

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5659918号
(P5659918)

(45) 発行日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月12日 (2014. 12. 12)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 2 B 5/20 (2006. 01)
G 0 2 F 1/1335 (2006. 01)
G 0 3 F 7/004 (2006. 01)
G 0 3 F 7/027 (2006. 01)

G 0 2 B 5/20 1 0 1
 G 0 2 F 1/1335 5 0 5
 G 0 3 F 7/004 5 0 5
 G 0 3 F 7/004 5 0 4
 G 0 3 F 7/027 5 0 2

請求項の数 5 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2011-76927 (P2011-76927)
 (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (65) 公開番号 特開2012-211968 (P2012-211968A)
 (43) 公開日 平成24年11月1日 (2012. 11. 1)
 審査請求日 平成25年10月28日 (2013. 10. 28)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (72) 発明者 水嶋 克彦
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 斎藤 悠生
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 北村 健一
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 宮川 章乃
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色組成物、およびカラーフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤 (A)、バインダー樹脂 (B)、モノマー (C)、および有機溶剤 (D) を含む
 カラーフィルタ用着色組成物であって、

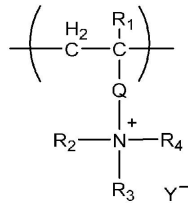
着色剤 (A) が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1) とアニオン性染料 (a 2) と
 を反応させて得られた造塩化合物 (A 1) を含有し、かつ、

側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1) が、樹脂 (a 1) に含有される全構造単位を
 1 0 0 重量%とした場合に、下記一般式 (1) で表される構造単位を 1 0 ~ 5 0 重量%含
 むビニル系樹脂であり、

モノマー (C) が、酸基を有する多官能モノマー (C 1) を含有することを特徴とするカ
 ラーフィルタ用着色組成物。

一般式 (1) :

【化 1】



【一般式(1)中、 R_1 は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。 Q はアルキレン基、アリーレン基、 $\text{CONH} \cdot \text{R}_5 \cdot$ 、 $\text{COO} \cdot \text{R}_5 \cdot$ を表し、 R_5 はアルキレン基を表す。 Y^- は無機または有機のアニオンを表す。]

10

【請求項2】

酸基を有する多官能モノマー(C1)の酸基が、カルボン酸であることを特徴とする請求項1に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項3】

さらに光重合開始剤(G)を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

20

【請求項4】

バインダー樹脂(B)が、アルカリ可溶性感光性樹脂(B1)を含有することを特徴とする請求項1～3いずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色組成物。

【請求項5】

基板上に、請求項1～4いずれか1項に記載のカラーフィルタ用着色組成物により形成されてなるフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用着色組成物、及びこれを用いて形成されてなるフィルタセグメントを備えるカラーフィルタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、近年その薄型であることゆえの省スペース性や軽量性、また省電力性などが評価され、最近ではテレビ用途への普及が急速に進んでいる。テレビ用途向けでは、輝度やコントラストなどの性能をより高めることが要求されており、カラー液晶表示装置を構成する部材であるカラーフィルタにおいても、さらなる透過度の向上、コントラストの高度化などが望まれている。

40

【0003】

カラーフィルタの作製方法としては、フォトリソストによるパターン形成の後、パターンを染色する染色法や、予め所定パターンの透明電極を形成しておき、電圧印加により溶媒に溶解・分散された顔料含有樹脂をイオン化させパターン形成する電着法、熱硬化樹脂または紫外線硬化樹脂を含むインクを用いてオフセット印刷等する印刷法、フォトリソスト材料に顔料等の着色剤を分散させたカラーレジスト剤を使用する顔料分散法、などが知

50

られており、最近では、顔料分散法が主流になっている。しかし、顔料を着色剤として用いたカラーフィルタは、顔料粒子による光の散乱等により、液晶によって制御された偏光度合いを乱してしまい、その結果、カラー液晶表示装置の輝度やコントラストの低下を招きやすいという問題がある。

【0004】

この問題を解消する技術として、硬化性組成物の媒体中に溶解した状態で存在し得る染料を着色剤とした染料系の硬化性組成物の実用化が検討、提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、着色剤に染料を用いたカラーフィルタには、以下の様な課題がある。すなわち、カラーレジスト剤に用いる染料には、耐熱、耐光性と樹脂及び樹脂に使用される有機溶剤への溶解性が要求される。

