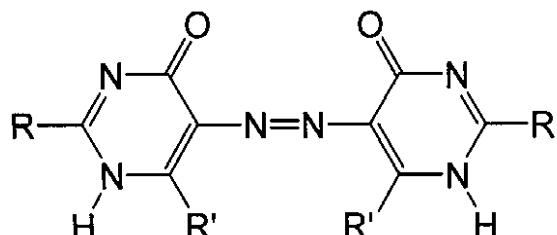
50

C.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料としては、具体的には、少なくとも 1 種のゲスト化合物のホストとして働く下記化学式 (i) またはその互変異性構造の 1 つに従うアゾ化合物のモノ、ジ、トリおよびテトラアニオンと金属 Li, Cs, Mg, Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb、特に好適には Na, K, Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Ni, Cu, Mn および La に相当する金属錯体を挙げることができる。このような C.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料を用いると輝度が向上する点から好ましい。

【0032】

【化3】

式 (i)



10

(上記化学式中、R はそれぞれ独立して、OH、NH₂、NH-CN、アシルアミノ、アルキルアミノ、またはアリールアミノであり、R' はそれぞれ独立して、-OH または -NH₂ である)

【0033】

中でも、黄色色材が、前記一般式 (i) で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物のモノ、ジ、トリおよびテトラアニオンからなる群から選択される少なくとも 1 種のアニオンと Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも 2 種の金属のイオンを含むことが、輝度を向上し、且つ、コントラストを向上する点から好ましい。

2 種類以上の金属イオンを含むことにより色材の結晶成長が抑制され微粒化が可能となり、更に、一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体である分散剤とを組み合わせて用いることから、色材分散液中で微粒化され、コントラストが向上した着色層を形成できると推察される。

【0034】

一般式 (i) 中のアシルアミノ基におけるアシル基としては、例えば、アルキルカルボニル基、フェニルカルボニル基、アルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アルキル、フェニル、又はナフチルで置換されていても良いカルバモイル基、アルキル、フェニル、又はナフチルで置換されていても良いスルファモイル基、アルキル、フェニル、又はナフチルで置換されていてもよいグアニル基等が挙げられる。前記アルキル基は炭素数 1 ~ 6 であることが好ましい。また前記アルキル基は、例えば F、Cl、Br などのハロゲン、-OH、-CN、-NH₂、及び / 又は、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。また、前記フェニル基及びナフチル基は、例えば F、Cl、Br などのハロゲン、-OH、-CN、-NH₂、-NO₂、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、及び / 又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

一般式 (i) 中のアルキルアミノ基におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 であることが好ましい。前記アルキル基は、例えば F、Cl、Br などのハロゲン、-OH、-CN、-NH₂、及び / 又は、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基で置換されていてもよい。

一般式 (i) 中のアリールアミノ基におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、これらのアリール基は、例えば F、Cl、Br などのハロゲン、-OH、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、-NH₂、-NO₂ および

20

30

40

50

- C N などで置換されていてもよい。

【0035】

前記一般式 (i) で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物において、Rとしては、それぞれ独立に、- OH、- NH₂、- NH-CN、又はアルキルアミノであることが、色相の点から好ましく、2つのRはそれぞれ同一であっても異なっていても良い。

前記一般式 (i) において、2つのRは、中でも色相の点から、両方とも-OHである場合、両方とも-NH-CNである場合、又は、1つが-OHで1つが-NH-CNである場合が更に好ましく、両方とも-OHである場合がより更に好ましい。

【0036】

また、前記一般式 (i) で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物において、R'としては、色相の点から、両方とも-OHである場合がより好ましい。

【0037】

Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも2種の金属のイオンを含む場合の、当該少なくとも2種の金属としては、中でも、2価又は3価の陽イオンになる金属を少なくとも1種含むことが好ましく、Ni, Cu, および Zn からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、更に、少なくとも Ni を含むことが好ましい。

更に、Niと、更に、Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも1種の金属とを含むことが好ましく、より更に、Niと、更に、Zn, Cu, Al および Fe からなる群から選択される少なくとも1種の金属とを含むことが好ましい。中でも特に、前記少なくとも2種の金属としては、NiとZnであるか、又は、NiとCuであることが好ましい。

【0038】

Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも2種の金属のイオンを含む場合の、少なくとも2種の金属の含有割合は適宜調製されれば良い。

中でも、Niと、更に、Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも1種の金属との含有割合は、Ni:その他の前記少なくとも1種金属が97:3~10:90のモル比で含むことが好ましく、更に、90:10~10:90のモル比で含むことが好ましい。

中でも、NiとZnとをNi:Znが90:10~10:90のモル比で含むことが好ましく、80:20~20:80のモル比で含むことが更に好ましい。

或いは、NiとCuとをNi:Cuが97:3~10:90のモル比で含むことが好ましく、96:4~20:80のモル比で含むことが更に好ましい。

【0039】

Cd, Co, Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Cu および Mn からなる群から選択される少なくとも2種の金属のイオンを含む場合に、C.I. ピグメントイエロー-150の誘導体顔料は、更に、前記特定の金属のイオンとは異なる金属イオンを含んでいても良い。例えば、Li, Cs, Mg, Na, K, Ca, Sr, Ba, および La からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含んでいても良い。

【0040】

C.I. ピグメントイエロー-150の誘導体顔料において、少なくとも2種の金属のイオンを含む態様としては、共通した結晶格子中に少なくとも2種の金属のイオンが含まれる場合と、別の結晶格子中に各々1種ずつの金属のイオンが含まれる結晶が凝集している場合が挙げられる。中でも、共通した結晶格子中に少なくとも2種の金属のイオンが含まれる場合が、よりコントラストが向上する点から好ましい。なお、共通した結晶格子中に少なくとも2種の金属のイオンが含まれる態様か、別の結晶格子中に各々1種ずつの金属のイオンが含まれる結晶が凝集している態様であるかは、例えば特開2014-12838号公報を参照してX線回折法を用いて適宜判断することができる。

10

20

30

40

50

【0041】

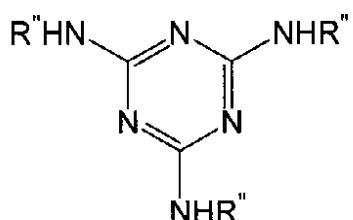
C.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料は、更に下記一般式(i i)で表される化合物を含んでいてもよい。この場合 C.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料は、前記一般式(i)で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物のアニオンと特定の金属イオンとからなる金属錯体と下記一般式(i i)で表される化合物との複合分子を含む。これらの分子間の結合は、例えば分子間相互作用によるか、ルイス酸-塩基相互作用によるか、又は配位結合によって形成され得る。また、ゲスト分子がホスト分子を構成する格子に組み込まれている包接化合物のような構造であっても良い。或いは、2つの物質が共同結晶を形成し、第一の成分の規則的な格子の位置に第二の成分の原子が位置しているような混合置換結晶を形成していても良い。

10

【0042】

【化4】

式(i i)



20

(一般式(i i)中、R''はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。)

【0043】

R''におけるアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基であることが好ましく、更に炭素数1~4のアルキル基であることが好ましい。当該アルキル基は、-OH基で置換されていても良い。

中でも、R''は、水素原子であることが好ましい。

【0044】

前記一般式(i i)で表される化合物の含有量は、前記一般式(i)で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物の1モルを基準にして、一般的には5モル以上300モル以下であり、10モル以上250モル以下であることが好ましく、更に100モル以上200モル以下であることが好ましい。

30

【0045】

また、本発明で用いられるC.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料には、更に、尿素および置換尿素、例えばフェニル尿素、ドデシル尿素等、並びにそのアルデヒド、特にホルムアルデヒドとの重縮合物；複素環、例えばバルビツール酸、ベンズイミダゾロン、ベンズイミダゾロン-5-スルホン酸、2,3-ジヒドロキシキノキサリン、2,3-ジヒドロキシキノキサリン-6-スルホン酸、カルバゾール、カルバゾール-3,6-ジスルホン酸、2-ヒドロキシキノリン、2,4-ジヒドロキシキノリン、カブロラクタム、メラミン、6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン、6-メチル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン、シアヌル酸等が含まれていても良い。

40

また、本発明で用いられるC.I. ピグメントイエロー-150 の誘導体顔料には、更に、水溶性ポリマー、例えばエチレン-プロピレンオキシド-ブロックポリマー、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチル-およびエチルヒドロキシエチルセルロースのような変性セルロース等が含まれていても良い。

【0046】

C.I. ピグメントイエロー-150 及びその誘導体顔料は、例えば、特開2001-354869号公報、特開2005-325350号公報、特開2007-25687号公

50

報、特開2007-23287号公報、特開2007-23288号公報、特開2008-24927号公報、及び特開2014-12838を参照することにより入手可能である。

また、前記黄色色材は、適宜市販品を用いることができる。

【0047】

本発明の色材分散液において、黄色色材は、適宜選択され、1種単独又は2種以上混合して用いられる。好適な黄色色材としては、後述のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物に記載したのと同様の理由で、同様の黄色色材が好ましく用いられる。

中でも、C.I.ピグメントイエロー-138（以下、PY138と略す場合がある）、C.I.ピグメントイエロー-139（以下、PY139と略す場合がある）、C.I.ピグメントイエロー-185（以下、PY185と略す場合がある）、C.I.ピグメントイエロー-150（以下、PY150と略す場合がある）及びその誘導体顔料よりなる群から選択される1種以上を用いることが、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度及び高コントラストで色再現性に優れた着色層を達成し易い点から好ましい。

本発明の色材分散液において、黄色色材は、中でも、PY150及びその誘導体顔料の少なくとも1種と、PY138とを組み合わせて用いることが、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度の着色層を達成し易い点から好ましい。

【0048】

また、本発明の色材分散液においては、本発明の効果を損なわない限り、PG59及び黄色色材に、後述の感光性樹脂組成物に例示したような他の色材を組み合わせて用いてよい。他の色材としては、例えば、他の緑色色材や、青色色材、オレンジ色色材等が好適に用いられる。

本発明の色材分散液においては、更にPG58及びPG7の少なくとも1種を含むことが、後述のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物に記載したのと同様の理由で好ましい。

【0049】

本発明の色材分散液において、色材全体に対するPG59の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点からPG59を含む色材全体に対して、PG59を5～95質量%含有することが好ましく、10～90質量%含有することがより好ましく、20～80質量%含有することがより更に好ましい。

【0050】

本発明の色材分散液において、PG59に対する黄色色材の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点から、PG59を100質量部に対して、黄色色材を10質量部～90質量部含有することが好ましく、20質量部～40質量部含有することがより好ましい。

【0051】

本発明の色材分散液において、PG59と、黄色色材、及びその他の色材を用いる場合の含有割合は、後述の感光性樹脂組成物と同様の含有割合とすることが好ましい。但し、色材分散液は、適宜2種以上混合して用いて、感光性樹脂組成物を製造することができるため、後述の感光性樹脂組成物と同様の含有割合としなくても好適に用いられる。

【0052】

本発明に用いられる色材の平均一次粒径としては、カラーフィルタの着色層とした場合に、所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されず、用いる色材の種類によっても異なるが、10～100nmの範囲内であることが好ましく、15～60nmであることがより好ましい。色材の平均一次粒径が上記範囲であることにより、本発明の色材分散液を用いて製造されたカラーフィルタを備えた表示装置を高コントラストで、かつ高品質なものとすることができます。

【0053】

10

20

30

40

50

なお、本発明における色材の平均一次粒径は、「体積分布メジアン径（D50）」を表している。色材の平均一次粒径は、（株）日立ハイテクノロジーズ社製、電界放射型走査電子顕微鏡（S-4800）に、専用の明視野SEM試料台とオプション検出器を取り付けることで、走査透過電子顕微鏡（以下、「SEM」と略記する）として使用できるようにし、20万倍のSEM写真を撮り、下記のソフトウェアに取り込み、写真上で色材を任意に100個選び、それぞれの直径（差し渡し長さ）を測定し、体積基準の分布から体積で50%累積粒子径として求める。

SEMに供する測定試料は、色材とトルエンを混合し、コロジオン膜貼付メッシュに滴下して調製する。また、SEM写真から体積基準の粒径分布や体積分布メジアン径（D50）を求めるときには、（株）マウンテック社製の画像解析式粒度分布測定ソフトウェア「Mac-View Ver.4」を用いる。
10

【0054】

また、色材分散液中の色材の平均分散粒径は、用いる色材の種類によっても異なるが、10~100nmの範囲内であることが好ましく、15~60nmの範囲内であることがより好ましい。

色材分散液中の色材の平均分散粒径は、少なくとも溶剤を含有する分散媒体中に分散している色材粒子の分散粒径であって、レーザー光散乱粒度分布計により測定されるものである。レーザー光散乱粒度分布計による粒径の測定としては、色材分散液に用いられている溶剤で、色材分散液をレーザー光散乱粒度分布計で測定可能な濃度に適宜希釈（例えば、1000倍など）し、レーザー光散乱粒度分布計（例えば、日機装社製ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150）を用いて動的光散乱法により23にて測定することができる。ここでの平均分布粒径は、体積平均粒径である。
20

【0055】

本発明の色材分散液において、色材の含有量は、特に限定されない。色材の含有量は、分散性及び分散安定性の点から、色材分散液中の全固形分100質量部に対して、5~80質量部、より好ましくは8~70質量部の割合で配合することが好ましい。

特に色材濃度が高い塗膜乃至着色層を形成する場合には、色材分散液中の全固形分100質量部に対して、30~80質量部、より好ましくは40~75質量部の割合で配合することが好ましい。
30

【0056】

<分散剤>

本発明においては、分散剤として、前記一般式（I）で表される構成単位を有する重合体を用いる。前記一般式（I）で表される構成単位は塩基性を有し、色材に対する吸着部位として機能する。

本発明の色材分散液は、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体を用いることにより、色材への吸着性能が向上し、色材の分散性及び分散安定性が向上する。
40

【0057】

一般式（I）において、Aは、2価の連結基である。Aにおける2価の連結基としては、例えば、炭素原子数1~10のアルキレン基、アリーレン基、-CONH-基、-COO-基、炭素原子数1~10のエーテル基（-R'-OR''-：R'及びR''は、各々独立にアルキレン基）及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

中でも、分散性の点から、一般式（I）におけるAは、-CONH-基、又は、-COO-基を含む2価の連結基であることが好ましい。

【0058】

R²及びR³における、ヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基における炭化水素基は、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルキル基の炭素原子数は、1~18が好ましく、中でも、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。
50

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ビフェニルメチル基等が挙げられる。アラルキル基の炭素原子数は、7～20が好ましく、更に7～14が好ましい。

また、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。アリール基の炭素原子数は、6～24が好ましく、更に6～12が好ましい。なお、上記好ましい炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まれない。

ヘテロ原子を含む炭化水素基とは、上記炭化水素基中の炭素原子がヘテロ原子で置き換えられた構造を有する。炭化水素基が含んでいてもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子等が挙げられる。

また、炭化水素基中の水素原子は、炭素原子数1～5のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子により置換されていてもよい。10

【0059】

R^2 と R^3 が互いに結合して環構造を形成しているとは、 R^2 と R^3 が窒素原子を介して環構造を形成していることをいう。 R^2 及び R^3 が形成する環構造にヘテロ原子が含まれていても良い。環構造は特に限定されないが、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、モルフォリン環等が挙げられる。

【0060】

本発明においては、中でも、 R^2 と R^3 が各々独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、フェニル基であるか、又は、 R^2 と R^3 が結合してピロリジン環、ピペリジン環、モルフォリン環を形成していることが好ましく、中でも R^2 及び R^3 の少なくとも1つが炭素原子数1～5のアルキル基、フェニル基であるか、又は、 R^2 と R^3 が結合してピロリジン環、ピペリジン環、モルフォリン環を形成していることが好ましい。20

【0061】

上記一般式(I)で表される構成単位としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアルキル基置換アミノ基含有(メタ)アクリレート等、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアルキル基置換アミノ基含有(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。中でも分散性、及び分散安定性が向上する点でジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドを好ましく用いることができる。30

一般式(I)で表される構成単位は、1種類からなるものであってもよく、2種以上の構成単位を含むものであってもよい。

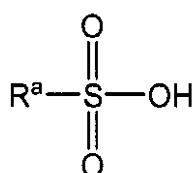
【0062】

前記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体においては、前記一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と下記一般式(1)～(3)で表される化合物よりなる群から選択される1種以上の化合物とが塩を形成していることが、塩形成部位において色材吸着性がより向上し、色材分散安定性、現像残渣の抑制、及び溶剤再溶解性に優れる点から好ましい。

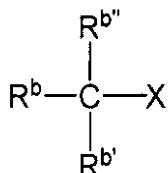
【0063】

【化5】

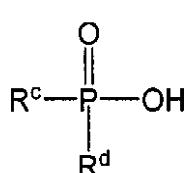
式(1)



式(2)



式(3)



40

50

(一般式(1)において、R^aは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。一般式(2)において、R^b、R^{b'}、及びR^{b''}はそれぞれ独立に、水素原子、酸性基又はそのエステル基、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^fを表し、R^fは、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表し、Xは、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す。一般式(3)において、R^c及びR^dはそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは-O-R^eを表し、R^eは、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、ビニル基、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基、或いは炭素数1～4のアルキレン基を介した(メタ)アクリロイル基を表す。但し、R^c及びR^dの少なくとも一つは炭素原子を含む。)

【0064】

前記一般式(1)～(3)において、R^a、R^b、R^{b'}、R^{b''}、R^c、R^d、R^e、及びR^fにおける炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のいずれでも良く、また、環状構造を含んでいても良く、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、テトラデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。好みしくは、炭素数1～15の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられ、更に好みくは炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられる。

また、R^a、R^c、R^d、及びR^eにおいて、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基の置換基としては、例えば、炭素原子数が1～5のアルキル基、アシリル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

【0065】

R^b、R^{b'}、R^{b''}、及びR^fにおいて、置換基を有してもよいフェニル基又はベンジル基の置換基としては、例えば、酸性基又はそのエステル基、炭素原子数が1～5のアルキル基、アシリル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

また、R^b、R^{b'}、R^{b''}、及びR^fにおいて、置換基を有してもよい炭素数1～20の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、或いはビニル基の置換基としては、酸性基又はそのエステル基、フェニル基、アシリル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

R^b、R^{b'}、R^{b''}、及びR^fにおいて酸性基とは、水中でプロトンを放出し酸性を示す基のことをいう。酸性基の具体例としては、カルボキシ基(-COOH)、スルホ基(-SO₃H)、ホスホノ基(-P(=O)(OH)₂)、ホスフィニコ基(>P(=O)(OH))、ボロン酸基(-B(OH)₂)、ボリン酸基(>BOR)等が挙げられ、カルボキシラト基(-COO⁻)等のように水素原子が解離したアニオンであってもよく、更に、ナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオンと塩形成した酸性塩であってもよい。

また、酸性基のエステル基としては、カルボン酸エステル(-COOR)、スルホン酸エステル(-SO₃R)、リン酸エステル(-P(=O)(OR)₂)、(>P(=O)(OR))、ボロン酸エステル(-B(OR)₂)、ボリン酸エステル(>BOR)等が挙げられる。中でも、酸性基のエステル基としては、カルボン酸エステル(-COOR)であることが分散性及び分散安定性の点から好ましい。なお、ここでのRは炭化水素基であり、特に限定されないが、分散性及び分散安定性の点から、中でも炭素原子数1～5の

アルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

【0066】

前記一般式(2)の化合物は、分散性、分散安定性、アルカリ現像性、及び現像残渣抑制の点から、カルボキシ基、ボロン酸基、ボリン酸基、これらのアニオン、並びにこれらのアルカリ金属塩、及びこれらのエステルより選択される1種以上の官能基を有することが好ましく、中でも、カルボキシ基、カルボキシラト基、カルボン酸塩基、及びカルボン酸エステルより選択される官能基を有することがより好ましい。

前記一般式(2)の化合物が酸性基及びそのエステル基(以下、酸性基等という)を有する場合、当該化合物が有する酸性基等側、及び、ハロゲン原子側炭化水素のいずれもが末端の窒素部位と塩形成し得るが、末端の窒素部位と酸性基等とが塩形成した場合に比べて、末端の窒素部位とハロゲン原子側炭化水素とが安定して塩形成するものと推定される。そして、安定して存在する塩形成部位に色材が吸着することにより分散性及び分散安定性が向上するものと推定される。

【0067】

前記一般式(2)の化合物が前記酸性基等を有する場合、前記酸性基等を2個以上有していてもよい。前記酸性基等を2個以上有する場合、複数ある前記酸性基等は同一であってもよく、異なっていてもよい。前記一般式(2)の化合物が有する前記酸性基等の数は1~3個であることが好ましく、1~2個であることがより好ましく、1個であることが更により好ましい。

【0068】

前記一般式(1)においてR^a、前記一般式(2)においてR^b、R^{b'}、及びR^{b''}の少なくとも1つ、並びに、前記一般式(3)においてR^c及びR^dの少なくとも1つが芳香族環を有する場合には、後述する色材の骨格との間の親和性が向上し、色材の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、コントラストに優れた着色組成物を得ることができる点から好ましい。