10

【0005】

そこで、溶解性を増すと共に耐熱、耐光性を向上させるために、アニオン性染料とカチオン系界面活性剤との塩を着色剤として用いたカラーフィルタが提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。一般に、アニオン性染料のスルホン酸ナトリウム基（ $-SO_3Na$ ）を有機アミンの塩に変えることによって、アニオン性染料の有機溶剤への溶解性が増すことが知られている。上記の着色剤では、アニオン性染料のスルホン酸ナトリウム基をカチオン性界面活性剤の母体の塩に変えることによって、有機溶剤へのアニオン性染料の溶解性が増すと共に、分子量を大きくすることで耐熱、耐光性を向上させている。しかしながら、これらの方法では、カラーフィルタ作製時に使用する溶剤に対し、十分な溶解性を得ることができず、樹脂との相溶性も悪いため、カラーフィルタ用着色組成物の長期保存安定性と、塗膜とガラス等の透明基板との間で強固な密着性を与えることは困難であった。

20

【0006】

また、アニオン性染料の造塩化合物としては、カチオン性樹脂をカウンタとして用いたものが結晶性水性着色材料として検討されているが（例えば、特許文献4参照）、これらのものは染料を粒子状態で使用することが目的であり、溶解状態での使用が求められるカラーフィルタ用途では、詳細な検討がなされていない。

【0007】

一方、アミド構造を有する単量体を共重合させた共重合体溶液にアニオン性染料を添加した着色樹脂組成物も提案されている（例えば、特許文献5参照）。これは、アミド構造がアニオン性染料との染着点として働くことにより、塗膜中の染料を安定化させ、耐性を向上させている。しかし、ここで開示される方法では、有機溶剤中で共重合体とアニオン染料を混合するため、極性の高い染料が十分溶解されず、異物が発生するという問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-75375号公報

【特許文献2】特開平5-333207号公報

【特許文献3】特開2004-307391号公報

【特許文献4】特開2005-350648号公報

【特許文献5】特開2000-352819号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、保存安定性に優れたカラーフィルタ用着色組成物、並びに塗膜への異物発生もなく、ガラス等の透明基板との間での強固な密着性を有するカラーフィルタを提供することである。

【0010】

また本発明は、現像性が良好で、現像後の基板上の非画素部への着色組成物の残留（現

50

像残渣)や画素部のパターン欠け及び/または剥れがなく、高透過率で高生産性の、カラーフィルタ材料として好適な着色組成物及びこれを用いて形成されるカラーフィルタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)と、アニオン性染料(a2)とを反応させて得られた造塩化合物(A1)を着色剤(A)とし、また酸基を有する多官能モノマー(C1)を含有するカラーフィルタ用着色組成物が、保存安定性に優れ、塗膜への異物発生もなく、ガラス等の透明基板との間での強固な密着性を有し、また現像性が良好で、現像後の基板上の非画素部への着色組成物等の残渣の発生を抑制できること見出し、この知見に基づいて本発明をなしたものである。

10

【0012】

すなわち、本発明は、着色剤(A)、バインダー樹脂(B)、モノマー(C)、および有機溶剤(D)を含むカラーフィルタ用着色組成物であって、着色剤(A)が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)とアニオン性染料(a2)とを反応させて得られた造塩化合物(A1)を含有し、多官能モノマー(C)が、酸基を有する多官能モノマー(C1)を含有することを特徴とするカラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0013】

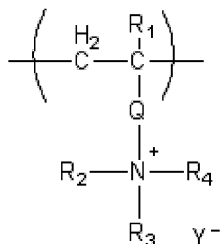
また、本発明は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)が、下記一般式(1)で表される構造単位を含むビニル系樹脂であることを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

20

一般式(1)：

【0014】

【化1】



30

[一般式(1)中、R₁は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。R₂~R₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、R₂~R₄のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。Qはアルキレン基、アリーレン基、CONH-R₅-、COO-R₅-を表し、R₅はアルキレン基を表す。Y⁻は無機または有機のアニオンを表す。]

【0015】

また、本発明は、酸基を有する多官能モノマー(C1)の酸基が、カルボン酸であることを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

40

また、本発明は、さらに光重合開始剤(G)を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

また、本発明は、バインダー樹脂(B)が、アルカリ可溶性感光性樹脂(B1)を含有することを特徴とする前記カラーフィルタ用着色組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、基板上に、前記カラーフィルタ用着色組成物により形成されてなるフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタに関する。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 7 】