【0069】

前記一般式(1)~(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物の分子量は、色材分散性向上の点から、1000以下であることが好ましく、中でも50~800であることが好ましく、更に50~400であることが好ましく、より更に80~350であることが好ましく、100~330であることが最も好ましい。

【0070】

前記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸、モノn-プロピル硫酸等が挙げられる。なお、p-トルエンスルホン酸一水和物のような水和物を用いても良い。前記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、メチルクロライド、メチルプロマイド、エチルクロライド、エチルプロマイド、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、n-ブチルクロライド、ヘキシリクロライド、オクチルクロライド、ドデシルクロライド、テトラデシルクロライド、ヘキサデシルクロライド、フェネチルクロライド、ベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、ベンジルヨーダイド、クロロベンゼン、-クロロフェニル酢酸、-ブロモフェニル酢酸、-ヨードフェニル酢酸、4-クロロメチル安息香酸、4-ブロモメチル安息香酸、4-ヨードフェニル安息香酸、クロロ酢酸、ブロモ酢酸、ヨード酢酸、-ブロモフェニル酢酸メチル、3-(ブロモメチル)フェニルボロン酸、等が挙げられる。前記一般式(3)で表される化合物としては、例えば、モノブチルリン酸、ジブチルリン酸、メチルリン酸、ジベンジルリン酸、ジフェニルリン酸、フェニルホスフィン酸、フェニルホスホン酸、ジメタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等が挙げられる。

分散安定性が特に優れる点から、フェニルホスフィン酸、フェニルホスホン酸、ジメタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジブチルリン酸、ベンジルクロライド、ベンジルプロミド、ビニルスルホン酸、及びp-トルエンスルホン酸一水和物よりなる群から選択される1種以上が好ましく、中でも、フェニルホスフィン酸、フェニルホスホン

10

20

30

40

50

酸、ベンジルクロライド、ベンジルプロミド、及び *p* - トルエンスルホン酸一水和物よりなる群から選択される 1 種以上を用いることが好ましい。

また、分散安定性に優れ、且つ、後述する酸価を有するブロック共重合体との組み合わせにより現像残渣の抑制効果が向上する点から、酸性基及びそのエステル基を有する一般式(2)で表される化合物も好適に用いられ、中でも、*-*クロロフェニル酢酸、*-*ブロモフェニル酢酸、*-*ヨードフェニル酢酸、4-クロロメチル安息香酸、4-ブロモメチル安息香酸、及び 4-ヨードフェニル安息香酸よりなる群から選択される 1 種以上も好適に用いられる。

【0071】

一般式(I)で表される構成単位を有する重合体において、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される 1 種以上の化合物の含有量は、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位と塩形成しているものであることから、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位 1 モルに対して、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される 1 種以上の化合物を 0.01 モル以上とすることが好ましく、0.1 モル以上とすることがより好ましく、0.2 モル以上とすることがさらに好ましく、0.3 モル以上とすることが特に好ましい。上記下限値以上であると、塩形成による色材分散性向上の効果が得られやすい。同様に、1 モル以下とすることが好ましく、0.8 モル以下とすることがより好ましく、0.7 モル以下とすることがさらに好ましく、0.6 モル以下とすることが特に好ましい。上記上限値以下であると現像密着性や溶剤再溶解性に優れたものとができる。

なお、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される 1 種以上の化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせてもよい。2 種以上を組み合わせる場合は、その合計の含有量が上記範囲内であることが好ましい。

【0072】

一般式(I)で表される構成単位を有する重合体としては、分散性を向上する点から、更に溶剤親和性を有する部位を含むことが好ましい。溶剤親和性部位としては、一般式(I)で表される構成単位を誘導するモノマーと重合可能な、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの中から、溶剤親和性を有するように溶剤に応じて適宜選択して用いられることが好ましい。目安として、組み合わせて用いられる溶剤に対して、重合体の 23 における溶解度が 50 (g / 100 g 溶剤) 以上となるように、溶剤親和性部位を導入することが好ましい。

本発明において用いられる重合体としては、色材の分散性及び分散安定性及び樹脂組成物の耐熱性を向上し、高輝度且つ高コントラストな着色層を形成できる点から、中でも、ブロック共重合体又はグラフト共重合体が好ましく、ブロック共重合体が特に好ましい。以下、特に好ましいブロック共重合体について詳細に説明する。

【0073】

[ブロック共重合体]

前記一般式(I)で表される構成単位を含むブロックを A ブロックとすると、当該 A ブロックは、前記一般式(I)で表される構成単位が塩基性を有し、色材に対する吸着部位として機能する。また、当該一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される 1 種以上の化合物とが塩を形成した場合においては、当該塩形成部が色材に対してより強い吸着部位として機能する。一方、前記一般式(I)で表される構成単位を含まない B ブロックは、溶剤親和性を有するブロックとして機能するようにする。そのため、本発明に用いられるブロック共重合体は、色材と吸着する A ブロックと溶剤親和性を有する B ブロックとで機能を分担して、色材分散剤として機能する。

【0074】

{A ブロック}

A ブロックは、前記一般式(I)で表される構成単位を含むブロックであるが、前記一般式(I)で表される構成単位は上述の通りなので、ここでの説明は省略する。

10

20

30

40

50

一般式(Ⅰ)で表される構成単位を含むAブロック中、一般式(Ⅰ)で表される構成単位は、3個以上含まれることが好ましい。中でも、分散性、及び分散安定性を向上する点から、3～100個含むことが好ましく、3～50個含むことがより好ましく、更に3～30個含むことがより好ましい。

一般式(Ⅰ)で表される構成単位は、色材吸着部位として機能すれば良く、1種からなるものであっても良いし、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

【0075】

Aブロックは本発明の目的を達成する範囲で、一般式(Ⅰ)で表される構成単位以外の構成単位を有するものであってもよく、一般式(Ⅰ)で表される構成単位と共に重合可能な構成単位であれば含有することができる。例えば、塩基性ブロック部が含有してもよい一般式(Ⅰ)で表される構成単位以外の構成単位としては、具体的には例えば、後述する一般式(Ⅱ)で表される構成単位等が挙げられる。

塩形成前のブロック共重合体におけるAブロック中、一般式(Ⅰ)で表される構成単位の含有割合は、Aブロックの全構成単位の合計質量に対して、50～100質量%であることが好ましく、80～100質量%であることがより好ましく、100質量%であることが最も好ましい。一般式(Ⅰ)で表される構成単位の割合が高いほど、色材への吸着力が向上し、ブロック共重合体の分散性、及び分散安定性が良好となるからである。なお、上記構成単位の含有割合は、一般式(Ⅰ)で表される構成単位を有するAブロックを合成する際の仕込み質量から算出される。

【0076】

また、塩形成前のブロック共重合体中、一般式(Ⅰ)で表される構成単位の含有割合は、分散性、及び分散安定性が良好となる点から、ブロック共重合体の全構成単位の合計質量に対して、5～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましい。なお、上記ブロック共重合体における各構成単位の含有割合は、塩形成前のブロック共重合体を合成する際の仕込み質量から算出される。

なお、一般式(Ⅰ)で表される構成単位は、色材との親和性を有すればよく、1種からなるものであっても良いし、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

【0077】

{Bブロック}

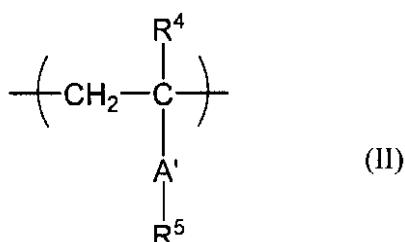
Bブロックは、前記一般式(Ⅰ)で表される構成単位を含まないブロックである。Bブロックとしては、一般式(Ⅰ)で表される構成単位を誘導するモノマーと共に重合可能な、不飽和二重結合を有するモノマーの中から、親溶剤性を有するように溶剤に応じて適宜選択して用いられることが好ましい。目安として、組み合わせて用いられる溶剤に対して、共重合体の23において溶解度が20(g/100g溶剤)以上となるように、Bブロックを導入することが好ましい。

【0078】

Bブロックを構成する構成単位としては、一般式(Ⅰ)で表される構成単位を誘導するモノマーと共に重合可能な不飽和二重結合を有する单量体を挙げることができ、中でも下記一般式(Ⅱ)で表される構成単位が好ましい。

【0079】

【化6】



10

20

30

40

50

(一般式(II)中、A'は、直接結合又は2価の連結基、R⁴は、水素原子又はメチル基、R⁵は、炭化水素基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[CH₂)_y-O]_z-R⁸で示される1価の基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、R⁸は、水素原子、炭化水素基、-CHO、-CH₂CHO、又は-CH₂COOR⁹で示される1価の基であり、R⁹は水素原子又は炭素原子数1~5のアルキル基である。

上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

xは1~18の整数、yは1~5の整数、zは1~18の整数を示す。)

【0080】

一般式(II)において、A'は、直接結合又は2価の連結基である。直接結合とは、A'が原子を有しないこと、即ち、一般式(II)におけるC(炭素原子)と、R⁵とが、他の原子を介さずに結合していることを意味する。2価の連結基としては、一般式(I)におけるAと同様のものとすることができます。中でも、A'は、有機溶剤への溶解性の点から、直接結合、-CONH-基、又は-COO-基を含む2価の連結基であることが好ましい。

【0081】

一般式(II)において、R⁵は、炭化水素基、-[CH(R⁶)-CH(R⁷)-O]_x-R⁸又は-[CH₂)_y-O]_z-R⁸を示す。

R⁵における炭化水素基としては、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数2~18のアルケニル基、アラルキル基、又はアリール基であることが好ましい。

上記炭素原子数1~18のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-エトキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペニタニル基、ジシクロペニテニル基、アダマンチル基、低級アルキル基置換アダマンチル基などを挙げることができる。

上記炭素原子数2~18のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このようなアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基などを挙げることができる。アルケニル基の二重結合の位置には限定はないが、得られたポリマーの反応性の点からは、アルケニル基の末端に二重結合があることが好ましい。

アルキル基やアルケニル基等の脂肪族炭化水素の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子などを挙げることができる。

【0082】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基等が挙げられ、更に置換基を有していてもよい。アリール基の炭素原子数は、6~24が好ましく、更に6~12が好ましい。

また、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ビフェニルメチル基等が挙げられ、更に置換基を有していてもよい。アラルキル基の炭素原子数は、7~20が好ましく、更に7~14が好ましい。

アリール基やアラルキル基等の芳香環の置換基としては、炭素原子数1~4の直鎖状、分岐状のアルキル基の他、アルケニル基、ニトロ基、ハロゲン原子などを挙げができる。

なお、上記好ましい炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まれない。

【0083】

上記R⁵において、xは1~18の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数であり、yは1~5の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは2又は3である。zは1~18の整数、好ましくは1~4の整数、より好ましくは1~2の整数である。

【0084】

上記R⁸における炭化水素基は、前記R⁵で示したものと同様のものとすることができます。

10

20

30

40

50

R^9 は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、又は環状のいずれであってもよい。

また、上記一般式 (II) で表される構成単位中の R^5 は、互いに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

【0085】

上記 R^5 としては、中でも、後述する溶剤との相溶性に優れたものとなるように選定することが好ましく、具体的には、例えば上記溶剤が、カラーフィルタ用着色樹脂組成物の溶剤として一般的に使用されているグリコールエーテルアセテート系、エーテル系、エステル系などの溶剤を用いる場合には、メチル基、エチル基、イソブチル基、n - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、ベンジル基等が好ましい。

10

【0086】

さらに、上記 R^5 は、上記ブロック共重合体の分散性能等を妨げない範囲で、アルコキシ基、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基等の置換基によって置換されたものとしてもよく、また、上記ブロック共重合体の合成後に、上記置換基を有する化合物と反応させて、上記置換基を付加させてもよい。

【0087】

B ブロックを構成する構成単位の数は特に限定されないが、溶剤親和性部位と色材吸着部位が効果的に作用し、色材の分散性を向上する点から、10 ~ 300 個であることが好ましく、10 ~ 100 個であることがより好ましく、更に 10 ~ 70 個であることがより好ましい。

20

【0088】

ブロック共重合体における B ブロック中、上記一般式 (II) で表される構成単位の含有割合は、親溶剤性や色材分散性を向上する点から、B ブロックの全構成単位の合計質量に対して、50 ~ 100 質量 % であることが好ましく、70 ~ 100 質量 % であることがより好ましい。なお、上記構成単位の含有割合は、B ブロックを合成する際の仕込み質量から算出される。

【0089】

また、塩形成前のブロック共重合体中、上記一般式 (II) で表される構成単位の含有割合は、色材分散性や分散安定性を向上する点から、ブロック共重合体の全構成単位の合計質量に対して、40 ~ 95 質量 % であることが好ましく、50 ~ 90 質量 % であることがより好ましい。なお、上記構成単位の含有割合は、塩形成前のブロック共重合体を合成する際の仕込み質量から算出される。

30

【0090】

B ブロックは、親溶剤性部位として機能するように構成単位を適宜選択すれば良く、上記一般式 (II) で表される構成単位は 1 種からなるものであっても良いし、2 種以上の構成単位を含んでいてもよい。B ブロックに含まれる 2 種以上の構成単位は、当該ブロック内ではランダムに配列していくてもよい。

【0091】

また、前記分散剤としては、下記ブロック共重合体 (P1)、及び、下記塩型ブロック共重合体 (P2) の少なくとも 1 種であって、

40

P1 : 前記一般式 (I) で表される構成単位を含む A ブロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含む B ブロックとを含有するブロック共重合体；

P2 : 前記ブロック共重合体の前記一般式 (I) で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物よりなる群から選択される 1 種以上の化合物とが塩を形成した塩型ブロック共重合体；

当該分散剤の酸価が 1 mg KOH / g 以上 18 mg KOH / g 以下で、当該分散剤のガラス転移温度が 30 以上であることが、色材分散安定性に優れ、現像残渣の発生が抑制されながら、溶剤再溶解性に優れ、更に、着色樹脂組成物とした際に高い現像密着性を有する点から好ましい。

色材濃度を高め、分散剤含有量が増加すると、相対的にバインダー量が減少することが

50

ら、着色樹脂層が現像時に下地基板から剥離し易くなる。分散剤がカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含むBブロックを含み、前記特定の酸価及びガラス転移温度を有することにより、現像密着性が向上する。酸価が高すぎると、現像性に優れるものの、極性が高すぎて却って現像時に剥離が生じ易くなると推定される。

【0092】

(カルボキシ基含有モノマー由来の構成単位)

本発明に用いられるカルボキシ基含有モノマーとしては、一般式(I)で表される構成単位を誘導するモノマーと共に重合可能な不飽和二重結合とカルボキシ基を含有するモノマーを用いることができる。

このようなモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイ10ン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する单量体と無水マレイン酸や無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物のような環状無水物との付加反応物、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなども利用できる。また、カルボキシ基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの酸無水物基含有モノマーを用いてもよい。中でも、共重合性やコスト、溶解性、ガラス転移温度などの点から(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

【0093】

塩形成前のブロック共重合体中、カルボキシ基含有モノマー由来の構成単位の含有割合は、ブロック共重合体の酸価が前記特定の酸価の範囲内になるように適宜設定すればよく、特に限定されないが、ブロック共重合体の全構成単位の合計質量に対して、0.05~4.5質量%であることが好ましく、0.07~3.7質量%であることがより好ましい。

カルボキシ基含有モノマー由来の構成単位の含有割合が、前記下限値以上であることより、現像残渣の抑制効果が発現され、前記上限値以下であることより現像密着性の悪化や溶剤再溶解性の悪化を防止できる。

なお、カルボキシ基含有モノマー由来の構成単位は、上記特定の酸価となればよく、1種からなるものであっても良いし、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

【0094】

また、本発明においては、ブロック共重合体のBブロック中に、水酸基含有モノマー由来の構成単位が含まれることが、現像密着性を向上する点から好ましい。水酸基含有モノマー由来の構成単位が含まれる場合には、通常基板として用いられるガラスや金属等と相互作用し易いため、現像密着性が向上すると考えられる。Bブロック中に、水酸基含有モノマー由来の構成単位が含まれる場合には、更に現像速度も向上する。

なお、ここでの水酸基は、脂肪族炭化水素に結合したアルコール性水酸基をいう。

【0095】

水酸基含有モノマー由来の構成単位としては、一般式(I)で表される構成単位を誘導するモノマーと共に重合可能な不飽和二重結合と水酸基を含有するモノマーを用いることができる。このようなモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(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、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの-カプロラクトン1モル付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

現像性が向上する点から、1級水酸基を有することが2級水酸基を有するよりも好ましい。なお、1級水酸基とは、水酸基が結合する炭素原子が第1級炭素原子である水酸基をいい、2級水酸基とは、水酸基が結合する炭素原子が第2級炭素原子である水酸基をいう。

後述するように、本発明に用いられる分散剤のガラス転移温度を特定の値以上とし、現

10

20

30

40

50

像密着性が向上する点から、中でも、各モノマーの単独重合体のガラス転移温度の値 (T_g) が、0 以上となる水酸基含有モノマーを用いることが好ましく、更に 10 以上となる水酸基含有モノマーを用いることが好ましい。

現像密着性が向上する点から、中でも、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、及び 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレートよりなる群から選択される 1 種以上であることが好ましい。

【0096】

また、塩形成前のブロック共重合体中、水酸基含有モノマー由来の構成単位の含有割合は、ブロック共重合体の全構成単位の合計質量に対して、1 質量 % 以上であることが好ましく、2 質量 % 以上であることがより好ましく、3 質量 % 以上であることがより更に好ましく、4 質量 % 以上であることが特に好ましい。上記下限値以上であると現像密着性が好ましいものとすることができます。同様に、70 質量 % 以下であることが好ましく、60 質量 % 以下であることがより好ましく、50 質量 % 以下であることがより更に好ましく、40 質量 % 以下であることが特に好ましい。上記上限値以下であると他の有用なモノマーの導入比率を上げられる点から好ましいものとすることができます。なお、上記構成単位の含有割合は、塩形成前のブロック共重合体を合成する際の仕込み質量から算出される。10

【0097】

また、本発明においては、B ブロック中に、芳香族基含有モノマー由来の構成単位が含まれることが、溶剤再溶解性が向上する点から好ましい。芳香族基含有モノマー由来の構成単位が含まれる場合には、溶剤や他の成分との相溶性が向上し易いため、溶剤再溶解性が向上すると考えられる。20

芳香族基含有モノマー由来の構成単位としては、一般式 (I) で表される構成単位を誘導するモノマーと共に重合可能な不飽和二重結合と芳香族基を含有するモノマーを用いることができる。このようなモノマーとしては、例えば、ベンジル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート等のアクリレート類、スチレン等のスチレン類、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類が挙げられる。

後述するように、本発明に用いられる分散剤のガラス転移温度を特定の値以上とし、現像密着性が向上する点から、中でも、各モノマーの単独重合体のガラス転移温度の値 (T_g) が、0 以上となる芳香族基含有モノマーを用いることが好ましく、更に 10 以上となる芳香族基含有モノマーを用いることが好ましい。30

溶剤再溶解性が向上し易い点から、中でも、ベンジル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、及びフェノキシエチル (メタ) アクリレートよりなる群から選択される 1 種以上であることが好ましく、更に、ベンジル (メタ) アクリレート、及び 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレートよりなる群から選択される 1 種以上であることが好ましい。

【0098】

また、塩形成前のブロック共重合体中、芳香族基含有モノマー由来の構成単位の含有割合は、溶剤再溶解性を向上する点から、ブロック共重合体の全構成単位の合計質量に対して、1 質量 % 以上であることが好ましく、2 質量 % 以上であることがより好ましく、3 質量 % 以上であることがより更に好ましく、4 質量 % 以上であることが特に好ましい。上記下限値以上であると溶剤再溶解性が好ましいものとすることができます。同様に、70 質量 % 以下であることが好ましく、60 質量 % 以下であることがより好ましく、50 質量 % 以下であることがより更に好ましく、40 質量 % 以下であることが特に好ましい。上記上限値以下であると他の有用なモノマーの導入比率を上げられる点から好ましいものとすることができます。40

【0099】

また、中でも親溶剤性を有する B ブロックが、(i) 水酸基含有モノマー由来の構成単位及び芳香族基含有モノマー由来の構成単位、並びに、(ii) 水酸基及び芳香族基含有モノマー由来の構成単位の少なくとも 1 種を含むことが、現像密着性及び溶剤再溶解性を向50

上する点から好ましい。

【0100】

(i) 水酸基含有モノマー由来の構成単位及び芳香族基含有モノマー由来の構成単位をそれぞれ含む場合には、芳香族基含有モノマー由来の構成単位1質量部に対して、水酸基含有モノマー由来の構成単位を0.15質量部以上で含有することが好ましく、0.5質量部以上で含有することがさらに好ましい。上記下限値以上であると現像密着性に優れたものとすることができます。また、同様に芳香族基含有モノマーの構成単位1質量部に対して、水酸基含有モノマー由来の構成単位を1.5質量部以下で含有することが好ましく、7質量部以下で含有することがさらに好ましい。上記上限値以下であると溶剤再溶解性に優れたものとすることができます。中でも、単独重合体のガラス転移温度の値(T_{gi})が10以上となる芳香族基含有モノマー由来の構成単位1質量部に対して、単独重合体のガラス転移温度の値(T_{gi})が10以上となる水酸基含有モノマー由来の構成単位を上記範囲で含有することが特に好ましい。上記下限値以上で含有することで現像密着性をさらに優れたものとすることができます。上記上限値以下で含有することで溶剤再溶解性をさらに優れたものとすることができます。 10