本発明においては、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）と、アニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物（A 1）と、酸基を有する多官能モノマー（C 1）を含有するカラーフィルタ用着色組成物を用いることで、高い保存安定性を有し、塗膜形成時の異物発生もなく、密着性に優れ、かつ現像性が良好で、現像後の基板上の非画素部への着色組成物等の残渣の発生を抑制できるカラーフィルタを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本明細書において「アクリル、メタクリル」、のいずれか或いは双方を示す場合「（メタ）アクリル」、と記載することがある。同様に、「アクリロイル、メタクリロイル」のいずれか或いは双方を示す場合、「（メタ）アクリロイル」と記載することがある。

【 0 0 1 9 】

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、着色剤（A）、バインダー樹脂（B）、モノマー（C）、および有機溶剤（D）を含むカラーフィルタ用着色組成物であって、着色剤（A）が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）とアニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物（A 1）を含有し、モノマー（C）が、酸基を有する多官能モノマー（C 1）を含有する。

【 0 0 2 0 】

上記記載の着色組成物は、まず着色剤として含有される造塩化合物（A 1）が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）と、アニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた塩構造を形成することにより、バインダー樹脂（B）、モノマー（C）および溶剤との相溶性が向上し、ゆえに着色組成物の安定性が向上し、異物の発生も抑制され则认为られる。

加えて、モノマー（C）として含有される酸基を有する多官能モノマー（C 1）により、アルカリ現像性能が向上するため残渣が生じない。

【 0 0 2 1 】

また、酸基を有する多官能モノマー（C 1）の酸性官能基の影響により、ガラス表面への密着性が向上するものと考えられる。

これら2つを組み合わせる事により、着色組成物の安定性が向上し、異物発生を抑えることができ、現像残渣が生じず、かつ基材密着性が高くなるものと考察される。

【 0 0 2 2 】

〔着色剤（A）〕

着色剤（A）は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）と、アニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物（A 1）を必須の成分として含み、必要に応じて顔料を併用して用いることができる。

【 0 0 2 3 】

< 造塩化合物（A 1） >

造塩化合物（A 1）は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）と、アニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物である。

【 0 0 2 4 】

（側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1））

側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）としては、側鎖に少なくとも1つのオニウム塩基を有するものであれば、特に制限はないが、好適なオニウム塩構造としては、入手性等の観点からは、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、及びホスホニウム塩であることが好ましく、保存安定性（熱安定性）を考慮すると、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、及びスルホニウム塩であることがより好ましい。さらに好ましくはアンモニウム塩である。

【 0 0 2 5 】

本発明の造塩化合物（A1）を含有するカラーフィルタ用着色組成物を調製し、カラーフィルタとしての特性を発現させる場合は、カラーフィルタ用着色組成物を構成するバインダー樹脂（B）と同種の樹脂を使用することが望ましい。本発明では、カラーフィルタ用着色組成物にアクリル系樹脂が好ましく用いられることから、造塩化合物を得るための側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a1）としてはアクリル系樹脂であることが望ましい。

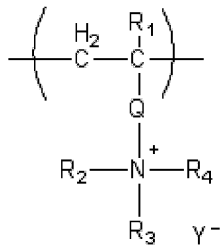
【0026】

また、本発明の側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a1）としては、下記一般式（1）で表される構造単位を含むビニル系樹脂が好ましく用いられる。

一般式（1）

【0027】

【化2】



[一般式（1）中、 R_1 は水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基を表し、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ のうち2つが互いに結合して環を形成しても良い。 Q はアルキレン基、アリーレン基、 $\text{CONH}-\text{R}_5-$ 、 $\text{COO}-\text{R}_5-$ を表し、 R_5 はアルキレン基を表す。 Y^- は無機または有機のアニオンを表す。]

【0028】

一般式（1）中、 R_1 は、水素原子、または置換若しくは無置換のアルキル基を表す。 R_1 におけ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、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が特に好ましい。

【0029】

R_1 で表されるアルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0030】

上記の中でも、 R_1 としては、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

【0031】

一般式（1）中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ としては、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいアリール基が挙げられる。

【0032】

ここで、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ におけるアルキル基としては、例えば、直鎖アルキル基（メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ドデシル、 n -テトラデシル、 n -ヘキサデシル及び n -オクタデシル等）、分岐アルキル基（イソプロピル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル及び1,1,3,3-テトラメチルブチル等）、シクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等）及び架橋環式アルキル基（ノルボルニル、アダマンチル及びピナニル等）が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が