【0101】

また、(ii) 水酸基及び芳香族基含有モノマー由来の構成単位における、水酸基及び芳香族基含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸等が挙げられる。2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートは、単独重合体のガラス転移温度の値(T_{gi})が10以上であって、且つ、水酸基含有モノマー由来の構成単位から得られる効果と芳香族基含有モノマー由来の構成単位から得られる効果のいずれも得られる点から好ましく用いられる。すなわち、現像密着性、現像速度、溶剤再溶解性が向上する点で好ましいからである。 20

(iii) 水酸基及び芳香族基含有モノマー由来の構成単位を含む場合には、1つの構成単位により現像密着性、現像速度、溶剤再溶解性を向上することができるため、他の機能性モノマーの導入比率を上げることができるというメリットもある。

【0102】

また、後述するように、本発明に用いられる分散剤のガラス転移温度を特定の値以上とし、現像密着性が向上する点から、モノマーの単独重合体のガラス転移温度の値(T_{gi})が10以上であるモノマーを、合計でBブロック中に75質量%以上とすることが好ましく、更に85質量%以上とすることが好ましい。 30

【0103】

前記ブロック共重合体において、前記Aブロックの構成単位のユニット数mと、前記Bブロックの構成単位のユニット数nの比率m/nとしては、0.05~1.5の範囲内であることが好ましく、0.1~1.0の範囲内であることが、色材の分散性、分散安定性の点からより好ましい。

【0104】

また、塩形成前のブロック共重合体のアミン価は、特に限定されないが、色材分散性及び分散安定性の点から、下限としては、40mgKOH/g以上であることが好ましく、50mgKOH/g以上であることがより好ましく、60mgKOH/g以上であることがさらにより好ましい。また、上限としては、130mgKOH/g以下であることがより好ましく、120mgKOH/g以下であることがさらにより好ましい。上記下限値以上であれば、分散安定性がより優れている。また、上記上限値以下であれば、他の成分との相溶性に優れ、溶剤再溶解性が良好になる。 40

なお、本発明において塩形成前のブロック共重合体のアミン価とは、塩形成前のブロック共重合体の固形分1gを中和するのに必要な塩酸量に対して当量となる水酸化カリウムの質量(mg)を表し、JIS K 7237に記載の方法により測定される値である。

【0105】

前記ブロック共重合体の重量平均分子量 M_w は、特に限定されないが、色材分散性及び 50

分散安定性を良好なものとする点から、1000～20000であることが好ましく、2000～15000であることがより好ましく、更に3000～12000であることがより好ましい。

ここで、重量平均分子量は(M_w)、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレン換算値として求める。

なお、本発明においてブロック共重合体の重量平均分子量 M_w は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算値として求める。測定は、東ソー(株)製のHLC-8120GPCを用い、溶出溶剤を0.01モル/リットルの臭化リチウムを添加したN-メチルピロリドンとし、校正曲線用ポリスチレンスタンダードを M_w 377400、210500、96000、50400、20650、10850、5460、2930、1300、580(以上、Polymer Laboratories社製Easi PS-2シリーズ)及び M_w 1090000(東ソー(株)製)とし、測定カラムをTSK-GEL ALPHA-M×2本(東ソー(株)製)として行われたものである。なお、ブロック共重合体の原料となるマクロモノマーや塩型ブロック共重合体、グラフト共重合体についても、上記条件で行う。10

【0106】

本発明においてブロック共重合体の各ブロックの配置は特に限定されず、例えば、ABAブロック共重合体、ABAブロック共重合体、BABブロック共重合体等とすることができる。中でも、分散性に優れる点で、ABブロック共重合体、又はABAブロック共重合体が好ましい。20

【0107】

上記ブロック共重合体の製造方法は、特に限定されない。公知の方法によってブロック共重合体を製造することができるが、中でもリビング重合法で製造することが好ましい。連鎖移動や失活が起こりにくく、分子量の揃った共重合体を製造することができ、分散性等を向上できるからである。リビング重合法としては、リビングラジカル重合法、グループトランスマスター重合法等のリビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法等を挙げることができる。これらの方針によりモノマーを順次重合することによって共重合体を製造することができる。例えば、Aブロックを先に製造し、AブロックにBブロックを構成する構成単位を重合することにより、ブロック共重合体を製造することができる。また上記の製造方法においてAブロックとBブロックの重合の順番を逆にすることもできる。また、AブロックとBブロックを別々に製造し、その後、AブロックとBブロックをカップリングすることもできる。30

【0108】

また、塩型ブロック共重合体の調製方法としては、前記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体を溶解乃至分散した溶剤中に、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物を添加し、攪拌、更に必要により加熱する方法などが挙げられる。

なお、前記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体の当該一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位と、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物とが塩を形成していること、及びその割合は、例えばNMR等、公知の手法により確認することができる。40

【0109】

得られた塩型ブロック共重合体のアミン価は、塩形成前のブロック共重合体に比べて塩を形成した分だけ値が小さくなる。しかし、塩形成部位は、アミノ基に相当する末端の窒素部位と同様、又はむしろ強化された色材吸着部位となるため、塩形成によって色材分散性や色材分散安定性が向上する傾向がある。また、塩形成部位は、アミノ基と同様に、多すぎると溶剤再溶解性に悪影響を与える。そのため、本発明においては、塩形成前のブロック共重合体のアミン価を、色材分散安定性、及び溶剤再溶解性を良好にするための指標とすることができます。得られた塩型ブロック共重合体(P2)のアミン価としては、0mg KOH/g以上130mg KOH/g以下であることが好ましく、0mg KOH/g以50

上 120 mg KOH / g 以下であることが更に好ましい。

上記上限値以下であれば、他の成分との相溶性に優れ、溶剤再溶解性が良好になる。

【0110】

なお、塩型ブロック共重合体のうち、前記一般式(2)で表される化合物により塩形成されている塩型ブロック共重合体のアミン価は、JIS K 7237に記載の方法により測定される値とすることができる。前記一般式(2)の化合物は、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位とハロゲン原子側炭化水素が塩を形成するため、当該測定方法によっても塩形成の状態に変化をきたさず、アミン価を測定可能だからである。

一方で、塩型ブロック共重合体のうち、前記一般式(1)又は(3)で表される化合物により塩形成されている塩型ブロック共重合体のアミン価は、前述した塩形成前のブロック共重合体のアミン価から、下記のように算出することにより求められる。前記一般式(1)又は(3)で表される化合物は、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位と酸性基が塩を形成するため、このような塩型ブロック共重合体のアミン価を前記JIS K 7237に記載の方法により測定すると、塩形成の状態に変化をきたし、正確な値を測定することができないからである。

まず、前述の方法により、塩形成前のブロック共重合体のアミン価を求める。次に、¹³C-NMRを用いて、塩型ブロック共重合体の、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位に対する、前記一般式(1)又は(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物の反応率(塩形成されている末端の窒素部位比率)を測定する。前記一般式(1)又は(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物が塩形成した一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位は、アミン価が0になったとして、(JIS K 7237に記載の方法により測定される塩形成前ブロック共重合体(P1)のアミン価) × (¹³C-NMRスペクトルより算出される塩形成されている末端の窒素部位比率(%) / 100)により算出される、塩形成により消費したアミン価を、塩形成前のブロック共重合体のアミン価から差し引くことにより求められる。

塩型ブロック共重合体のアミン価 = {JIS K 7237に記載の方法により測定される塩形成前ブロック共重合体のアミン価} - {JIS K 7237に記載の方法により測定される塩形成前ブロック共重合体のアミン価} × {¹³C-NMRスペクトルより算出される塩形成されている末端の窒素部位比率(%) / 100}

【0111】

本発明に用いられる分散剤の酸価は、現像残渣の抑制効果が発現される点から、下限としては、1 mg KOH / g 以上であることが好ましい。中でも、現像残渣の抑制効果がより優れる点から、分散剤の酸価は2 mg KOH / g 以上であることがより好ましい。また、本発明に用いられる分散剤の酸価は、現像密着性の悪化や溶剤再溶解性の悪化を防止できる点から、上限としては、18 mg KOH / g 以下であることが好ましい。中でも、現像密着性、及び溶剤再溶解性が良好になる点から、分散剤の酸価は、16 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、14 mg KOH / g 以下であることがさらにより好ましい。

本発明に用いられる分散剤においては、塩形成前のブロック共重合体の酸価が1 mg KOH / g 以上であることが好ましく、2 mg KOH / g 以上であることがさらに好ましい。現像残渣の抑制効果が向上するからである。また、塩形成前のブロック共重合体の酸価の上限としては18 mg KOH / g 以下であることが好ましいが、16 mg KOH / g 以下であることがより好ましく、14 mg KOH / g 以下であることがさらにより好ましい。現像密着性、及び溶剤再溶解性が良好になるからである。

【0112】

前述のように塩形成前のブロック共重合体の酸価は、ブロック共重合体の固形分1 g 中に含まれる酸性成分を中和するために要する水酸化カリウムの質量(mg)を表し、JIS K 0070に記載の方法により測定される値である。

また、塩型ブロック共重合体が、前記一般式(2)で表される化合物により塩形成され

10

20

30

40

50

ている塩型ブロック共重合体の酸価も、JIS K 0070に記載の方法により測定される値である。前記一般式(2)の化合物は、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位とハロゲン原子側炭化水素が塩を形成するため、当該測定方法によっても塩形成の状態に変化をきたさず、測定可能だからである。

一方で、塩型ブロック共重合体が、前記一般式(1)又は(3)で表される化合物により塩形成されている塩型ブロック共重合体の場合、塩形成に用いられている酸性基は除いて酸価を算出することとする。塩形成に用いられている酸性基は、分散剤の酸価を増加させる酸性基としての機能を果たさないからである。そのため、本願では前記一般式(1)又は(3)で表される化合物により塩形成されている塩型ブロック共重合体の酸価は、下記式により得られる値で算出する。前記一般式(1)又は(3)で表される化合物により塩形成されている塩型ブロック共重合体の酸価を、前記JIS K 0070に記載の方法により測定すると、塩形成の状態に変化をきたし、正確な値を測定することができないからである。
10

【0113】

塩型ブロック共重合体の酸価 = {塩形成に用いられた前記一般式(1)又は(3)で表される化合物の全酸価 - 塩形成により消費する酸価} + 塩形成前ブロック共重合体の酸価

ここで、前記塩形成に用いられた前記一般式(1)又は(3)で表される化合物の全酸価は、前記JIS K 0070に記載の方法により測定することができる。一方、塩形成により消費する酸価については、NMRによって得られる塩形成比率より算出する。

塩形成により消費する酸価は、具体的には例えば、²⁰ ^{13}C -NMRスペクトルを核磁気共鳴装置を用いて測定し、得られたスペクトルデータのうち、末端の窒素部位において、塩形成されていない窒素原子に隣接する炭素原子ピークと、塩形成されている窒素原子に隣接する炭素原子ピークの積分値の比率より、末端の窒素部位総数に対する塩形成されている末端の窒素部位数の比率を算出する。 $\{\text{JIS K } 7237\text{に記載の方法により測定される塩形成前ブロック共重合体のアミン価}\} \times \{^{13}\text{C}-\text{NMRスペクトルより算出される塩形成されている末端の窒素部位比率} (\%) / 100\}$ により、消費したアミン価を算出し、この値が塩形成により消費した酸価と同値となる。

但し、一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位1モルに対して、前記一般式(1)で表される化合物を1モル以下で塩形成する場合、酸性基を1つ有する前記一般式(3)で表される化合物を1モル以下で塩形成する場合、又は、酸性基を2つ有する前記一般式(3)で表される化合物を0.5モル以下で塩形成する場合に、酸性基の全量が一般式(I)で表される構成単位が有する末端の窒素部位と塩形成していれば、塩形成後の塩型ブロック共重合体において、当該酸性基は酸価に影響を与えないことから、塩形成前のブロック共重合体と同じ酸価を有するものとすることができます。
30

一方、酸性基を2つ有する前記一般式(3)で表される化合物を上記よりも超えるモル数で添加する場合には、塩形成後にも分散剤中に塩形成していない酸性基が存在するため、前記式のように、塩形成していない酸性基の分の酸価を、塩形成前のブロック共重合体の酸価に加算して、分散剤の酸価を算出する。

【0114】

また、本発明において、分散剤のガラス転移温度は、現像密着性が向上する点から、⁴⁰ 30以上であることが好ましい。すなわち、分散剤が、塩形成前ブロック共重合体であっても、塩型ブロック共重合体であっても、そのガラス転移温度は、30以上であることが好ましい。分散剤のガラス転移温度が低いと、特に現像液温度（通常23程度）と同等以下であると、現像密着性が低下する恐れがある。これは、当該ガラス転移温度が現像液温度と同等以下であると、現像時に分散剤の運動が大きくなり、その結果、現像密着性が悪化するからと推定される。ガラス転移温度が現像液温度より高いと現像時の分散剤の分子運動が抑制されることから、現像密着性の低下が抑制されると推定される。

分散剤のガラス転移温度は、現像密着性の点から中でも32以上が好ましく、35以上がより好ましい。一方、精秤が容易など、使用時の操作性の観点から、200以下であることが好ましい。
50

本発明における分散剤のガラス転移温度は、JIS K 7121に準拠し、示差走査熱量測定(DSC)により測定することにより求めることができる。

【0115】

但し、塩形成をしていないブロック共重合体のガラス転移温度(T_g)は下記式で計算し、指標とすることができます。

$$\frac{1}{T_g} = \left(\frac{X_i}{T_{gi}} \right)$$

ここでは、ブロック共重合体は*i*=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。 X_i は*i*番目のモノマーの重量分率($X_i=1$)、 T_{gi} は*i*番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただし $\frac{1}{T_g}$ は*i*=1からnまでの和をとる。なお、各モノマーの単独重合体のガラス転移温度の値(T_{gi})は、Polymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用することができる。

10

当該計算値によるガラス転移温度は、上記DSCによる測定値とほぼ同様の値となるため、塩形成をしていないブロック共重合体のガラス転移温度の指標とすることができます。

【0116】

本発明の色材分散液において、分散剤としては、前記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体の少なくとも1種を用い、その含有量は、用いる色材の種類、更に後述するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物中の固形分濃度等に応じて適宜選定される。

分散剤の含有量は、分散性及び分散安定性の点から、色材分散液中の全固形分100質量部に対して、3~45質量部、より好ましくは5~35質量部の割合で配合することが好みしい。

20

特に色材濃度が高い塗膜乃至着色層を形成する場合には、分散剤の含有量は、色材分散液中の全固形分100質量部に対して、3~25質量部、より好ましくは5~20質量部の割合で配合することが好みしい。

尚、本発明において固形分は、上述した溶剤以外のもの全てであり、溶剤中に溶解しているモノマー等も含まれる。

【0117】

[溶剤]

本発明に用いられる溶剤としては、色材分散液中の各成分とは反応せず、これらを溶解もしくは分散可能な有機溶剤であればよく、特に限定されない。溶剤は単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

30

溶剤の具体例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*i*-プロピルアルコール、メトキシアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、ヒドロキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシプロピオン酸エチル、*n*-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、酪酸*n*-ブチル、クロヘキサノールアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート、ブチルカルビトールアセテート(BCA)などのカルビトールアセテート系溶剤；プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート等のジアセテート類；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ジメチルエーテル、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エチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミ

40

50

ド溶剤； - ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；テトラヒドロフランなどの環状エーテル系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などの有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中ではグリコールエーテルアセテート系溶剤、カルピトールアセテート系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、エステル系溶剤が他の成分の溶解性の点で好適に用いられる。中でも、本発明に用いる溶剤としては、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、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ブチルカルビトールアセテート（B C A）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、及び、3-メトキシブチルアセテートよりなる群から選択される1種以上であることが、他の成分の溶解性や塗布適性の点から好ましい。
10

【0118】

また、現像性や溶剤再溶解性等の観点から、2種類以上の溶剤を含有する混合溶剤を使用するのも好ましい。

【0119】

混合溶剤を使用する場合、第1溶剤としては、安全性の高い；適度な揮発性を持つ；適度な溶解性を持つために分散性が良好である；等の理由から、前記したグリコールエーテルアセテート系溶剤を使用するのが好ましい。また、その中でも、沸点（大気圧における沸点をいう。以下同じ。）が150未満である2-メトキシエチルアセテート、又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）が特に好ましい。
20

【0120】

第2溶剤（第1溶剤以外の溶剤）としては、アルコール性水酸基を有する溶剤や、沸点150以上の溶剤が好ましい。

第2溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0121】

第2溶剤としてアルコール性水酸基を有する溶剤を使用すると、分散性が良好になり溶剤再溶解性が良好になりやすい。
30

アルコール性水酸基を有する溶剤の例としては、上記アルコール系溶剤、上記カルピトール系溶剤、上記グリコールエーテル系溶剤が挙げられ、具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点121）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（沸点174）等が挙げられる。

【0122】

混合溶剤を使用する場合に、アルコール性水酸基を有する溶剤の含有量は、全溶剤中10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。

上記範囲内であると、分散剤の溶解性が良好になりやすく、また、分散剤の第1溶剤への溶解を阻害しなくなるため、分散安定性が良好になりやすい。
40

【0123】

第1溶剤が沸点150未満の溶剤である場合、第2溶剤として沸点150以上の溶剤を使用すると、乾燥ムラが発生し難くなり、異物が生じ難く、溶剤再溶解性も良好になり易い。

沸点150以上の溶剤の例としては、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点179）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート（沸点188）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点179）、3-メトキシブチルアセテート（沸点172）等が挙げられる。

【0124】

混合溶剤を使用する場合、沸点 150 以上の溶剤の含有量は、全溶剤中 40 質量 % 以下が好ましく、30 質量 % 以下がより好ましい。また、3 質量 % 以上が好ましく、5 質量 % 以上がより好ましく、10 質量 % 以上が更に好ましい。

上記範囲内であると、乾燥ムラが発生しにくく、また、乾燥時間が長くなり過ぎず生産性が良好となる。

【0125】

上記「沸点 150 以上の溶剤」の沸点は、乾燥時間が長くなり過ぎない等の点から、240 以下であることが好ましく、200 以下であることが特に好ましい。

【0126】

本発明の色材分散液は、以上のような溶剤を、当該溶剤を含む色材分散液全量に対して、通常、55 ~ 95 質量 % の範囲内であることが好ましく、中でも 65 ~ 90 質量 % の範囲内であることが好ましく、70 ~ 88 質量 % の範囲内であることがより好ましい。溶剤が少なすぎると、粘度が上昇し、分散性が低下しやすい。また、溶剤が多すぎると、色材濃度が低下し、目標とする色度座標に達成することが困難な場合がある。10

【0127】

(その他の成分)

本発明の色材分散液には、本発明の効果が損なわれない限り、更に必要に応じて、分散補助樹脂、その他の成分を配合してもよい。

分散補助樹脂としては、例えば後述するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物で例示されるアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂の立体障害によって色材粒子同士が接触しにくくなり、分散安定化することやその分散安定化効果によって分散剤を減らす効果がある場合がある。20

また、その他の成分としては、例えば、濡れ性向上のための界面活性剤、密着性向上のためのシランカップリング剤、消泡剤、ハジキ防止剤、酸化防止剤、凝集防止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0128】

本発明の色材分散液は、後述するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を調製するための予備調製物として用いられる。すなわち、色材分散液とは、後述のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を調製する前段階において予備調製される、(組成物中の色材成分質量) / (組成物中の色材成分以外の固形分質量) 比の高い色材分散液である。具体的には、(組成物中の色材成分質量) / (組成物中の色材成分以外の固形分質量) 比は通常 1.0 以上である。色材分散液と、後述する各成分とを混合することにより、分散性に優れたカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を調製することができる。30

【0129】

[色材分散液の製造方法]

本発明において、色材分散液の製造方法は、前記色材が、前記分散剤により、溶剤中に分散された色材分散液が得られる方法であれば特に限定されない。中でも、色材の分散性及び分散安定性に優れる点から、以下の 2 つの製造方法のうちのいずれかとすることが好ましい。

【0130】

即ち、本発明に係る色材分散液の第一の製造方法は、前記分散剤を準備する工程と、溶剤中、前記分散剤の存在下で、色材を分散する工程とを有するものである。溶剤中、前記分散剤の存在下で、2 種以上の色材を共分散しても良いし、1 種以上の色材を分散乃至共分散した後、2 種以上の色材分散液を混合することにより本発明の色材分散液を得ても良い。

【0131】

また、塩型プロック共重合体である分散剤を用いる場合の本発明に係る色材分散液の第二の製造方法は、溶剤と、前記プロック共重合体と、前記一般式 (1) ~ (3) よりなる群から選択される 1 種以上の化合物と、色材とを混合して、前記一般式 (I) で表される構成単位が有する末端の窒素部位の少なくとも一部と、前記化合物とを塩形成しながら、4050