10

20

30

40

50

好ましく、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である。

【 0 0 3 3 】

$R_2 \sim R_4$ におけるアルケニル基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルケニル基（ビニル、アリール、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - メチル - 1 - プロペニル、1 - メチル - 2 - プロペニル、2 - メチル - 1 - プロペニル及び 2 - メチル - 2 - プロペニル等）、シクロアルケニル基（2 - シクロヘキセニル及び 3 - シクロヘキセニル等）が挙げられる。該アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。

【 0 0 3 4 】

$R_2 \sim R_4$ におけるアリール基としては、例えば、単環式アリール基（フェニル等）、縮合多環式アリール基（ナフチル、アントラセニル、フェナンスレニル、アントラキノリル、フルオレニル及びナフトキノリル等）及び芳香族複素環炭化水素基（チエニル（チオフェンから誘導される基）、フリル（フランから誘導される基）、ピラニル（ピランから誘導される基）、ピリジル（ピリジンから誘導される基）、9 - オキソキサンテニル（キサントンから誘導される基）及び 9 - オキソチオキサントニル（チオキサントンから誘導される基）等）が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

$R_2 \sim R_4$ で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びフェニル基等から選択される置換基が挙げられる。該置換基としては、中でも、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、フェニル基が特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

$R_2 \sim R_4$ としては、安定性の観点から置換されていてもよいアルキル基が好ましく、無置換のアルキル基が更に好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、 $R_2 \sim R_4$ のうち 2 つが互いに結合して環を形成しても良い。

【 0 0 3 8 】

一般式 (1) 中、ビニル部位とアンモニウム塩基を連結する Q の成分はアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CONH}-R_5-$ 、 $-\text{COO}-R_5-$ を表し、 R_5 はアルキレン基を表すが、中でも、重合性、入手性の理由から、 $-\text{CONH}-R_5-$ 、 $-\text{COO}-R_5-$ であることが好ましい。また、 R_5 がメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることが更に好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

当該樹脂の対アニオンを構成する一般式 (1) 中における Y^- の成分は、無機または有機のアニオンであればよい。対アニオンとしては、公知のものが制限なく採用でき、具体的には、水酸化物イオン；塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン；ギ酸イオン、酢酸イオン等のカルボン酸イオン；炭酸イオン、重炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、クロム酸イオン、ニクロム酸イオン、リン酸イオン、シアニ化物イオン、過マンガン酸イオン、さらには、ヘキサシアノ鉄 (III) 酸イオンのような錯体イオン等が挙げられる。合成適性や安定性の点からは、ハロゲンイオン及びカルボン酸イオンが好ましく、ハロゲンイオンが最も好ましい。対アニオンがカルボン酸イオン等の有機酸イオンである場合は、樹脂中に有機酸イオンが共有結合し、分子内塩を形成していてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明の好ましい様態である一般式 (1) で表される構造単位を含むビニル系樹脂を得るには、アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合する方法だけでなく、アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合したアミノ基を有するアクリル系樹脂を得た後、オニウム塩化剤を反応させ、アンモニウ

10

20

30

40

50

ム塩化する方法により得ても良い。

【 0 0 4 1 】

アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体成分として共重合する場合、4級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルモルホリノアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリレート系第4級アンモニウム塩、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のアルキル(メタ)アクリロイルアミド系第4級アンモニウム塩、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

10

【 0 0 4 2 】

アミノ基を有するアクリル系樹脂を得た後、オニウム塩化剤を反応させ、アンモニウム塩化する場合、アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体として、例えば、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、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジ α -ブチルアミノエチル(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、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジ α -ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリルアミドが挙げられ、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミン等のジアリルアミン化合物、N-ビニルピロリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等のアミノ基含有芳香族ビニル系単量体が挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

オニウム塩化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、またはジプロピル硫酸等のアルキル硫酸、p-トルエンスルホン酸メチル、またはベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル、メチルクロライド、エチルクロライド、プロピルクロライド、またはオクチルクロライド等のアルキルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、プロピルブロマイド、またはオクチルクロブロマイド等のアルキルブロマイド、あるいは、ベンジルクロライド、またはベンジルブロマイド等が挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