色材を分散する工程とを有するものである。このような塩形成しながら色材を分散する場合においても、2種以上の色材を共分散しても良いし、1種以上の色材を分散乃至共分散した後、2種以上の色材分散液を混合することにより本発明の色材分散液を得ても良い。

【0132】

塩型ブロック共重合体を用いる場合において、上記第一の製造方法によれば、塩型ブロック共重合体を調製した後に、当該塩型ブロック共重合体を分散剤として用いて色材を分散するため、塩形成前のブロック共重合体と、前記一般式(1)～(3)よりなる群から選択される1種以上の化合物の反応終点や反応率を正確に確認することができる点から好ましい。

また、上記第二の製造方法によれば、塩型ブロック共重合体の分散剤を調製しながら、色材を分散するため、塩型ブロック共重合体が自己凝集することがなく、色材分散液を効率よく調製することができ、また、分散性を向上することができる。

【0133】

上記第一の製造方法及び上記第二の製造方法において色材は、従来公知の分散機を用いて分散することができる。

分散機の具体例としては、2本ロール、3本ロール等のロールミル、ボールミル、振動ボールミル等のボールミル、ペイントコンディショナー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミル等のビーズミルが挙げられる。ビーズミルの好ましい分散条件として、使用するビーズ径は0.03～3.0mmが好ましく、より好ましくは0.05～2.0mmである。

【0134】

具体的には、ビーズ径が比較的大きめな2.0mmジルコニアビーズで予備分散を行い、更にビーズ径が比較的小さめな0.1mmジルコニアビーズで本分散することが挙げられる。また、分散後、0.5～2μmのフィルターで濾過することが好ましい。

【0135】

[カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物]

本発明に係るカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、色材と、分散剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤と、溶剤とを含有するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物であって、

前記色材が、C.I.ピグメントグリーン59、及び黄色色材を含み、

前記分散剤が、下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であることを特徴とする。

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、前記本発明の色材分散液と同様に色材分散安定性に優れ、また前記本発明の色材分散液の項で述べたように、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度で色再現性に優れた着色層を形成可能である。

また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、PG59及び黄色色材に、分散剤として一般式(I)で表される構成単位を有する重合体を組み合わせるため、前記本発明の色材分散液の項で述べたように、現像残渣の発生が抑制されながら、溶剤再溶解性に優れた着色層を形成可能である。

【0136】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、色材と、分散剤と、溶剤と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤とを少なくとも含有するものであり、本発明の効果を損なわない範囲で、更に他の成分を含有してもよいものである。以下、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物に含まれる各成分について説明するが、色材のうち必須成分であるPG59及び黄色色材、分散剤、及び溶剤については、上記本発明の色材分散液において説明したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0137】

<色材>

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物における色材は、必須成分としてPG59及び黄色色材を含むが、色調を調整するために、更に他の顔料を組み合わせて用いて

10

20

30

40

50

もよい。

カラーフィルタの着色層を形成した際に所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されず、種々の有機顔料、無機顔料、分散可能な染料を、単独で又は2種以上混合して用いることができる。中でも有機顔料は、発色性が高く、耐熱性も高いので、好ましく用いられる。有機顔料としては、例えばカラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。

他の色材としては、中でも他の緑色色材、青色色材、オレンジ色色材が好ましく用いられる。

10

【0138】

他の色材としては、例えば以下が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

オレンジ色色材として、C.I.ピグメントオレンジ1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73；

青色色材として、C.I.ピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、60；

緑色色材として、C.I.ピグメントグリーン7、36、58。

【0139】

また、上記分散可能な染料としては、染料に各種置換基を付与したり、公知のレーキ化(造塩化)手法を用いて、溶剤に不溶化することにより分散可能となった染料や、溶解度の低い溶剤と組み合わせて用いることにより分散可能となった染料が挙げられる。このような分散可能な染料と、前記分散剤とを組み合わせて用いることにより当該染料の分散性や分散安定性を向上することができる。

20

分散可能な染料としては、従来公知の染料の中から適宜選択することができる。このような染料としては、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、アントラキノン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、シアニン染料、ナフトキノン染料、キノンイミン染料、メチル染料、フタロシアニン染料などを挙げることができる。

なお、目安として、10gの溶剤(又は混合溶剤)に対して染料の溶解量が10mg以下であれば、当該溶剤(又は混合溶剤)において、当該染料が分散可能であると判定することができる。

30

【0140】

中でも、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物においては、更にC.I.ピグメントグリーン58及びC.I.ピグメントグリーン7の少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、目標色度を達成しつつ、表示不良を抑制しながら、高輝度な緑色画素を形成可能となる点からは、更にPG58を含むことが好ましい。PG59とPG58とを混合して用いると、PG58単独で用いるよりも、色再現性を広くして、前記P/V比を低減し、且つ輝度も向上することができる。

また、中でも、目標色度を達成しつつ、表示不良を抑制しながら、前記P/V比をより低減し、現像耐性等の製版性を向上する点からは、更にPG7を含むことが好ましい。

40

【0141】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、色材全体に対するPG59の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点から、PG59を含む色材全体に対して、PG59を5~95質量%含有することが好ましく、10~90質量%含有することがより好ましく、20~80質量%含有することがより更に好ましい。

【0142】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、PG59に対する黄色色材の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも

50

、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点から、PG59を100質量部に対して、黄色色材を10～900質量部含有することが好ましく、20～400質量部含有することがより好ましい。

【0143】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、黄色色材は、適宜選択され、1種単独又は2種以上混合して用いられるが、中でも、PY138、PY139、PY185、PY150及びその誘導体顔料よりなる群から選択される1種以上を用いることが、表示不良の発生が抑制されながら、高輝度及び高コントラストで色再現性に優れた着色層を達成し易い点から好ましい。

本発明においては、中でもPY150及びその誘導体顔料は、 $y = 0.550 \sim 0.610$ 、 $x = 0.205 \sim 0.324$ の色度領域を表示する場合に用いることが好ましく、前記色度領域において前記P/V比をより低減し易い点から好ましい。

また、PY138は、 $y = 0.550 \sim 0.610$ 、 $x = 0.205 \sim 0.324$ の色度領域において高輝度を達成する場合に用いることが好ましく、中でも $x = 0.246 \sim 0.324$ の色度領域において高輝度を達成する場合に用いることが好ましい。

また、PY185は、色再現域を広げるのに適しており、 $y = 0.610 \sim 0.626$ の場合でも、 $x = 0.205 \sim 0.324$ の色度領域を表示するのに好ましく、更に $y = 0.659$ もの色度領域を表示する場合に用いることが好ましい。

【0144】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、中でも、PY150及びその誘導体顔料の少なくとも1種と、PY138とを組み合わせて用いる場合には、所望の色度、輝度、及び膜厚に合わせて適宜調整されればよいが、PY150及びその誘導体顔料の少なくとも1種の合計量と、PY138との比が5：95～95：5であることが好ましい。中でも輝度と前記P/V比の点からは、PY150及びその誘導体顔料の少なくとも1種の合計量と、PY138との比が10：90～90：10であることが更に好ましく、輝度とP/Vの点からは、20：80～80：20であることがより更に好ましい。

【0145】

また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、PG59以外の緑色色材を更に含有する場合、色材全体に対するPG59を含む緑色色材の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点から、色材全体に対して、PG59を含む緑色色材を10～90質量%含有することが好ましく、20～80質量%含有することがより好ましい。

また、PG59を含む緑色色材に対する黄色色材の含有割合は、所望の色度に合わせて適宜調整されればよく、特に限定されない。中でも、表示不良の発生が抑制されながら、色再現性を広くして輝度を高くする点から、PG59を含む緑色色材を100質量部に対して、黄色色材を10～900質量部含有することが好ましく、20～400質量部含有することがより好ましい。

【0146】

また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において、PG58及びPG7の少なくとも1種を更に含有する場合、PG59を含む緑色色材全体に対して、PG58及びPG7の少なくとも1種を5～50質量%含有することが好ましく、中でも表示不良と輝度と前記P/V比の点からは、5～40質量%含有することがより好ましく、輝度と前記P/V比の点からは、更に5～30質量%含有することがより更に好ましい。

【0147】

また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物においては、本発明の効果が損なわれない範囲で、色材中に、緑色色材及び黄色色材以外の他の色材を更に含んでいても良いが、PG59を含む緑色色材と、黄色色材との合計含有量は、色材全体に対して、70～100質量%であることが好ましく、中でも80～100質量%であることがより好

ましい。

【0148】

<アルカリ可溶性樹脂>

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は酸性基を有するものであり、バインダー樹脂として作用し、かつパターン形成する際に用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に可溶性であるものの中から、適宜選択して使用することができる。

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂は、酸性基としてカルボキシ基を有する樹脂であり、具体的には、カルボキシ基を有するアクリル系共重合体、カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、側鎖にカルボキシ基を有するとともに、さらに側鎖にエチレン性不飽和基等の光重合性官能基を有するものである。光重合性官能基を含有することにより形成される硬化膜の膜強度が向上するからである。また、これらアクリル系共重合体、及びエポキシアクリレート樹脂は、2種以上混合して使用してもよい。10

【0149】

カルボキシ基を有するアクリル系共重合体は、カルボキシ基含有エチレン性不飽和モノマーとこれ以外のエチレン性不飽和モノマーを共重合して得られる。

【0150】

カルボキシ基を有するアクリル系共重合体の具体例としては、例えば、特開2013-029832号公報に記載のものを挙げることができ、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のカルボキシ基を有しないモノマーと、(メタ)アクリル酸及びその無水物から選ばれる1種以上とからなるコポリマーを例示できる。また、上記のコポリマーに、例えばグリシジル基、水酸基等の反応性官能基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させるなどして、エチレン性不飽和結合を導入したポリマー等も例示できるが、これらに限定されるものではない。20

これらの中で、コポリマーにグリシジル基又は水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を付加等することにより、着色層の感度や膜強度がより安定なものとなる点で、特に好適である。

【0151】

カルボキシ基を有しないモノマーとしては、炭化水素環を有することが好ましい。本発明者らは、着色層内に嵩高い炭化水素環が含まれることにより、得られた着色層の耐溶剤性、耐熱性が高くなるとの知見を得た。30

このような炭化水素環としては、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素環、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、及びこれらの組み合わせが挙げられ、炭化水素環がアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、アミド基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

炭化水素環は、1価の基として含まれていても良いし、2価以上の基として含まれても良い。

【0152】

炭化水素環の具体例としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカン(ジシクロペタン)、アダマンタン等の脂肪族炭化水素環；ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン等の芳香族炭化水素環；ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベン等の鎖状多環や、カルド構造(下記化学式(A))等が挙げられる。40

【0153】

炭化水素環として、脂肪族炭化水素環を含む場合には、着色層の耐熱性や密着性が向上すると共に、得られた着色層の輝度が向上する点から好ましい。

また、前記カルド構造(下記化学式(A))を含む場合には、着色層の硬化性が向上し、耐溶剤性(NMP膨潤抑制)が向上する点から特に好ましい。

【0154】

10

20

30

40

50

アルカリ性可溶性樹脂は、2つ以上の環が2以上の原子を共有した構造を有する脂肪族炭化水素環である、架橋環式炭化水素環を有するのも好ましい。

架橋環式炭化水素環の具体例としては、ノルボルナン、イソボルナン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカン、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デセン、トリシクロペンテン、トリシクロペンタン、トリシクロペントジエン、ジシクロペントジエン；これらの基の一部が置換基によって置換された基が挙げられる。

上記置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、水酸基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0155】

架橋環式炭化水素環の炭素数は、他の材料との相溶性やアルカリ現像液に対する溶解性の観点から、下限は5以上が好ましく、7以上が特に好ましい。上限は、12以下が好ましく、10以下が特に好ましい。10

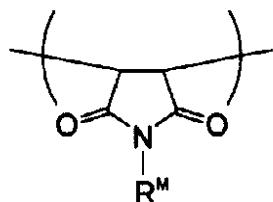
【0156】

また、アルカリ性可溶性樹脂は、下記一般式(4)で表されるマレイミド構造を有するのも好ましい。

【0157】

【化7】

式(4)



20

[一般式(4)において、R^Mは、置換されていてもよい炭化水素環である。]

【0158】

アルカリ性可溶性樹脂が、一般式(4)で表されるマレイミド構造を有する場合、炭化水素環に窒素原子を有するため、前記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体である塩基性分散剤との相溶性が非常によく、現像残渣の抑制効果が向上する。30

【0159】

一般式(4)のR^Mにおける、置換されていてもよい炭化水素環の具体例としては、前記炭化水素環の具体例と同様のものが挙げられる。

例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の脂肪族炭化水素環や、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、メトキシフェニル基、ベンジル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環、これらの基の一部が置換基によって置換された基が挙げられる。

【0160】

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂において、カルボキシ基を有する構成単位とは別に、上記炭化水素環を有する構成単位を有するアクリル系共重合体を用いることが、各構成単位量を調整しやすく、上記炭化水素環を有する構成単位量を増加して当該構成単位が有する機能を向上させやすい点から好ましい。40

カルボキシ基を有する構成単位と、上記炭化水素環とを有するアクリル系共重合体は、前述の“共重合可能なその他のモノマー”として炭化水素環を有するエチレン性不飽和モノマーを用いることにより調製することができる。

【0161】

カルボキシ基含有共重合体におけるカルボキシ基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合は、通常、5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。この場合、カル50

ボキシ基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合割合が5質量%未満では、得られる塗膜のアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、パターン形成が困難になる。また、共重合割合が50質量%を超えると、アルカリ現像液による現像時のパターンの欠けやパターン表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

【0162】

カルボキシ基含有共重合体の好ましい重量平均分子量(M_w)は、好ましくは1,000～50,000の範囲であり、さらに好ましくは3,000～20,000である。1,000未満では硬化後のバインダー機能が著しく低下する場合があり、50,000を超えるとアルカリ現像液による現像時に、パターン形成が困難となる場合がある。

なお、カルボキシ基含有共重合体の上記重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレンを標準物質とし、THFを溶離液としてショウデックスGPCシステム-21H(Shodex GPC System-21H)により測定することができる。10

【0163】

カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート化合物が適している。

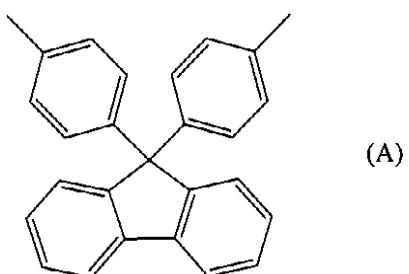
エポキシ化合物、不飽和基含有モノカルボン酸、及び酸無水物は、公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

【0164】

カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、中でも、分子内に、下記化学式(A)に示すフルオレン骨格に二つのベンゼン環が結合した構造(カルド構造)を含むものが、表示不良抑制効果が向上し、且つ、着色層の硬化性が向上し、また着色層の残膜率が高くなる点から好ましい。20

【0165】

【化8】



【0166】

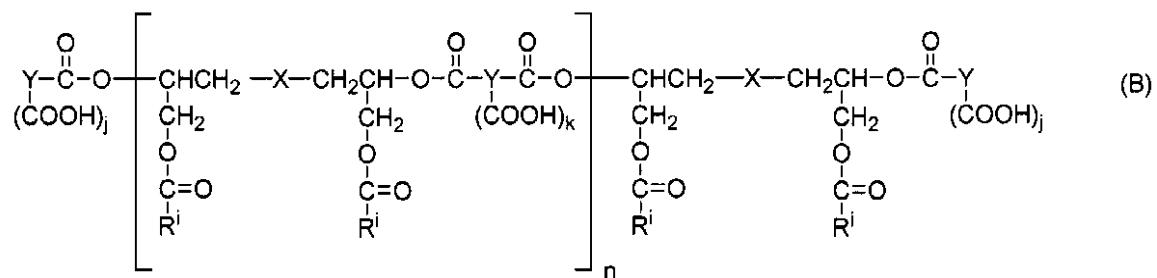
前記カルド構造を含むカルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(以下、カルド樹脂という)は、正確なメカニズムは不明であるが、フルオレン骨格が共役系を含むため、ラジカルに対して高感度であると考えられ、後述するオキシムエステル系光重合開始剤とカルド樹脂を組み合わせることで、感度、現像性、現像密着性等の要求性能を向上することができる。また、カルド樹脂は、溶剤再溶解性が高いため、高色濃度においても、凝集物がない着色樹脂組成物を設計することができる点からも好ましい。30

【0167】

カルド樹脂としては、例えば、特開2007-119720号公報に記載された下記一般式(B)で表される重合性化合物、及び特開2006-308698号公報に記載されたフルオレン骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレートと多塩基酸の反応物(重縮合物)等が好ましく挙げられる。

【0168】

【化 9】

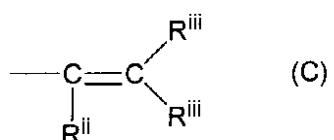


10

(ここで、上記一般式(B)中、Xは下記一般式(D)で表される基を示し、Yはそれぞれ独立して、多価カルボン酸またはその酸無水物の残基を示し、Rⁱは下記一般式(C)で表される基を示し、jは0～4の整数、kは0～3の整数、nは1以上の整数である。)

[0 1 6 9]

【化 1 0】

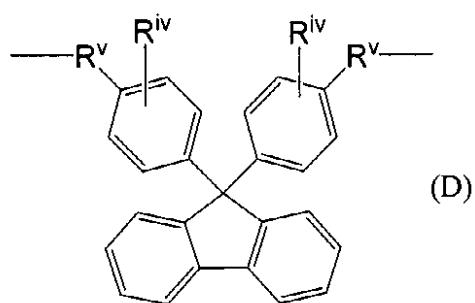


20

(ここで、上記一般式(C)中、Rⁱⁱは水素原子またはメチル基、Rⁱⁱⁱはそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示す。)

【 0 1 7 0 】

【化 1 1】



30

(ここで、上記一般式(D)中、 R^{iv} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基、またはハロゲン原子、 R^v は- $O-$ または- OCH_2CH_2O- を示す。)

40

[0 1 7 1]

本発明に用いられるカルド樹脂は、例えば、フルオレンビスフェノール化合物をエポキシ化してフルオレンビスフェノール化合物のエポキシ化合物とし、これに(メタ)アクリル酸を反応させてエポキシ(メタ)アクリレートとし、このエポキシ(メタ)アクリレートに多価カルボン酸又はその酸無水物と反応させることにより得ることができる。

フルオレンビスフェノール化合物としては、上記一般式(D)において、R^vが-O-であり、この-O-が-OHとなったものが好ましく挙げられる。

50

ロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) フルオレン、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル) フルオレン、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル) フルオレン、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - ブロモフェニル) フルオレン、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクロロフェニル) フルオレン、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジブロモフェニル) フルオレン等のビスフェノール化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0172】

前記のフルオレン骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂の反応に使用される多価カルボン酸及びその酸無水物としては、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、グルタル酸等のジカルボン酸またはそれらの酸無水物；ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、4 - (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 1 , 2 - ジカルボン酸、ブantanテトラカルボン酸、ピロメリット酸等のテトラカルボン酸またはそれらの酸無水物；トリメリット酸またはその酸無水物等のトリカルボン酸またはそれらの酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いることができ、2種以上を併用することもできる。

本発明に用いられるカルド樹脂としては、好ましくはフルオレンエポキシ(メタ)アクリル酸誘導体とジカルボン酸無水物及び/又はテトラカルボン酸二無水物との付加生成物であるフルオレン骨格を有するエポキシ(メタ)アクリレート酸付加物が挙げられる。

本発明に用いることができるカルド樹脂の市販品の商品名としては、INR - 16M(ナガセケムテック(株)製)等が挙げられる。

カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、それぞれ1種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0173】

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その含有量としては特に制限はないが、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対してアルカリ可溶性樹脂は好ましくは5~60質量%、さらに好ましくは10~40質量%の範囲内である。アルカリ可溶性樹脂の含有量が上記下限値よりも少ないと、充分なアルカリ現像性が得られない場合があり、また、アルカリ可溶性樹脂の含有量が上記上限値よりも多いと、現像時に膜荒れやパターンの欠けが発生する場合がある。尚、本発明において固形分は、上述した溶剤以外のもの全てであり、液状の多官能モノマー等も含まれる。

【0174】

<多官能モノマー>

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられる多官能モノマーは、後述する光開始剤によって重合可能なものであればよく、特に限定されず、通常、エチレン性不飽和二重結合を2つ以上有する化合物が用いられ、特にアクリロイル基又はメタクリロイル基を2つ以上有する、多官能(メタ)アクリレートであることが好ましい。

このような多官能(メタ)アクリレートとしては、従来公知のものの中から適宜選択して用いればよい。具体例としては、例えば、特開2013-029832号公報に記載のもの等が挙げられる。

【0175】

これらの多官能(メタ)アクリレートは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物に優れた光硬化性(高感度)が要求される場合には、多官能モノマーが、重合可能な二重結合を3つ(三官能)以上有するものであるものが好ましく、3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートのコハク酸変性物、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ペンタ(メタ)アクリレートのコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が好ましい。

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられる上記多官能モノマーの含有量は、特に制限はないが、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して多官能モノマーは好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～40質量%の範囲内である。多官能モノマーの含有量が上記下限値より少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が現像時に溶出する場合があり、また、多官能モノマーの含有量が上記上限値より多いとアルカリ現像性が低下するおそれがある。
10

【0176】

<光開始剤>

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられる光開始剤としては、特に制限はなく、従来知られている各種光開始剤の中から、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。具体例としては、例えば、特開2013-029832号公報に記載のもの等が挙げられる。

光開始剤としては、1種のみ用いてもよいが、2種以上の化合物を併用してもよい。光開始剤としては、中でも、パターンの欠け発生の抑制効果、及び水染み発生抑制効果が高い点から、オキシムエステル系光開始剤を含むことが好ましい。酸価を有する分散剤を用いると、特に水染みが発生し易い傾向があるが、オキシムエステル系光開始剤を組み合わせると水染み発生を抑制できる点から好適に用いられる。なお、水染みとは、アルカリ現像後、純水でリーンスした後に、水が染みたような跡が発生するこの現象をいう。このような水染みは、ポストベーク後に消えるので製品としては問題がないが、現像後にパターニング面の外観検査において、ムラ異常として検出されてしまい、正品と異常品の区別がつかないという問題が生じる。そのため、外観検査において検査装置の検査感度を下げる
20と、結果として最終的なカラーフィルタ製品の歩留まり低下を引き起こし、問題となる。

【0177】

当該オキシムエステル系光開始剤としては、分解物によるカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の汚染や装置の汚染を低減する点から、中でも、芳香環を有するものが好ましく、芳香環を含む縮合環を有するものがより好ましく、ベンゼン環とヘテロ環を含む縮合環を有することがさらに好ましい。
30

オキシムエステル系光開始剤としては、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-、2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]、1-(o-アセチルオキシム)、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2010-527339、特表2010-527338、特開2013-041153等に記載のオキシムエステル系光開始剤の中から適宜選択できる。市販品として、イルガキュアOXE-01、イルガキュアOXE-02、イルガキュアOXE-03(以上、BASF社製)、ADEKA OPT-N-1919、アデカアークルズNCI-930、アデカアーカルズNCI-831(以上、ADEKA社製)、TR-PBG-304、TR-PBG-326、TR-PBG-345、TR-PBG-3057(以上、常州強力電子新材料社製)などを用いても良い。
40

【0178】

本発明に用いられる当該オキシムエステル系光開始剤としては、中でもアルキルラジカルを発生するオキシムエステル系光開始剤を用いることが、更にメチルラジカルを発生するオキシムエステル系光開始剤を用いることが、G59を用いて広い色再現域を達成するために色材濃度を高くした感光性樹脂組成物に対しても硬化性に優れ、現像耐性、パターンの欠け発生の抑制効果、及び水染み発生抑制効果が優れる点から好ましい。アルキルラジカルは、アリールラジカルと比べてラジカル移動が活性化し易いことが推定される。ア
50

ルキルラジカルを発生するオキシムエステル系光開始剤としては、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)（商品名：イルガキュアOXE-02、BASF製）、メタノン，[8-[[(アセチルオキシ)イミノ][2-(2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ)フェニル]メチル]-11-(2-エチルヘキシル)-11H-ベンゾ[a]カルバゾール-5-イル]，(2,4,6-トリメチルフェニル)（商品名：イルガキュアOXE-03、BASF製）、エタノン，1-[9-エチル-6-(1,3-ジオキソラン，4-(2-メトキシフェノキシ)-9H-カルバゾール-3-イル]，1-(o-アセチルオキシム)（商品名ADEKA OPT-N-1919、ADEKA社製）、メタノン，(9-エチル-6-ニトロ-9H-カルバゾール-3-イル)[4-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ-2-メチルフェニル]，o-アセチルオキシム（商品名アデカアークルズNCI-831、ADEKA社製）、1-プロパノン，3-シクロペンチル-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)（商品名TR-PBG-304、常州強力電子新材料社製）、1-プロパノン，3-シクロペンチル-1-[2-(2-ピリミジニルチオ)-9H-カルバゾール-3-イル]，1-(o-アセチルオキシム)（商品名TR-PBG-314、常州強力電子新材料社製）、エタノン，2-シクロヘキシル-1-[2-(2-ピリミジニルチオ)-9H-カルバゾール-3-イル]，1-(o-アセチルオキシム)（商品名TR-PBG-331、常州強力電子新材料社製）、1-オクタノン，1-[4-[3-[1-[(アセチルオキシ)イミノ]エチル]-6-[4-[(4,6-ジメチル-2-ピリミジニル)チオ]-2-メチルベンゾイル]-9H-カルバゾール-9-イル]フェニル]，1-(o-アセチルオキシム)（商品名：EXTA-9、ユニオンケミカル製）等が挙げられる。

【0179】

また、オキシムエステル系光開始剤に、3級アミン構造を有する光開始剤を組み合わせて用いることが、感度向上の点から、好ましい。3級アミン構造を有する光開始剤は、分子内に酸素クエンチャーである3級アミン構造を有するため、開始剤から発生したラジカルが酸素により失活し難く、感度を向上させることができるからである。上記3級アミン構造を有する光開始剤の市販品としては、例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（例えばイルガキュア907、BASF社製）、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン（例えばイルガキュア369、BASF社製）、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン（例えば、ハイキュアABP、川口薬品製）などが挙げられる。

【0180】

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられる光開始剤の含有量は、特に制限はないが、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して光開始剤は好ましくは3～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%の範囲内である。この含有量が上記下限値より少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が現像時に溶出する場合があり、一方上記上限値より多いと、得られる着色層の黄変性が強くなつて輝度が低下する場合がある。

【0181】

<メルカプト化合物>

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、更にメルカプト化合物を含有することが、水染み発生抑制効果が向上する点から好ましい。

また、本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、前記オキシムエステル系光開始剤と、メルカプト化合物とを組み合わせて含有すると、水染み発生抑制効果が更に向上的点、及び、細線パターンを形成する際に、直線性がより向上したり、マスク線幅の設計通りに細線パターンを形成する能力が向上する点から好ましい。なお、「直線性が向

上する」とは、着色組成物を塗布した後の現像工程において形成される着色層の端部の凹凸が少なく、直線状または略直線状に形成されることをいう。

【0182】

メルカブト化合物は、連鎖移動剤として機能し得るものであり、反応の遅いラジカルからラジカルを受け取って反応を早め、硬化性を向上するという性質を有する。

メルカブト化合物としては、例えば、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブトベンゾオキサゾール、2-メルカブトベンゾイミダゾール、2-メルカブト-5-メトキシベンゾチアゾール、2-メルカブト-5-メトキシベンゾイミダゾール、3-メルカブトプロピオン酸、3-メルカブトプロピオン酸メチル、3-メルカブトプロピオン酸エチル、3-メルカブトプロピオン酸オクチル、1,4-ビス(3-メルカブトブチリルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカブトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペントエリスリトールテトラキス(3-メルカブトブチレート)、ペントエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)、ジペントエリスリトールヘキサキス(3-メルカブトプロピオネート)、およびテトラエチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)等が挙げられる。10

メルカブト化合物としては、単独で又は2種以上組み合わせて用いても良く、中でも、メルカブト基を1分子中に2個以上有する多官能メルカブト化合物からなる群から選択される1種以上を用いることが、架橋密度が高くなり、水染み抑制効果が向上する点から好ましい。20

また、長期保存した場合にも、良好な水染み抑制効果が維持され易い点から、メルカブト基が結合する炭素原子が第2級炭素原子である2級メルカブト基を有する2級メルカブト化合物が好ましく、更に当該2級メルカブト基を1分子中に2個以上有する多官能2級メルカブト化合物であることがより好ましい。

【0183】

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物において用いられるメルカブト化合物の含有量は、特に制限はないが、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して、メルカブト化合物は、0.2~7質量%、さらに0.5~5質量%の範囲内であることが、前記効果を十分に発揮させる点から好ましい。30

【0184】

<任意添加成分>

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤を含むものであつてもよい。

添加剤としては、例えば、酸化防止剤の他、重合停止剤、連鎖移動剤、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、密着促進剤等などが挙げられる。

【0185】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、更に酸化防止剤を含有することが、耐熱性の点から好ましい。酸化防止剤は従来公知のものの中から適宜選択すればよい。酸化防止剤の具体例としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ヒドラジン系酸化防止剤等が挙げられ、耐熱性の点から、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。40

【0186】

また、界面活性剤及び可塑剤の具体例としては、例えば、特開2013-029832号公報に記載のものが挙げられる。

【0187】

<カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物における各成分の配合割合>

色材の合計の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して、3~65質量%、より好ましくは4~60質量%の割合で配合することが好ましい。上記下限値以上であれば、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を所定の膜厚(通常は150

. 0 ~ 5 . 0 μm) に塗布した際の着色層が充分な色濃度を有する。また、上記上限値以下であれば、保存安定性に優れると共に、充分な硬度や、基板との密着性を有する着色層を得ることができる。特に色材濃度が高い着色層を形成する場合には、色材の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して、15 ~ 65 質量%、より好ましくは25 ~ 60 質量%の割合で配合することが好ましい。

また、分散剤の含有量としては、色材を均一に分散することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して1 ~ 40 質量%用いることができる。更に、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して2 ~ 30 質量%の割合で配合するのが好ましく、特に3 ~ 25 質量%の割合で配合するのが好ましい。上記下限値以上であれば、色材の分散性及び分散安定性に優れ、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の保存安定性により優れている。また、上記上限値以下であれば、現像性が良好なものとなる。特に色材濃度が高い着色層を形成する場合には、分散剤の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して、2 ~ 25 質量%、より好ましくは3 ~ 20 質量%の割合で配合することが好ましい。なお、分散剤の質量は、塩型ブロック共重合体の場合、塩形成前の前記ブロック共重合体と、上記一般式(1) ~ (3)よりなる群から選択される1種以上の化合物との合計の質量である。

また、溶剤の含有量は、着色層を精度良く形成することができる範囲で適宜設定すればよい。該溶剤を含むカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の全量に対して、通常、55 ~ 95 質量%の範囲内であることが好ましく、中でも、65 ~ 88 質量%の範囲内であることがより好ましい。上記溶剤の含有量が、上記範囲内であることにより、塗布性に優れたものとすることができます。

【0188】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物においては、P / V比((組成物中の色材成分質量) / (組成物中の色材成分以外の固形分質量))比は、脱ガスや熱収縮の点から、0 . 1 以上であることが好ましく、更に0 . 2 以上であることが好ましく、一方、表示不良及び製造利便性に優れる、すなわち、溶剤再溶解性、現像残渣、現像密着性、現像耐性、水染み発生抑制効果等に優れる点から、0 . 6 以下であることが好ましく、0 . 5 以下であることがより好ましい。

【0189】

<カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化膜>

カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、C光源を使用して測色したJIS Z 8701のXYZ表色系における色度座標が、x = 0 . 180 ~ 0 . 330、y = 0 . 500 ~ 0 . 750 の範囲にある硬化膜を形成可能であることが好ましい。

中でも、色再現性を向上する点から、C光源を使用して測色したJIS Z 8701のXYZ表色系における色度座標が、x = 0 . 188 ~ 0 . 324、y = 0 . 550 ~ 0 . 750 の範囲にある硬化膜を形成可能であることが好ましく、x = 0 . 200 ~ 0 . 324、y = 0 . 570 ~ 0 . 750 の範囲にある硬化膜を形成可能であることが更に好ましく、x = 0 . 205 ~ 0 . 324、y = 0 . 580 ~ 0 . 750 の範囲にある硬化膜を形成可能であることがより更に好ましい。

【0190】

中でも、膜厚が2 . 8 μm 以下であり、且つ、单一画素でC光源で測色したJIS Z 8701のXYZ表色系における色度座標において、x = 0 . 200 ~ 0 . 300、y = 0 . 570 ~ 0 . 750 及び刺激値Yが37 Yの範囲の色空間を表示できることが好ましく、更に、x = 0 . 200 ~ 0 . 300、y = 0 . 570 ~ 0 . 750 及び刺激値Yが40 Yの範囲の色空間を表示できることがより好ましい。

37 Yの範囲の色空間を表示するのに良好な配合割合乃至組合せとして、色材の合計の含有量は、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分全量に対して20 ~ 45 質量%であり、色材中の組合せとして、PG59を含む緑色色材(G)と黄色色材(Y)との含有割合(G : Y)が80 : 20 ~ 20 : 80 であることが好ましい。上記においては

10

20

30

40

50

、更に、PG59を含む緑色色材(G)に対するPG59の含有割合が30質量%以上であることが好ましい。

【0191】

<カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の製造方法>

本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、前記本発明の色材分散液に、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤と、必要に応じてその他の成分を添加し、公知の混合手段を用いて混合することにより得ることができる。或いは、前記分散剤を用いて、PG59の色材分散液と、黄色色材の色材分散液と、更に必要に応じて他の色材の色材分散液とを各々準備し、PG59を含有する色材分散液と、黄色色材を含有する色材分散液と、更に必要に応じて他の色材の色材分散液と、アルカリ可溶性樹脂と、多官能モノマーと、光開始剤と、必要に応じてその他の成分を、公知の混合手段を用いて混合することにより得ることができる。10

【0192】

[カラーフィルタ]

本発明に係るカラーフィルタは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを少なくとも備えるカラーフィルタであって、当該着色層の少なくとも1つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化物である着色層を有する。

【0193】

このような本発明に係るカラーフィルタについて、図を参照しながら説明する。図1は、本発明のカラーフィルタの一例を示す概略断面図である。図1によれば、本発明のカラーフィルタ10は、透明基板1と、遮光部2と、着色層3とを有している。20

【0194】

(着色層)

本発明のカラーフィルタに用いられる着色層は、少なくとも1つが、前記本発明に係るカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を硬化させて形成されてなる着色層である。

着色層は、通常、後述する透明基板上の遮光部の開口部に形成され、通常3色以上の着色パターンから構成される。

また、当該着色層の配列としては、特に限定されず、例えば、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等の一般的な配列とすることができる。また、着色層の幅、面積等は任意に設定することができる。30

当該着色層の厚みは、塗布方法、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の固形分濃度や粘度等を調整することにより、適宜制御されるが、通常、1~5μmの範囲であることが好ましい。

【0195】

当該着色層は、例えば、下記の方法により形成することができる。

まず、前述した本発明のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を、スプレーコート法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、スピンドルコート法、ダイコート法などの塗布手段を用いて後述する透明基板上に塗布して、ウェット塗膜を形成させる。なかでもスピンドルコート法、ダイコート法を好ましく用いることができる。

次いで、ホットプレートやオーブンなどを用いて、該ウェット塗膜を乾燥させたのち、これに、所定のパターンのマスクを介して露光し、アルカリ可溶性樹脂及び多官能モノマー等を光重合反応させて硬化塗膜とする。露光に使用される光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどの紫外線、電子線等が挙げられる。露光量は、使用する光源や塗膜の厚みなどによって適宜調整される。40

また、露光後に重合反応を促進させるために、加熱処理を行ってもよい。加熱条件は、使用するカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物中の各成分の配合割合や、塗膜の厚み等によって適宜選択される。

【0196】

次に、現像液を用いて現像処理し、未露光部分を溶解、除去することにより、所望のパターンで塗膜が形成される。現像液としては、通常、水や水溶性溶剤にアルカリを溶解さ50

せた溶液が用いられる。このアルカリ溶液には、界面活性剤などを適量添加してもよい。また、現像方法は一般的な方法を採用することができる。

現像処理後は、通常、現像液の洗浄、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物の硬化塗膜の乾燥が行われ、着色層が形成される。なお、現像処理後に、塗膜を十分に硬化させるために加熱処理を行ってもよい。加熱条件としては特に限定はなく、塗膜の用途に応じて適宜選択される。

【0197】

(遮光部)

本発明のカラーフィルタにおける遮光部は、後述する透明基板上にパターン状に形成されるものであって、一般的なカラーフィルタに遮光部として用いられるものと同様とすることができる。10

当該遮光部のパターン形状としては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、マトリクス状等の形状が挙げられる。遮光部は、スパッタリング法、真空蒸着法等によるクロム等の金属薄膜であっても良い。或いは、遮光部は、樹脂バインダー中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた樹脂層であってもよい。遮光性粒子を含有させた樹脂層の場合には、感光性レジストを用いて現像によりパターニングする方法、遮光性粒子を含有するインクジェットインクを用いてパターニングする方法、感光性レジストを熱転写する方法等がある。

【0198】

遮光部の膜厚としては、金属薄膜の場合は $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度で設定され、黒色顔料をバインダー樹脂中に分散又は溶解させたものである場合は $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度で設定される。20

【0199】

(透明基板)

本発明のカラーフィルタにおける透明基板としては、可視光に対して透明な基材であればよく、特に限定されず、一般的なカラーフィルタに用いられる透明基板を使用することができる。具体的には、石英ガラス、無アルカリガラス、合成石英板等の可撓性のない透明なリジッド材、あるいは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂板、フレキシブルガラス等の可撓性を有する透明なフレキシブル材が挙げられる。

当該透明基板の厚みは、特に限定されるものではないが、本発明のカラーフィルタの用途に応じて、例えば $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度のものを使用することができる。30

なお、本発明のカラーフィルタは、上記透明基板、遮光部及び着色層以外にも、例えば、オーバーコート層や透明電極層、さらには配向膜や配向突起、柱状スペーサ等が形成されたものであってもよい。

【0200】

[表示装置]

本発明に係る表示装置は、前記本発明に係るカラーフィルタを有することを特徴とする。本発明において表示装置の構成は特に限定されず、従来公知の表示装置の中から適宜選択することができ、例えば、液晶表示装置や、有機発光表示装置などが挙げられる。本発明では、横電界方式の液晶表示装置においても、緑色画素の電気的特性に起因する液晶の配向乱れ、スイッチングの閾値ずれによる焼き付き現象など、様々な表示不良が抑制されることから、液晶表示装置が好適に選択される。40

【0201】

<液晶表示装置>

本発明の液晶表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、対向基板と、前記カラーフィルタと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有することを特徴とする。

このような本発明の液晶表示装置について、図を参照しながら説明する。図2は、本発明の表示装置の一例を示す概略図であり、液晶表示装置の一例を示す概略図である。図2に例示するように本発明の液晶表示装置40は、カラーフィルタ10と、TFTアレイ基板等を有する対向基板20と、上記カラーフィルタ10と上記対向基板20との間に形成

50

された液晶層 30 とを有している。

なお、本発明の液晶表示装置は、この図 2 に示される構成に限定されるものではなく、一般的にカラーフィルタが用いられた液晶表示装置として公知の構成とすることができる。

【 0 2 0 2 】

本発明の液晶表示装置の駆動方式としては、特に限定はなく一般的に液晶表示装置に用いられている駆動方式を採用することができる。このような駆動方式としては、例えば、TN 方式、IPS 方式、OCB 方式、及び MVA 方式等を挙げることができる。本発明においてはこれらのいずれの方式であっても好適に用いることができる。

また、対向基板としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて適宜選択して用いることができる。10

さらに、液晶層を構成する液晶としては、本発明の液晶表示装置の駆動方式等に応じて、誘電異方性の異なる各種液晶、及びこれらの混合物を用いることができる。

【 0 2 0 3 】

液晶層の形成方法としては、一般に液晶セルの作製方法として用いられる方法を使用することができ、例えば、真空注入方式や液晶滴下方式等が挙げられる。

真空注入方式では、例えば、あらかじめカラーフィルタ及び対向基板を用いて液晶セルを作製し、液晶を加温することにより等方性液体とし、キャピラリー効果を利用して液晶セルに液晶を等方性液体の状態で注入し、接着剤で封止することにより液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。20

また液晶滴下方式では、例えば、カラーフィルタの周縁にシール剤を塗布し、このカラーフィルタを液晶が等方相になる温度まで加熱し、ディスペンサー等を用いて液晶を等方性液体の状態で滴下し、カラーフィルタ及び対向基板を減圧下で重ね合わせ、シール剤を介して接着させることにより、液晶層を形成することができる。その後、液晶セルを常温まで徐冷することにより、封入された液晶を配向させることができる。

【 0 2 0 4 】

< 有機発光表示装置 >

本発明に係る有機発光表示装置は、前述した本発明に係るカラーフィルタと、有機発光体とを有することを特徴とする。30

このような本発明の有機発光表示装置について、図を参照しながら説明する。図 3 は、本発明の表示装置の他の一例を示す概略図であり、有機発光表示装置の一例を示す概略図である。図 3 に例示するように本発明の有機発光表示装置 100 は、カラーフィルタ 10 と、有機発光体 80 とを有している。カラーフィルタ 10 と、有機発光体 80 との間に、有機保護層 50 や無機酸化膜 60 を有していても良い。

【 0 2 0 5 】

有機発光体 80 の積層方法としては、例えば、カラーフィルタ上面へ透明陽極 71、正孔注入層 72、正孔輸送層 73、発光層 74、電子注入層 75、および陰極 76 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 80 を無機酸化膜 60 上に貼り合わせる方法などが挙げられる。有機発光体 80 における、透明陽極 71、正孔注入層 72、正孔輸送層 73、発光層 74、電子注入層 75、および陰極 76、その他の構成は、公知のものを適宜用いることができる。このようにして作製された有機発光表示装置 100 は、例えば、パッシブ駆動方式の有機 E-L ディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機 E-L ディスプレイにも適用可能である。40

なお、本発明の有機発光表示装置は、この図 3 に示される構成に限定されるものではなく、一般的にカラーフィルタが用いられた有機発光表示装置として公知の構成とすることができます。

【 実施例 】

【 0 2 0 6 】

以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を50

制限するものではない。

なお、塩形成前のブロック共重合体の酸価は、JIS K 0070に記載の方法に準ずる方法により求めた。

塩形成前のブロック共重合体のアミン価は、JIS K 7237に記載の方法に準ずる方法により求めた。

塩形成前のブロック共重合体の重量平均分子量(M_w)は、前述の本発明の測定方法に従って、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算値として求めた。

塩形成前及び塩形成後のブロック共重合体のガラス転移温度(T_g)は、JIS K 7121に記載の方法に準ずる方法により、示差走査熱量測定(DSC)(SIIナノテクノロジー社製、EXSTAR DSC 7020)を用いて測定した。 10

【0207】

(合成例1：分散剤aの調製)

500mLの4口セパラブルフラスコを減圧して乾燥後、Ar(アルゴン)置換した。 Arフローしながら、脱水THF 100g、メチルトリメチルシリルジメチルケンターゼタル2.0g、テトラブチルアンモニウム-3-クロロベンゾエート(TBACB)の1Mアセトニトリル溶液0.15mL、メシチレン0.2gを加えた。そこに滴下ロートを用いて、メチルメタクリレート(MMA)36.7gを45分かけて滴下した。反応が進むと発熱するため、氷冷することにより、温度を40℃未満に保った。1時間後、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMMA)13.3gを15分かけて滴下した。1時間反応させた後、メタノール5gを加えて反応を停止させた。溶剤を減圧除去して、ブロック共重合体A-1を得た。GPC測定(NMP LiBr 10mM)により求めた重量平均分子量は7,600、アミン価は95mgKOH/gであった。 20

100mL丸底フラスコ中でPGMEA 29.35質量部に、ブロック共重合体A-1を29.35質量部溶解し、前記一般式(3)で表される化合物であるフェニルホスホン酸(PPA、東京化成製)3.17質量部(前記一般式(3)で表される化合物がブロック共重合体1のDMMAユニット1モルに対し、0.20モル)加え、反応温度30℃で20時間攪拌することにより、塩型ブロック共重合体A-1(分散剤a)溶液を得た。塩形成後のアミン価は具体的には、以下のように算出した。

NMR試料管に塩型ブロック共重合体A-1(再沈殿後の固体物)を9質量部、クロロホルム-D 1NMR用を91質量部で混合した溶液を1g入れ、¹³C-NMRスペクトルを核磁気共鳴装置(日本電子製、FT NMR、JNM-AL400)を用い、室温、積算回数10000回の条件にて測定した。得られたスペクトルデータのうち、末端の窒素部位(アミノ基)において、塩形成されていない窒素原子に隣接する炭素原子ピークと、塩形成されている窒素原子に隣接する炭素原子ピークの積分値の比率より、アミノ基総数に対する塩形成されているアミノ基数の比率を算出し、理論的な塩形成比率と相違ない(全フェニルホスホン酸の2つの酸性基がブロック共重合体A-1のDMMAの末端の窒素部位と塩形成している)ことを確認した。 30

塩形成前のアミン価95mgKOH/gから、DMMAユニットの0.40モル分のアミン価(38mgKOH/g)を差し引いて、塩形成後のアミン価を57mgKOH/gと算出した。塩形成前及び塩形成後のブロック共重合体のTgも表1に併せて示す。 40

【0208】

(合成例2：分散剤bの製造)

冷却管、添加用ロート、窒素用インレット、機械的攪拌機、デジタル温度計を備えた500mL丸底4口セパラブルフラスコにTHF 250質量部、塩化リチウム0.6質量部を加え、充分に窒素置換を行った。反応フラスコを-60℃まで冷却した後、ブチルリチウム4.9質量部(15質量%ヘキサン溶液)、ジイソプロピルアミン1.1質量部、イソ酪酸メチル1.0質量部をシリングを用いて注入した。Bブロック用モノマーのメタクリル酸1-エトキシエチル(EEMA)2.2質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)18.7質量部、メタクリル酸2-エチルヘキシル(EHMA)12.8 50

質量部、メタクリル酸n-ブチル(BMA)13.7質量部、メタクリル酸ベンジル(BzMA)9.5質量部、メタクリル酸メチル(MMA)17.5質量部を、添加用ロートを用いて60分かけて滴下した。30分後、Aプロック用モノマーであるメタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMMA)26.7質量部を20分かけて滴下した。30分間反応させた後、メタノール1.5質量部を加えて反応を停止させた。得られた前駆体プロック共重合体THF溶液はヘキサン中で再沈殿させ、濾過、真空乾燥により精製を行い、PGMEAで希釈し固体分30質量%溶液とした。水を32.5質量部加え、100に昇温し7時間反応させ、EEMA由来の構成単位を脱保護しメタクリル酸(MAA)由来の構成単位とした。得られたプロック共重合体PGMEA溶液はヘキサン中で再沈殿させ、濾過、真空乾燥により精製を行い、一般式(I)で表される構成単位を含むAプロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含み親溶剤性を有するBプロックとを含むプロック共重合体A-2(酸価8mgKOH/g、Tg38)を得た。このようにして得られたプロック共重合体A-2を、GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)にて確認したところ、重量平均分子量Mwは7730であった。また、アミン価は95mgKOH/gであった。

100mL丸底フラスコ中でPGMEA29.35質量部に、プロック共重合体A-2を29.35質量部溶解し、前記一般式(3)で表される化合物であるフェニルホスホン酸(東京化成製)3.17質量部(前記一般式(3)で表される化合物がプロック共重合体1のDMMAユニット1モルに対し、0.20モル)加え、反応温度30で20時間攪拌することにより、塩型プロック共重合体A-2(分散剤b)溶液を得た。塩形成後のプロック共重合体の酸価は塩形成前プロック共重合体A-2と同じであるが、塩形成後のアミン価は具体的には、合成例1と同様に算出した。

【0209】

(合成例3：分散剤cの製造)

500mlの4口セパラブルフラスコを減圧して乾燥後、Ar(アルゴン)置換した。Arフローしながら、脱水THF100g、メチルトリメチルシリルジメチルケンシアセタール2.0g、テトラブチルアンモニウム-3-クロロベンゾエート(TBACB)の1Mアセトニトリル溶液0.15ml、メシチレン0.2gを加えた。そこに滴下ロートを用いて、メチルメタクリレート33gを45分かけて滴下した。反応が進むと発熱するため、氷冷することにより、温度を40未満に保った。1時間後、ジメチルアミノエチルメタクリレート17gを15分かけて滴下した。1時間反応させた後、メタノール5gを加えて反応を停止させた。溶剤を減圧除去して、プロック共重合体A-3を得た。GPC測定(NMP LiBr10mM)により求めた重量平均分子量は6,000、アミン価は120mgKOH/gであった。

100mL丸底フラスコ中でPGMEA24.15質量部に、プロック共重合体A-3を24.15質量部溶解し、前記一般式(3)で表される化合物であるフェニルホスホン酸(東京化成製)3.5質量部(前記一般式(3)で表される化合物がプロック共重合体A-3のDMMAユニット1モルに対し、0.20モル)加え、反応温度30で20時間攪拌することにより、固体分20質量%の塩型プロック共重合体A-3(分散剤c)溶液を得た。塩形成後のアミン価は、合成例1と同様に算出した。

【0210】

(合成例4：分散剤dの合成)

合成例2において、表1に示す含有量に変更した以外は、合成例2と同様にして、塩形成前プロック共重合体A-4、及び塩型プロック共重合体(分散剤d)溶液を合成した。合成例4においてはメタクリル酸1-エトキシエチル(EEMA)を4.6質量部使用した。得られた塩形成前プロック共重合体、塩型プロック共重合体の酸価、Tg、アミン価を表1に示す。

【0211】

(合成例5：分散剤eの合成)

合成例2の塩形成前のプロック共重合体A-2(酸価8mgKOH/g、Tg38)50

)と同様にして、ブロック共重合体A-5(分散剤e)を合成した。

【0212】

(合成例6～7：分散剤f及び分散剤gの合成)

合成例5において、表1に示す単量体及び含有量に変更した以外は合成例5と同様にして、ブロック共重合体A-6(分散剤f)及びブロック共重合体A-7(分散剤g)を合成した。得られたブロック共重合体の酸価、Tg、アミン価を表1に示す。

【0213】

(合成例8：分散剤hの合成)

合成例2において、表1に示す単量体及び含有量に変更した以外は合成例2と同様にして、塩形成前のブロック共重合体A-8を合成した。当該塩形成前のブロック共重合体A-8を用い、塩形成化合物として表1に示す量に変更した以外は、合成例2と同様にして、塩型ブロック共重合体A-8(分散剤h)溶液を得た。得られた塩形成前ブロック共重合体、塩型ブロック共重合体の酸価、Tg、アミン価を表1に示す。10

【0214】

【表1】

	合成例1 分散剤a	合成例2 分散剤b	合成例3 分散剤c	合成例4 分散剤d	合成例5 分散剤e	合成例6 分散剤f	合成例7 分散剤g	合成例8 分散剤h
共重合体	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
MAA		1.2		2.5	1.2	0.1	0.2	0.5
HEMA		18.7		18.7	18.7	1.6	1.7	16.1
EHMA		12.8		12.8	12.8	21.7	28.3	11.0
BMA		13.7		13.7	13.7	15.6	23.1	11.8
BzMA		9.5		9.5	9.5	11.2	8.6	27.3
MMA	73.4	17.5	66.0	15.7	17.5	4.4	10.5	20.7
PME-200						19.1		
DMMMA	26.6	26.7	34.0	27.1	26.7	26.3	27.6	
DMAPMA								12.6
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Mw(塩形成前)	7600	7730	6000	8540	7730	8530	6890	7010
塩形成化合物	フェニルホスホン酸(2価)	0.20	0.20	0.20	—	—	—	0.10
評価	酸価(塩形成前)	0	8	0	16	8	1	4
	酸価(塩形成後)	0	8	0	16	—	—	4
	アミン価(塩形成前)	95	95	120	97	95	94	42
	アミン価(塩形成後)	57	57	72	58	—	—	34
Tg(塩形成前)	37	38	40	38	38	2	20	55
Tg(塩形成後)	41	42	45	42	—	—	—	58

表1.

表中の略称は、以下のとおりである。

P M E - 2 0 0 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (商品名; P M E - 2 0 0 、日油株式会社製、ブレンマー P M E - 2 0 0 、エチレンオキシ基繰り返し数 = 4)

D M A P M A : ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

【 0 2 1 5 】

(合成例9: アルカリ可溶性樹脂A溶液の合成)

BzMA 40質量部、MMA 15質量部、MAA 25質量部、及びAIBN 3質量部の混合液を、PGMEA 150質量部を入れた重合槽中に、窒素気流下、100度、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に100度、3時間加熱し、重合体溶液を得た。この重合体溶液の重量平均分子量は、7000であった。

次に、得られた重合体溶液に、GMA 20質量部、トリエチルアミン0.2質量部、及びp-メトキシフェノール0.05質量部を添加し、110度で10時間加熱することにより、主鎖メタクリル酸のカルボン酸基と、グリシジルメタクリレートのエポキシ基との反応を行った。反応中は、グリシジルメタクリレートの重合を防ぐために、反応溶液中に、空気をバーリングさせた。尚、反応は溶液の酸価を測定することで追跡した。得られたアルカリ可溶性樹脂Aは、BzMAとMMA、MAAの共重合により形成された主鎖にGMAを用いてエチレン性二重結合を有する側鎖を導入した樹脂であり、酸価74mgKOH/g、重量平均分子量12000であった。アルカリ可溶性樹脂A溶液は、固体分40質量%であった。
10

【0216】

(合成例10～15：アルカリ可溶性樹脂B～G溶液の合成)

合成例9において重合時のコモノマー種としてBzMAを40質量部用いる代わりに、表7及び表8中に示すエチレン性不飽和モノマーを40質量部用いた以外は上記合成例9と同様にして、アルカリ可溶性樹脂B～G溶液を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂B～Gは、酸価74mgKOH/g、重量平均分子量12000であった。アルカリ可溶性樹脂B～G溶液は、固体分40質量%であった。
20

【0217】

(合成例16：アルカリ可溶性樹脂H溶液の合成)

合成例9において重合時のコモノマー種としてBzMAを40質量部用いる代わりに、スチレンを20質量部、及び、N-フェニルマレイミド(東京化成工業株式会社)を20質量部用いた以外は上記合成例9と同様にして、アルカリ可溶性樹脂H溶液を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂Hは、酸価74mgKOH/g、重量平均分子量12000であった。アルカリ可溶性樹脂H溶液は、固体分40質量%であった。
20

【0218】

(合成例17 Azo誘導体1の調製)

550gの蒸留水の中に、23.1gのジアゾバルビツール酸および19.2gのバルビツール酸を導入した。次いで、水酸化カリウム水溶液を用いてアゾバルビツール酸(0.3モル)となるように調整し、750gの蒸留水と混合した。5gの30%の塩酸を滴下により添加した。その後、38.7gのメラミンを導入した。次いで、0.39モルの塩化ニッケル溶液と0.21モルの塩化亜鉛溶液を混合して添加し、80度で8時間攪拌した。濾過により顔料を単離し、洗浄し、120度で乾燥させ、乳鉢で磨碎し、Azo誘導体1(Ni-azo-1、Ni:Zn=65:35(モル比)のazo顔料)を得た。
30

【0219】

(合成例18 Azo誘導体2の調製)

合成例17において、0.39モルの塩化ニッケル溶液と0.21モルの塩化亜鉛溶液の代わりに、0.57モルの塩化ニッケル溶液と0.03モルの塩化銅溶液を用いた以外は、合成例17と同様にして、Azo誘導体2(Ni-azo-2、Ni:Cu=95:5(モル比)のazo顔料)を得た。
40

【0220】

(合成例19 Azo誘導体3の調製)

合成例17において、0.39モルの塩化ニッケル溶液と0.21モルの塩化亜鉛溶液の代わりに、0.42モルの塩化ニッケル溶液と0.18モルの塩化銅溶液を用いた以外は、合成例17と同様にして、Azo誘導体3(Ni-azo-3、Ni:Cu=70:30(モル比)のazo顔料)を得た。
50

【0221】

(合成例 2 0 Azo 誘導体 4 の調製)

合成例 1 7 において、0.39 モルの塩化ニッケル溶液と 0.21 モルの塩化亜鉛溶液の代わりに、0.21 モルの塩化ニッケル溶液と 0.39 モルの塩化亜鉛溶液を用いた以外は、合成例 1 7 と同様にして、Azo 誘導体 4 (Ni-azo-4, Ni:Zn=35:65 (モル比) の azo 顔料) を得た。

【0222】

(参考例 1)

(1) 色材分散液 G 1 の製造

分散剤として合成例 1 の分散剤 a 溶液を 6.22 質量部、色材として C.I. ピグメントグリーン 59 (PG 59、商品名 FASTOGEN GREEN C100 DIC (株) 製) を 5.33 質量部及び C.I. ピグメントイエロー-138 (PY 138、商品名: クロモファインエロー-6206EC、大日精化工業株式会社製) を 7.67 質量部、合成例 9 で得られたアルカリ可溶性樹脂 A 溶液を 14.59 質量部、PGMEA を 66.20 質量部、粒径 2.0 mm ジルコニアビーズ 100 質量部をマヨネーズ瓶に入れ、予備解碎としてペイントシェーカー (浅田鉄工 (株) 製) にて 1 時間振とうし、次いで粒径 2.0 mm ジルコニアビーズを取り出し、粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ 200 質量部を加えて、同様に本解碎としてペイントシェーカーにて 4 時間分散を行い、色材分散液 G 1 を得た。

【0223】

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 1 の製造

上記 (1) で得られた色材分散液 G 1 を 11.40 質量部、合成例 9 で得られたアルカリ可溶性樹脂 A 溶液を 0.64 質量部、多官能モノマー (商品名アロニックス M-403、東亞合成 (株) 社製) を 0.60 質量部、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (光開始剤: 商品名イルガキュア 907、(株) BASF 製) を 0.09 質量部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (光開始剤: 商品名イルガキュア 369、BASF 製) を 0.04 質量部、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) (光開始剤: 商品名アデカアーカルズ NCI-831、ADEKA 社製) を 0.02 質量部、フッ素系界面活性剤 (商品名メガファック F 559、DIC (株) 製) を 0.07 質量部、PGMEA を 7.14 質量部加え、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 1 を得た。

(3) 着色層の形成

上記 (2) で得られた感光性着色樹脂組成物 G 1 を、厚み 0.7 mm で 100 mm × 100 mm のガラス基板 (NH テクノグラス (株) 社製、「NA 35」) 上に、スピンドルを用いて塗布した後、ホットプレートを用いて 80 °C で 3 分間乾燥し、超高压水銀灯を用いて 60 mJ/cm² の紫外線を照射し、更に 230 °C のクリーンオーブンで 30 分間ポストベークすることにより、C 光源で y = 0.570、x = 0.260 という色度になるように膜厚を調整して着色層 G 1 を形成した。

【0224】

(参考例 2 ~ 10、比較例 1 ~ 5)

(1) 色材分散液 G 2 ~ G 10、CG 1 ~ CG 5 の製造

参考例 1 の (1) において、それぞれ表 2 に示すように、分散剤 a 溶液の代わりに、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、比較例 1 ~ 3 においては色材を変更し、合計が 100 質量部になるよう PGMEA 量を調整した以外は、参考例 1 の (1) と同様にして、色材分散液 G 2 ~ G 10、CG 1 ~ CG 5 を得た。

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 2 ~ G 10、CG 1 ~ CG 5 の製造

参考例 2 ~ 10 及び比較例 1 ~ 5 では、参考例 1 の (2) における色材分散液 G 1 の代わりにそれぞれ上記色材分散液 G 2 ~ G 10、CG 1 ~ CG 5 を用いて膜厚を 2.35 μm とするために前記 P/V 比がそれぞれ表 2 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例 1 の (2) と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹

10

20

30

40

50

脂組成物G2～G10、CG1～CG5を得た。

(3) 着色層の形成

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G2～G10、CG1～CG5を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G2～G10、CG1～CG5を得た。

【0225】

(参考例11～14)

(1) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G11～G14の製造

参考例11～12では、参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりに上記色材分散液G2を用い、更に光開始剤について表2に示すように、NCI831：オキシムエステル系光開始剤(アデカアークルズNCI-831、ADEAKA製)0.02質量部の代わりに、TR-PBG：オキシムエステル系光開始剤(TR-PBG-304、常州強力電子新材料社製)0.02質量部、又はOXE03：オキシムエステル系光開始剤(イルガキュアOXE-03、BASF製)0.02質量部を用いた以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G11～12を得た。10

また、参考例13では、参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりに上記色材分散液G2を用い、更に、参考例1の(2)におけるエタノン、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)0.02質量部を用いず、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(光開始剤：商品名イルガキュア907、(株)BASF製)0.10質量部、及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(光開始剤：商品名イルガキュア369、BASF製)0.05質量部に変更した以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G13を得た。20

また、参考例14では、参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりに上記色材分散液G2を用い、更にアルカリ可溶性樹脂として合成例9で得られたアルカリ可溶性樹脂A溶液の代わりに、アルカリ可溶性樹脂I溶液(カルド構造を含むカルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂、品番INR-16M ナガセケムテック(株)製)に変更して、固形分が同じ質量部となるように使用量を調整して用いた以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G14を得た。30

(3) 着色層の形成

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G11～G14を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G11～G14を得た。

【0226】

【表2】

実施No.		参考例1		参考例2		参考例3		参考例4		参考例5		参考例6		参考例7		参考例8		参考例9		参考例10		参考例11		参考例12		参考例13		参考例14		参考例15		
色材分散液No.		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	C G4	C G5				
感光性樹脂組成物No.		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	C G4	C G5				
G36		G58	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0			
G59		G59	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0	59.0			
G7		Y138	Y150	Y185	a	b	c	d	e	f	g	h	byk-	N21116	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b		
分散液組成		分散剤タイプ	アルキル ブロブ																													
PPA(活性当量)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
分散剤アミン価(塗形成前)		95	95	120	97	95	94	98	95	98	94	92	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95		
分散剤アミン価(塗形成後)		57	57	72	58	-	-	-	-	34	-	-	-	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57		
分散剤酸価(塗形成前)		-	8	-	16	8	1	1	1	4	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
分散剤酸価(塗形成後)		-	8	38	40	38	38	2	20	55	83	65	38	38	38	38	38	38	38	38	37	37	37	37	37	37	37	37	37			
分散剤T g(塗形成前)		37	38	42	45	42	-	-	-	58	-	-	42	42	42	42	42	42	42	42	42	41	41	41	41	41	41	41	41	41		
分散剤T g(塗形成後)		41	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
分散液評価結果		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C			
感光性樹脂組成物		アルカリ可溶性樹脂	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	I	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
組成物組成		光開始剤	IRG369	IRG369																												
X		0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260	0.260		
Y		0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570	0.570		
Y		57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	57.8	
P/V		0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
FT		2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	
コントラスト		A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C		
表示不良		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A		
再溶解性		B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C		
現像残渣		B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
現像密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B		
水染み		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B		

【0 2 2 7】

ここで、表中各略号は、以下の通りである。

G 3 6 : C . I . ピグメントグリーン 3 6 (商品名: F A S T O G E N G R E E N 2 Y K - 5 0 、 D I C 株式会社製)

G 5 8 : C . I . ピグメントグリーン 5 8 (商品名: F A S T O G E N G R E E N A 1 1 0 、 D I C 株式会社製)

G 7 : C . I . ピグメントグリーン 7 (商品名: クロモファイングリーン 6 4 2 8 E C 、大日精化工業製)

Y 1 3 8 : C . I . ピグメントイエロー 1 3 8 (商品名: クロモファインエロー 6 2 0 6 E C 、大日精化工業株式会社製)

b y k - 2 0 0 0 : D i s p e r b y k - 2 0 0 0 (ビックケミー製、一般式(1)で表される構成単位を有する重合体であって、一般式(2)で表される化合物が塩を形成した塩型ブロック共重合体、固体分40質量%) 10

N 2 1 1 1 6 : D i s p e r b y k - L P N 2 1 1 1 6 (ビックケミー製、一般式(1)で表される構成単位を有する重合体であって、一般式(2)で表される化合物が塩を形成した塩型ブロック共重合体、固体分40質量%)

b y k - 1 6 1 : 商品名D i s p e r b y k - 1 6 1 (ビックケミー製、ウレタン系分散剤、固体分30質量%)

P B 8 2 2 : 商品名アジスパーP B 8 2 2 (味の素ファインテクノ(株)製、ポリエステル系分散剤、固体分30質量%)

I R G 3 6 9 : 3級アミン構造を有する光開始剤(イルガキュア369、B A S F 製)

20

I R G 9 0 7 : 3級アミン構造を有する光開始剤(イルガキュア907、B A S F 製)

N C I 8 3 1 : オキシムエステル系光開始剤(アデカアークルズN C I - 8 3 1、A D E A K A 製)

T R - P B G : オキシムエステル系光開始剤(T R - P B G - 3 0 4、常州強力電子新材料社製)

O X E 0 3 : オキシムエステル系光開始剤(イルガキュアO X E - 0 3、B A S F 製)

【0228】

(参考例15～19、実施例20、比較例6～8)

(1) 色材分散液G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 の製造

参考例1の(1)において、それぞれ表3に示すように、色材の種類と使用量を変更し、更に、分散剤の種類と使用量を固体分が同じ質量部となるように変更し、合計が100質量部になるようP G M E A量を調整した以外は、参考例1の(1)と同様にして、色材分散液G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 を得た。 30

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 の製造

参考例1の(2)における色材分散液G 1 の代わりにそれぞれ上記色材分散液G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 を用いて膜厚を2.8 μ mとするために前記P / V比がそれぞれ表3に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 を得た。

(3) 着色層の形成

40

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G 1 の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G 1 5 ~ G 2 0 、C G 6 ~ C G 8 を得た。なお、色材としてP G 5 8 を用いた比較例8では、C光源でy = 0.610、x = 0.210という色度は実現できなかった。

【0229】

【表3】

		参考例15	参考例16	参考例17	参考例18	参考例19	参考例20	参考例21	参考例22	比較例6	比較例7	比較例8
		G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	CG6	CG7	CG8
		G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	CG6	CG7	CG8
分散液組成												
分散液組成	G36											
	G58	27.5	46.0	65.5	78.1	69.4	74.5	98.8				
	G59											
	G7											
	Y138											
	Y150	72.6	54.0	34.6	21.9	30.6	25.5	1.2	31.7			
Ni-azo-1												
Y185												
分散剤種	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
分散剤タイプ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ	アクリル ゴムソイ
PPA(変性当量)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散剤アミン価(塩形成前)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
分散剤アミン価(塩形成後)	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
分散剤酢酸価(塩形成前)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
分散剤酢酸価(塩形成後)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
分散剤Tg(塩形成前)	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
分散剤Tg(塩形成後)	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
分散液評価結果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-
粘度安定性	アルカリ可溶性樹脂	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-
感光性樹脂組成物	光開始剤	IRG369 IRG907 NCI831	-									
感光性樹脂組成物	評価結果	X	0.324	0.280	0.235	0.205	0.210	0.210	0.235	0.235	0.235	0.210
感光性樹脂組成物	評価結果	Y	0.570	0.570	0.570	0.570	0.610	0.610	0.570	0.570	0.570	0.610
感光性樹脂組成物	評価結果	Y	63.8	58.4	50.3	43.5	41.5	41.5	49.7	47.8	-	-
P/V	0.25	0.23	0.27	0.37	0.46	0.42	0.55	0.55	0.25	-	-	-
FT	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	-
表示不良	A	A	A	B	A	A	A	C	B	-	-	-
再溶解性	A	A	A	A	A	A	A	A	C	-	-	-
現像残渣	A	A	A	A	A	A	A	C	C	-	-	-
現像密着性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-	-	-
現像耐性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	-	-	-
水染み	A	A	A	A	A	A	A	B	A	-	-	-

10

20

30

表3

ここで、表中各略号は、以下の通りである。

Y 1 5 0 : C . I . ピグメントイエロー-150 (商品名: L E V A S C R E E N Y E L L O W G 0 4 、ランクセス株式会社製)

N i - a z o - 1 : 合成例17のAzo誘導体1

【0230】

(参考例21~25、比較例9)

(1) 色材分散液G21~G25、CG9の製造

参考例1の(1)において、それぞれ表4に示すように、色材の種類と使用量を変更し、更に、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、合計が100質量部になるようPGMEA量を調整した以外は、参考例1の(1)と同様にして、色材

40

50

分散液G21～G25、CG9を得た。

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G21～G25、CG9の製造

参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりにそれぞれ上記色材分散液G21～G25、CG9を用いて膜厚を $2.8\mu\text{m}$ とするために前記P/V比がそれぞれ表4に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G21～G25、CG9を得た。

(3) 着色層の形成

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G21～G25、CG9を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G21～G25、CG9を得た。なお、色材としてPG58を用いた比較例9では、C光源で $y=0.626$ 、 $x=0.205$ という色度は実現できなかった。

【0231】

【表4】

表4

実施No,		参考例21	参考例22	参考例23	参考例24	参考例25	比較例9
色材分散液No.	G21	G22	G23	G24	G25	CG9	
感光性樹脂組成物No.	G21	G22	G23	G24	G25	CG9	
分散液組成	G36						
	G58						NG
	G59	60.4	79.1	25.6	80.6	25.6	
	G7						
	Y138						
	Y150						
	Y185	39.6	20.9	74.4	19.5	74.4	NG
	分散剤種	b	b	b	b	b	b
	分散剤タイプ	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	PPA(変性当量)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散液評価結果	分散剤アミン価(塩形成前)	95	95	95	95	95	95
	分散剤アミン価(塩形成後)	57	57	57	57	57	57
	分散剤酸価(塩形成前)	8	8	8	8	8	8
	分散剤酸価(塩形成後)	8	8	8	8	8	8
	分散剤Tg(塩形成前)	38	38	38	38	38	38
	分散剤Tg(塩形成後)	42	42	42	42	42	42
	粘度安定性	A	A	A	A	A	-
感光性樹脂組成物組成	アルカリ可溶性樹脂	A	A	A	A	A	-
	光開始剤	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	-
	x	0.240	0.205	0.324	0.205	0.324	0.205
	y	0.659	0.626	0.626	0.610	0.610	0.626
感光性樹脂組成物評価結果	Y	41.7	37.8	53.8	38.9	58.0	-
	P/V	0.47	0.49	0.46	0.46	0.29	-
	FT	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	-
	表示不良	A	B	A	B	A	-
	再溶解性	A	A	A	A	A	-
	現像残渣	A	A	A	A	A	-
	現像密着性	A	A	A	A	A	-
	現像耐性	A	A	A	A	A	-
	水染み	A	A	A	A	A	-

10

20

30

40

ここで、表中各略号は、以下の通りである。

Y185 : C.I. ピグメントイエロー-185 (商品名: Paliotol (登録商標)
Yellow D1155、BASF株式会社製)

【0232】

(参考例26～28、比較例10)

(1) 色材分散液G26～G28、CG10の製造

参考例1の(1)において、それぞれ表5に示すように、色材の種類と使用量を変更し、更に、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、合計が100質量部になるようPGMEA量を調整した以外は、参考例1の(1)と同様にして、色材分散液G26～G28、CG10を得た。

50

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G26～G28、CG10の製造

参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりにそれぞれ上記色材分散液G26～G28、CG10を用いて膜厚を3.3μmとするために前記P/V比がそれぞれ表5に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G26～G28、CG10を得た。

(3) 着色層の形成

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G26～G28、CG10を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G26～G28、CG10を得た。

【0233】

【表5】

表5

実施No,		参考例26	参考例27	参考例28	比較例10
色材分散液No.	G26	G27	G28	CG10	
感光性樹脂組成物No.	G26	G27	G28	CG10	
分散液組成	G36 G58 G59 G7 Y138 Y150 Y185		33.9 29.1 15.3 /	30.7 18.8 /	70.0
分散剤種	b アクリル ブロック	b アクリル ブロック	b アクリル ブロック	b アクリル ブロック	
分散剤タイプ					
PPA(変性当量)	0.2	0.2	0.2	0.2	
分散剤アミン価(塩形成前)	95	95	95	95	
分散剤アミン価(塩形成後)	57	57	57	57	
分散剤酸価(塩形成前)	8	8	8	8	
分散剤酸価(塩形成後)	8	8	8	8	
分散剤Tg(塩形成前)	38	38	38	38	
分散剤Tg(塩形成後)	42	42	42	42	
分散液評価結果	粘度安定性 A	A	A	B	
感光性樹脂組成物組成	アルカリ可溶性樹脂 光開始剤 IRG369 IRG907 NCI831	A A	A	A	
	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	
感光性樹脂組成物評価結果	x y Y P/V FT 表示不良 再溶解性 現像残渣 現像密着性 現像耐性 水染み	0.258 0.610 52.8 0.53 3.30 A A A B B A	0.258 0.610 53.1 0.49 3.30 A A A A A A	0.258 0.610 52.8 0.45 3.30 C A A B B B	0.258 0.610 52.6 0.54 3.30 A A C B B B

【0234】

(参考例29～31、比較例11)

(1) 色材分散液G29～G31、CG11の製造

参考例1の(1)において、それぞれ表6に示すように、色材の種類と使用量を変更し、更に、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、合計が100質量部になるようPGMEA量を調整した以外は、参考例1の(1)と同様にして、色材分散液G29～G31、CG11を得た。

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G29～G31、CG11の製造

10

20

30

40

50

参考例1の(2)における色材分散液G1の代わりにそれぞれ上記色材分散液G29～G31、CG11を用いて膜厚を3.3μmとするために前記P/V比がそれぞれ表6に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例1の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G29～G31、CG11を得た。

(3) 着色層の形成

参考例1の(3)において、感光性着色樹脂組成物G1の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物G29～G31、CG11を用いた以外は、参考例1の(3)と同様にして、着色層G29～G31、CG11を得た。

【0235】

【表6】

10

表6

実施No.	参考例29	参考例30	参考例31	比較例11	
色材分散液No.	G29	G30	G31	CG11	
感光性樹脂組成物No.	G29	G30	G31	CG11	
分散液組成	G36 G58 G59 G7 Y138 Y150 Y185 分散剤種 分散剤タイプ PPA(変性当量) 分散剤アミン価(塩形成前) 分散剤アミン価(塩形成後) 分散剤酸価(塩形成前) 分散剤酸価(塩形成後) 分散剤Tg(塩形成前) 分散剤Tg(塩形成後)	44.2 55.8 95 57 57 9.5 b アクリル ブロック 0.2 95 57 8 8 38 42	27.4 57.0 95 57 57 8 b アクリル ブロック 0.2 95 57 8 8 38 42	44.5 42.1 5.0 b アクリル ブロック 0.2 95 57 8 8 38 42	95.0 5.0 b アクリル ブロック 0.2 95 57 8 8 38 42
分散液評価結果	粘度安定性 アルカリ可溶性樹脂 感光性樹脂組成物組成	A A IRG369 IRG907 NCI831	A A A A IRG369 IRG907 IRG907 IRG907	B A A A IRG369 IRG907 IRG907 IRG907	
感光性樹脂組成物評価結果	x y Y P/V FT 表示不良 再溶解性 現像残渣 現像密着性 現像耐性 水染み	0.230 0.610 48.0 0.45 3.30 A A A A A A	0.230 0.610 47.1 0.44 3.30 A A A A A A	0.230 0.610 47.1 0.40 3.30 C B C C B B	

20

30

40

【0236】

(参考例32)

(1) 色材分散液の製造

分散剤として合成例2の分散剤b溶液を6.22質量部、色材としてC.I.ピグメントグリーン59(PG59、商品名FASTOGEN GREEN C100 DIC(株)製)を13質量部、合成例9で得られたアルカリ可溶性樹脂A溶液を14.59質量部、PGMEAを66.20質量部、粒径2.0mmジルコニアビーズ100質量部をマヨネーズ瓶に入れ、予備解碎としてペイントシェーカー(浅田鉄工(株)製)にて1時間振とうし、次いで粒径2.0mmジルコニアビーズを取り出し、粒径0.1mmのジル

50

コニアビーズ 200 質量部を加えて、同様に本解碎としてペイントシェーカーにて 4 時間分散を行い、緑色色材分散液 g を得た。

分散剤として合成例 2 の分散剤 b 溶液を 6.22 質量部、色材として C.I. ピグメントイエロー-138 (PY138、商品名：クロモファインエロー-6206EC、大日精化工業株式会社製) を 1.3 質量部、合成例 9 で得られたアルカリ可溶性樹脂 A 溶液を 14.59 質量部、PGMEA を 66.20 質量部、粒径 2.0 mm ジルコニアビーズ 100 質量部をマヨネーズ瓶に入れ、予備解碎としてペイントシェーカー（浅田鉄工(株)製）にて 1 時間振とうし、次いで粒径 2.0 mm ジルコニアビーズを取り出し、粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ 200 質量部を加えて、同様に本解碎としてペイントシェーカーにて 4 時間分散を行い、黄色色材分散液 y を得た。 10

【0237】

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G32 の製造

上記(1)で得られた緑色色材分散液 g を 4.67 質量部、黄色色材分散液 y を 6.73 質量部、合成例 9 で得られたアルカリ可溶性樹脂 A 溶液を 0.64 質量部、多官能モノマー（商品名アロニックス M-403、東亞合成(株)社製）を 0.60 質量部、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（光開始剤：商品名イルガキュア 907、(株) BASF 製）を 0.09 質量部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（光開始剤：商品名イルガキュア 369、BASF 製）を 0.04 質量部、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)（光開始剤：商品名アデカアークルズ NCI-831、ADEKA 社製）を 0.02 質量部、フッ素系界面活性剤（商品名メガファック F559、DIC(株)製）を 0.07 質量部、PGMEA を 7.14 質量部加え、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G32 を得た。 20

(3) 着色層の形成

参考例 1 の(3)において、感光性着色樹脂組成物 G1 の代わりに、上記感光性着色樹脂組成物 G32 を用いた以外は、参考例 1 の(3)と同様にして、着色層 G32 を得た。

得られたカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G32 は、参考例 2 のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G2 と同じ組成となっており、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G32 及び着色層 G32 の評価結果は、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G2 及び着色層 G2 の評価結果と同じになった。 30

【0238】

(実施例 33、35~37、参考例 34)

(1) 色材分散液 G33~G37 の製造

参考例 1 の(1)において、それぞれ表 7 に示すように、色材の種類と使用量を変更し、更に、分散剤の種類と使用量を固形分が同じ質量部となるように変更し、合計が 100 質量部になるよう PGMEA 量を調整した以外は、参考例 1 の(1)と同様にして、色材分散液 G33~G37 を得た。

(2) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G33~G37 の製造

参考例 1 の(2)における色材分散液 G1 の代わりにそれぞれ上記色材分散液 G33~G37 を用い、更に、メルカプト化合物 A (ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)) を 0.03 質量部添加し、参考例 34、実施例 35~37 においては、更にアルカリ可溶性樹脂 A 溶液の代わりにアルカリ可溶性樹脂 B 溶液を用い、更に溶剤を表 7 に記載のものに変更して膜厚を 2.35 μm とするために前記 P/V 比がそれぞれ表 7 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、参考例 1 の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G33~G37 を得た。 40

(3) 着色層の形成

参考例 1 の(3)において、感光性着色樹脂組成物 G1 の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物 G33~G37 を用いた以外は、参考例 1 の(3)と同様にして、着色層 G33~G37 を得た。 50

【0239】

【表7】

表7

実施No.		実施例33	参考例34	実施例35	実施例36	実施例37
分散液組成	色材分散液No.	G33	G34	G35	G36	G37
	G59	44.3	35.8	39.8	42.1	45.9
	Y150		64.2			
	Ni-azo-1	55.7				
	Ni-azo-2			60.2		
	Ni-azo-3				57.9	
	Ni-azo-4					54.1
	分散剤種	b	b	b	b	b
	分散液評価結果	A	A	A	A	A
	樹脂組成物No.	G33	G34	G35	G36	G37
感光性樹脂組成物組成	光開始剤	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831	IRG369 IRG907 NCI831
	メルカプト化合物	A	A	A	A	A
	アルカリ可溶性樹脂	A	B	B	B	B
	コモノマー種	BzMA	CHMA	CHMA	CHMA	CHMA
	第1溶剤	種類	溶剤A	溶剤A	溶剤A	溶剤A
	量	100%	85%	85%	85%	85%
	第2溶剤	種類	-	溶剤B	溶剤B	溶剤B
	量	-	15%	15%	15%	15%
	x	0.280	0.280	0.280	0.280	0.280
	y	0.610	0.610	0.610	0.610	0.610
感光性樹脂組成物評価結果	Y	53.6	52.2	52.4	52.5	53.9
	P/V	0.39	0.54	0.46	0.44	0.37
	FT	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35
	コントラスト	AA	A	AA	AA	AA
	表示不良	A	A	A	A	A
	再溶解性	A	AA	AA	AA	AA
	現像残渣	A	A	A	A	A
	乾燥ムラ	B	A	A	A	A
	現像密着性	A	A	A	A	A
	現像耐性	A	A	A	A	A
	水染み	AA	AA	AA	AA	AA

ここで、表中各略号は、以下の通りである。

Ni-azo-1 : 合成例17のazo誘導体1

Ni-azo-2 : 合成例18のazo誘導体2

Ni-azo-3 : 合成例19のazo誘導体3

Ni-azo-4 : 合成例20のazo誘導体4

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

溶剤A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

溶剤B : 3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート

メルカプト化合物A : ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)
)

【0240】

(実施例38～54、参考例55)

(1) カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G38～G55の製造

実施例38～49及び参考例55では、実施例33において、アルカリ可溶性樹脂A溶液の代わりに、それぞれ表8に示すアルカリ樹脂B～H溶液を用い、且つ、実施例38～49では、更に溶剤を表8に記載のものに変更して膜厚を2.35μmとするために前記P/V比がそれぞれ表8に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、実施例33の(2)と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物G38～G49及びG55を得た。

10

20

30

40

50

また、実施例 5 0 では、実施例 3 3 において、光開始剤として I R G 9 0 7 : 3 級アミン構造を有する光開始剤（イルガキュア 9 0 7、B A S F 製）を 0 . 0 9 質量部、I R G 3 6 9 : 3 級アミン構造を有する光開始剤（イルガキュア 3 6 9、B A S F 製）を 0 . 0 4 質量部、N C I 8 3 1 : オキシムエステル系光開始剤（アデカアークルズ N C I - 8 3 1、A D E A K A 製）を 0 . 0 2 質量部用いる代わりに、T R - P B G : オキシムエステル系光開始剤（T R - P B G - 3 0 4、常州強力電子新材料社製）0 . 8 質量部を用いて膜厚を 2 . 3 5 μm とするために前記 P / V 比がそれぞれ表 8 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、実施例 3 3 の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 5 0 を得た。

実施例 5 1 ~ 5 2 では、実施例 4 3 において光開始剤を、表 8 に示すように、N C I 8 3 1 : オキシムエステル系光開始剤（アデカアークルズ N C I - 8 3 1、A D E A K A 製）0 . 0 2 質量部の代わりに、N C I 9 3 0 : オキシムエステル系光開始剤（アデカアークルズ N C I - 9 3 0、A D E A K A 製）0 . 0 2 質量部、又は O X E 0 4 : オキシムエステル系光開始剤（イルガキュア O X E - 0 4、B A S F 製）0 . 0 2 質量部を用いて膜厚を 2 . 3 5 μm とするために前記 P / V 比がそれぞれ表 8 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、実施例 4 3 の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 5 1 及び G 5 2 を得た。

また、実施例 5 3 では、実施例 4 3 において光開始剤を、N C I 8 3 1 を用いず、I R G 9 0 7 : 3 級アミン構造を有する光開始剤（イルガキュア 9 0 7、B A S F 製）0 . 1 8 質量部、及び 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 (光開始剤：商品名イルガキュア 3 6 9、B A S F 製) 0 . 0 9 質量部に変更して膜厚を 2 . 3 5 μm とするために前記 P / V 比がそれぞれ表 8 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、実施例 4 3 の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 5 3 を得た。

また、実施例 5 4 では、実施例 4 3 においてメルカプト化合物 A の代わりに、メルカブト化合物 B (ペンタエリスリトリールテトラキス(3-メルカブトブチレート)) を同量用いて膜厚を 2 . 3 5 μm とするために前記 P / V 比がそれぞれ表 8 に示した値となるようにアルカリ可溶性樹脂の量を調整した以外は、実施例 4 3 の（2）と同様にして、カラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物 G 5 4 を得た。

(2) 着色層の形成

実施例 1 の（3）において、感光性着色樹脂組成物 G 1 の代わりに、それぞれ上記感光性着色樹脂組成物 G 3 8 ~ G 5 5 を用いた以外は、実施例 1 の（3）と同様にして、着色層 G 3 8 ~ G 5 5 を得た。

【 0 2 4 1 】

【表8】

実施例No.		実施例38		実施例39		実施例40		実施例41		実施例42		実施例43		実施例44		実施例45		実施例46		実施例47		実施例48		実施例49		実施例50		実施例51		実施例52		実施例53		実施例54			
分散液組成		色材分散液No.		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33		G33					
分散液組成		G59		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3		44.3							
分散液組成		Y150		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7		55.7							
分散液評価結果		Ni-azo-1		Ni-azo-2		Ni-azo-3		Ni-azo-4		分散剤種類		b		b		b		b		b		b		b		b		b		b		b					
分散液評価結果		粘度安定性		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A							
樹脂組成物No.		G38		G39		G40		G41		G42		G43		G44		G45		G46		G47		G48		G49		G50		G51		G52		G53		G54		G55	
光開始剤		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369		IRG369					
感光性樹脂組成物		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		B							
アクリル可溶性樹脂		B		C		D		E		F		H		H		H		H		H		H		H		H		H		H		G					
コモーマー種類		CHMA		St		DCPMA		ADMA		マレイミド		St/アレイミド																									
第1溶剤種類		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A		溶剤A					
第1溶剤量		85%		85%		85%		85%		85%		75%		98%		95%		95%		90%		80%		85%		85%		85%		85%		100%					
第2溶剤種類		溶剤B		溶剤B		溶剤B		溶剤B		溶剤B		溶剤B		溶剤B		溶剤C		溶剤D		溶剤D		溶剤E		溶剤B		-											
第2溶剤量		1.5%		1.5%		1.5%		1.5%		1.5%		1.5%		2.5%		2.5%		2.5%		2.5%		10%		20%		15%		15%		15%		-					
コントラクト		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA			
表示不良		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A			
再溶解性		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA			
現像残渣		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
現像密着性		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
現像耐性		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A		A	
水染み		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA		AA	

ここで、表中の略号は、以下の通りである。

C H M A : シクロヘキシルメタクリレート、S t : スチレン、D C P M A : ジシクロペニタニルメタクリレート、A D M A : 1 - アダマンチルメタクリレート、マレイミド : N - フェニルマレイミド（東京化成工業株式会社）、H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

溶剤 A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

溶剤 B : 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブチルアセテート

溶剤 C : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

溶剤 D : ジエチレングリコールエチルメチルエーテル (E M D G)

溶剤 E : 3 - メトキシブチルアセテート

メルカプト化合物 A : ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオネート) 10

メルカプト化合物 B : ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート)

【 0 2 4 2 】

[評価方法]

< 色材分散液の分散性評価 >

実施例及び比較例で得られた色材分散液についてそれぞれ、調製直後と、25で30日間保存後の粘度を測定し、保存前後の粘度から粘度変化率を算出し、粘度安定性を評価した。粘度測定には振動式粘度計を用いて、 25.0 ± 0.5 における粘度を測定した。結果を表2～8に示す。

(分散安定性評価基準)

A : 保存前後の粘度の変化率が 10 % 未満

B : 保存前後の粘度の変化率が 10 % 以上 15 % 未満

C : 保存前後の粘度の変化率が 15 % 以上 25 % 未満

D : 保存前後の粘度の変化率が 25 % 以上

ただし、色材分散液の溶剤を含めた合計質量に対して、色材を 13 質量 % としたときの値である。

評価結果が C でも色材分散液は実用上使用できるが、評価結果が B であれば色材分散液はより良好であり、評価結果が A であれば色材分散液は、分散安定性に優れている。

【 0 2 4 3 】

< 光学性能評価、コントラスト評価 >

実施例及び比較例で得られた着色層のコントラストと色度 (x 、 y) 、輝度 (Y) を壱坂電気製コントラスト測定装置 C T - 1 B とオリンパス製顕微分光測定装置 O S P - S P 200 を用いて測定した。

なお、色材として P G 5 8 を用いた比較例 8 では、C 光源で $y = 0.610$ 、 $x = 0.210$ という色度は実現できなかった。色材として P G 5 8 を用いた比較例 9 では、C 光源で $y = 0.626$ 、 $x = 0.205$ という色度は実現できなかった。

(コントラスト評価基準)

- C 光源で $y = 0.570$ 、 $x = 0.260$ としたときの値

A : 1 2 0 0 0 超過

B : 1 0 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0

C : 1 0 0 0 0 未満

(コントラスト評価基準)

- C 光源で $y = 0.610$ 、 $x = 0.280$ としたときの値

A A : 1 3 0 0 0 超過

A : 1 2 0 0 0 超過 1 3 0 0 0 未満

B : 1 0 0 0 0 超過 ~ 1 2 0 0 0 未満

C : 1 0 0 0 0 未満

【 0 2 4 4 】

< 表示不良評価 >

実施例及び比較例で得られた着色層の表示不良評価を、誘電体インピーダンス測定シス

20

30

40

50

テム 1 2 6 0 9 6 W (東洋テクニカ製)を用いて行った。測定は L E D ライト (スポットエース SPA - 10 CW : 林時計株式会社製) を照射しながら実施した。

(表示不良評価基準)

A : 100 Hzでの誘電正接 (tan) が 0.023 未満

B : 100 Hzでの誘電正接 (tan) が 0.023 ~ 0.048

C : 100 Hzでの誘電正接 (tan) が 0.048 超過

上記評価基準が A 又は B であれば、実用上使用できるが、評価結果が A であれば表示不良抑制効果が高い。

【0245】

<溶剤再溶解性評価>

幅 0.5 cm 長さ 10 cm のガラス基板の先端を、実施例及び比較例で得られたカラー フィルタ用感光性着色樹脂組成物に浸漬させ、ガラス基板の長さ 1 cm 部分に塗布した。引き上げたガラス基板を、ガラス面が水平になるように恒温恒湿機に入れ、温度 23 、湿度 80% RH で 10 分間の条件で乾燥させた。次に、乾燥させた塗膜が付着したガラス基板を PGMEA 中に 15 秒間浸漬させた。このとき乾燥塗膜の再溶解状態を目視で判別し、評価した。結果を表 2 ~ 8 に併せて示す。

(溶剤再溶解性評価基準)

A A : 8 秒以下で乾燥塗膜が完全に溶解した

A : 乾燥塗膜が完全に溶解した

B : 溶剤中に乾燥塗膜の薄片が生じ、溶液が着色した

C : 溶剤中に乾燥塗膜の薄片が生じず、溶液が着色しなかった

上記評価基準が A A 、 A 又は B であれば、実用上使用できるが、評価結果が A 、更に A A であればより効果が優れている。

【0246】

<現像残渣評価>

実施例及び比較例で得られたカラー フィルタ用感光性着色樹脂組成物を、それぞれ厚み 0.7 mm で 100 mm × 100 mm のガラス基板 (NHテクノグラス(株)社製、「N A 35」) 上に、スピンドルコーターを用いて塗布した後、ホットプレートを用いて 60 で 3 分間乾燥することにより、厚さ 2.5 μm の着色層を形成した。上記着色層が形成されたガラス板を、アルカリ現像液として 0.05 質量 % 水酸化カリウム水溶液を用いて 60 秒間シャワー現像した。上記着色層の形成後のガラス基板の未露光部 (50 mm × 50 mm) を、目視により観察した後、エタノールを含ませたレンズクリーナー (東レ社製、商品名トレシー MKクリーンクロス) で十分に拭き取り、そのレンズクリーナーの着色度合いを目視で観察した。結果を表 2 ~ 8 に示す。

(現像残渣評価基準)

A A : 厚さ 3.5 μm の着色層による同様の評価でも、目視により現像残渣が確認されず、レンズクリーナーが全く着色しなかった

A : 目視により現像残渣が確認されず、レンズクリーナーが全く着色しなかった

B : 目視により現像残渣が確認されず、レンズクリーナーの着色がわずかに確認された

C : 目視により現像残渣がわずかに確認され、レンズクリーナーの着色が確認された

D : 目視により現像残渣が確認され、レンズクリーナーの着色が確認された

E : 目視により現像残渣が確認され、レンズクリーナーの着色が確認された

上記評価基準が A A 、 A 、 B 又は C であれば、実用上使用できるが、評価結果が B 、更に A 、より更に A A であればより効果が優れている。

【0247】

<現像密着性評価>

実施例及び比較例で得られたカラー フィルタ用感光性着色樹脂組成物を、それぞれ厚み 0.7 mm で 100 mm × 100 mm のガラス基板 (NHテクノグラス(株)社製、「N A 35」) 上に、スピンドルコーターを用いて塗布した後、ホットプレートを用いて 60 で 3 分間乾燥することにより、厚さ 2.5 μm の着色層を形成した。この着色層に 2 ~ 80

10

20

30

40

50

μm のマスク開口幅をもつフォトマスクを介して超高压水銀灯を用いて 60mJ/cm^2 の紫外線を照射した。上記着色層が形成されたガラス板を、アルカリ現像液として0.05質量%水酸化カリウム水溶液を用いて60秒間シャワー現像した。現像後の基板を光学顕微鏡により観察し、マスク開口線幅に対する着色層の有無を観察した。結果を表2～8に併せて示す。

(現像密着性評価基準)

- A : マスク開口線幅 $10\mu\text{m}$ 未満の部分で着色層が観察された
- B : マスク開口線幅 $10\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 未満の部分で着色層が観察された
- C : マスク開口線幅 $20\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 未満の部分で着色層が観察された
- D : マスク開口線幅 $50\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満の部分で着色層が観察された
- E : マスク開口線幅 $80\mu\text{m}$ 以下の部分で着色層が観察されなかった。

上記評価基準がA、B又はCであれば、実用上使用できるが、評価結果がB、更にAであればカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物はより高精細化に適している。

【0248】

<現像耐性評価>

実施例及び比較例で得られたカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を、それぞれ厚み 0.7mm のガラス基板(NHテクノグラス(株)製、「NA35」)上に、スピンドルコーターを用いて塗布した。 80°C のホットプレート上で3分間加熱乾燥を行った後、超高压水銀灯を用いて 40mJ/cm^2 の紫外線を照射した。この時点での膜厚を測定して、 $T_1(\mu\text{m})$ とする。その後、アルカリ現像液として0.05質量%水酸化カリウム水溶液を用いてシャワー現像した。現像後の膜厚を測定して $T_2(\mu\text{m})$ とする。 $T_2/T_1 \times 100\%$ を計算した。結果を表2～8に示す。

(現像耐性評価基準)

- A : 95%以上
- B : 90%以上95%未満
- C : 90%未満

評価結果がBであれば実用上使用できるが、上記評価基準がAであれば、より効果が優れている。

【0249】

<水染み評価>

各実施例及び各比較例で得られたカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を、ガラス基板(NHテクノグラス(株)社製、「NA35」)上に、スピンドルコーターを用いてポストペーク後に厚さ $1.6\mu\text{m}$ の着色層を形成する膜厚で塗布した後、ホットプレートを用いて 60°C で3分間乾燥し、フォトマスクを介さずに超高压水銀灯を用いて 60mJ/cm^2 の紫外線を全面照射することにより、ガラス基板上に着色層を形成した。次いで、0.05wt%カリウム(KOH)を現像液としてスピンドル現像し、現像液に60秒間接液させた後に純水で洗浄することで現像処理し、洗浄後の基板を10秒間回転させ水を遠心除去した直後に、下記のように純水の接触角を測定して水染みを評価した。

純水の接触角の測定は、前記水を遠心除去した直後の着色層表面に、純水 $1.0\mu\text{L}$ の液滴を滴下し、着滴10秒後の静的接触角を1/2法に従って計測した。測定装置は、協和界面科学社製 接触角計DM-500を用いて、測定した。

(評価基準)

- AA : 接触角85度以上
- A : 接触角80度以上85度未満
- B : 接触角65度以上80度未満
- C : 接触角50度以上65度未満
- D : 接触角50度未満

水染み評価基準がAA、A又はBであれば、実用上使用できるが、評価結果がA、更にAAであればより効果が優れている。

【0250】

10

20

30

40

50

<乾燥ムラ評価>

各実施例及び各比較例で得られたカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物を、ガラス基板（N Hテクノグラス（株）社製、「NA35」）上に、ダイコーターを用いて塗布した後、真空度が0.1 torrに到達するまで真空ベイクを行って、厚さ2.0 μmの着色層を形成した。その後、得られた基板を、干渉縞検査灯（Naランプ）を用いて観察し、塗膜に発生する乾燥ムラの有無を目視評価した。

（評価基準）

- A：乾燥ムラが全く認められない。
- B：乾燥ムラが僅かに認められる。
- C：乾燥ムラが多く認められる。

10

【0251】

[結果のまとめ]

表2～8の結果から、PG59と黄色色材に、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた実施例の色材分散液は、粘度安定性が良好であることが明らかにされた。一方、PG59に、ウレタン系分散剤や、ポリエステル系分散剤を組み合わせた比較例4～5の色材分散液は、粘度安定性が悪いことが明らかにされた。また、PG58やPG7やPG36に、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた比較例1、2及び3の色材分散液は、同じ分散剤を組み合わせた実施例1に比べて粘度安定性が劣ることが明らかにされた。また、PG7やPG36に、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた比較例2及び3の色材分散液は、分散性が悪かった。

20

【0252】

表2より、PG59に、黄色色材PY138と、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた参考例1～14のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、y=0.570の時に、x=0.260の領域を表示可能でありながら、表示不良の発生が抑制され、高輝度な着色層を形成可能であることが明らかにされた。また、PG59に、黄色色材PY138と、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせた参考例1～14のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、色材分散安定性が良好であり、コントラストに優れ、溶剤再溶解性に優れ、更に現像残渣の発生が抑制されるものであることが明らかにされた。

30

中でも、分散剤として、前記一般式（I）で表される構成単位を含むAブロックとカルボキシ基含有モノマー由来の構成単位を含み親溶剤性を有するBブロックとを含有するブロック共重合体、又は当該一般式（I）で表される構成単位が有する窒素部位の少なくとも一部と塩を形成した塩型ブロック共重合体であって、当該分散剤の酸価が1mgKOH/g以上18mgKOH/g以下で、当該分散剤のガラス転移温度が30℃以上である分散剤を用いた参考例2、4、8、11～14では、特に現像残渣の発生が抑制され、且つ現像密着性に優れるものであった。また感光性樹脂組成物におけるアルカリ可溶性樹脂として、カルド構造を含むカルボキシ基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂を用いた参考例14は、参考例2に比べても現像密着性、現像耐性及び水染み発生抑制効果に優れていた。

40

また、実施例の中でも、参考例2、11、12、及び13の比較から、光開始剤として、オキシムエステル系光開始剤を用いた参考例は、現像耐性と水染み発生抑制効果が高くなることが明らかにされた。

【0253】

また、表3及び表4より、PG59に、黄色色材と、一般式（I）で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせると、色再現域が広がり、y=0.570～0.626の場合でも、x=0.205～0.324の色度領域を表示可能であり、更にy=0.659もの色度領域を表示可能でありながら、表示不良の発生が抑制され、高輝度な着色層を形成可能であることが明らかにされた。

また、表5の参考例27においては、PG59と黄色色材とに、更にPG58を組み合

50

わせると、緑色色材として PG59 を単独で用いた参考例 26 や、 PG58 と Y138 とを組み合わせた比較例 10 に比べて、前記 P/V 比を低減しながら、更に輝度が向上することも明らかにされた。参考例 28 においては、緑色色材として PG59 と PG58 とに、黄色色材として PY138 と PY150 とを組み合わせると、更に前記 P/V 比を低減可能であることも明らかにされた。

また、表 6 の参考例 30 においては、 PG59 と黄色色材とに、更に PG7 を組み合わせると、 PG58 と Y138 とを組み合わせた比較例 11 に比べて、前記 P/V 比を低減でき、且つ輝度も向上できることが明らかにされた。参考例 31 においては、緑色色材として PG59 と PG7 とに、黄色色材として PY138 と PY150 とを組み合わせると、更に前記 P/V 比を低減可能であることも明らかにされた。10

一方、比較例 1 に示されるように PG58 を用いると、 $y = 0.570$ の時に、 $x = 0.260$ の領域を表示できるものの、表示不良が生じ、また PG59 を用いた場合に比べて輝度が劣っていた。また、現像残渣も悪かった。また、比較例 2 及び 3 に示されるように PG7 や PG36 を用いると、 $y = 0.570$ の時に、 $x = 0.260$ の領域を表示できるものの、輝度が低いものであった。また、一般式 (I) で表される構成単位を有する重合体である分散剤を組み合わせても分散性が悪いため、コントラストが低く、溶剤再溶解性、現像残渣も劣るものであった。

また、一方、 PG59 に、ウレタン系分散剤や、ポリエステル系分散剤を組み合わせた比較例 4 ~ 5 のカラーフィルタ用感光性着色樹脂組成物は、分散性に劣るため、実施例、参考例に比べて輝度が低くなり、また、コントラストが低く、溶剤再溶解性、現像残渣も劣るものであった。20

【0254】

また、表 7 及び表 8 の結果から、中でも、黄色色材として、前記一般式 (i) で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物のモノ、ジ、トリおよびテトラアニオンからなる群から選択される少なくとも 1 種のアニオンと少なくとも 2 種の金属イオンを含む黄色色材を用いた場合には、輝度が向上し、更にコントラストが向上することが明らかにされた。

【0255】

また、実施例の中でも、第 1 溶剤として沸点 150 未満の溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に、第 2 溶剤として沸点 150 以上の溶剤を組み合わせて用いた実施例では、乾燥ムラが発生し難くなること、更に全溶剤中に沸点 150 以上の溶剤を 10 質量 % 以上含有すると溶剤再溶解性が向上し易いことが明らかにされた。30

【0256】

また、実施例の中でも、アルカリ可溶性樹脂として、炭化水素環を有するマレイミド構造を含む実施例では、現像残渣がより残り難い着色層が形成されることが明らかにされた。

また、実施例の中でも、アルカリ可溶性樹脂として、炭化水素環を有するマレイミド構造とスチレン構造の両方を含む実施例では、輝度が向上した着色層が形成されることが明らかにされた。40

また、実施例の中でも、オキシムエステル系光開始剤として、カルバゾール骨格を含まないオキシムエステル系光開始剤を用いた実施例では、輝度が向上した着色層が形成されることが明らかにされた。

【0257】

また、実施例の中でも、更にメルカプト化合物を含有する着色樹脂組成物を用いた実施例では、より水染み発生抑制効果が向上した着色層が形成されることが明らかにされた。

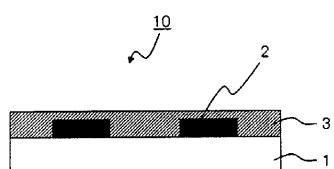
【符号の説明】

【0258】

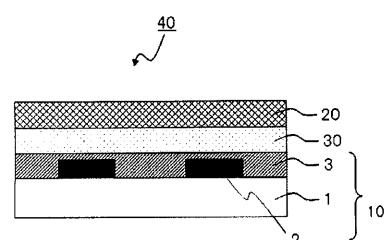
- 1 透明基板
- 2 遮光部

- 3 着色層
 10 カラーフィルタ
 20 対向基板
 30 液晶層
 40 液晶表示装置
 50 有機保護層
 60 無機酸化膜
 71 透明陽極
 72 正孔注入層
 73 正孔輸送層
 74 発光層
 75 電子注入層
 76 陰極
 80 有機発光体
 100 有機発光表示装置
- 10

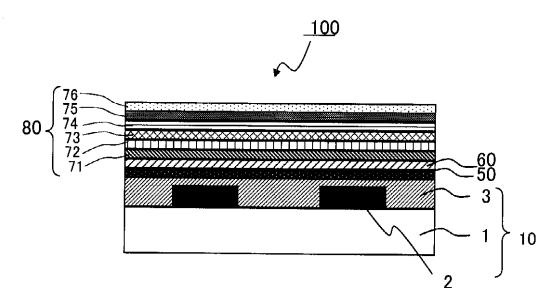
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 02 F 1/1335 505
C 08 F 20/10

(72)発明者 塚本 力飛

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内

(72)発明者 上森 理恵

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内

(72)発明者 市川 裕司

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内

審査官 藤岡 善行

(56)参考文献 特開2016-038584 (JP, A)

特開2014-012838 (JP, A)

特開2013-037276 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 B 5 / 20