アミノ基とオニウム塩化剤との反応は、通常はアミノ基に対して等モル以下のオニウム塩化剤を、アミノ基を有する重合体溶液に滴下することによって行うことができる。アンモニウム塩化反応時の温度は90 程度以下であり、特にビニルモノマーをアンモニウム塩化する場合には30 程度以下が好ましく、反応時間は1～4時間程度である。

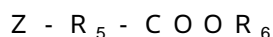
40

【 0 0 4 5 】

別に、オニウム塩化剤として、アルコキシカルボニルアルキルハライドを使用することもできる。アルコキシカルボニルアルキルハライドは下記一般式(2)で表される。

【 0 0 4 6 】

一般式(2)



一般式(2)中、Zは、塩素、または臭素等のハロゲン、好ましくは臭素であり、R₅

50

は、炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 R_6 は、炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 の低級アルキル基である。

【 0 0 4 7 】

アミノ基とアルコキシカルボニルアルキルハライドとの反応は、アミノ基に対して等モル以下のアルコキシカルボニルアルキルハライドを上記オニウム塩化剤同様に反応させた後、 $-COOR_9$ を加水分解してカルボキシレートイオン ($-COO^-$) に変換することにより得られる。これにより、一般式 (2) 式で示すカルボキシベタイン構造を有しアンモニウム塩基を有する重合体を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

その他、本発明の側鎖にカチオン性基を有する構造単位を形成するエチレン性不飽和単量体と併用して用いることができるその他のエチレン性不飽和単量体として、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、ビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。また、酸基を有する単量体に由来する共重合単位を含んでも良い。

10

【 0 0 4 9 】

クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、及びクロトン酸ヘキシル等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、及び安息香酸ビニルなどが挙げられる。

20

【 0 0 5 1 】

マレイン酸ジエステル類の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、及びマレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

フマル酸ジエステル類の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、及びフマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

イタコン酸ジエステル類の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、及びイタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

30

【 0 0 5 4 】

(メタ)アクリルアミド類の例としては、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - プロピル(メタ)アクリルアミド、N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N - n - ブチルアクリル(メタ)アミド、N - t - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N - (2 - メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、N - フェニル(メタ)アクリルアミド、N - ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

40

【 0 0 5 5 】

ビニルエーテル類の例としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、及びメトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

スチレン類の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えば t - B o c など)で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、及び - メチルスチレンなどが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

50

酸基を有する単量体としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物類；3価以上の不飽和多価カルボン酸またはその無水物類；こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)、こはく酸モノ(2-メタクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ(2-メタクリロイロキシエチル)等の2価以上の多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕エステル類；-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノメタクリレート等の両末端カルボキシポリマーのモノ(メタ)アクリレート類等を挙げられる。

【0057】

10

本発明において、側鎖にカチオン性基を有する構造単位、特に一般式(1)で表される構造単位を含む共重合体を得る方法としては、アニオン重合、リビングアニオン重合、カチオン重合、リビングカチオン重合、フリーラジカル重合、及びリビングラジカル重合等、公知の方法が使用できる。このうち、フリーラジカル重合またはリビングラジカル重合が好ましい。

【0058】

フリーラジカル重合法の場合は、重合開始剤を使用するのが好ましい。重合開始剤としては例えば、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、または2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、またはジアセチルパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で、若しくは2種類以上組み合わせて用いることができる。反応温度は好ましくは40~150、より好ましくは50~110、反応時間は好ましくは3~30時間、より好ましくは5~20時間である。

20

30

【0059】

リビングラジカル重合法は一般的なラジカル重合に起こる副反応が抑制され、更には、重合の成長が均一に起こる為、容易にブロックポリマーや分子量の揃った樹脂を合成できる。

【0060】

中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法は、広範囲の単量体に適応できる点、既存の設備に適応可能な重合温度を採用できる点で好ましい。原子移動ラジカル重合法は、下記の参考文献1~8等に記載された方法で行うことができる。

40

(参考文献1) Fukudaら、Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 329

(参考文献2) Matyjaszewskiら、Chem. Rev. 2001, 101, 2921

(参考文献3) Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614

(参考文献4) Macromolecules 1995, 28, 7901, Science, 1996, 272, 866

50

(参考文献5) 国際公開 96/030421号パンフレット

(参考文献6) 国際公開 97/018247号パンフレット

(参考文献7) 特開平 9-208616号公報

(参考文献8) 特開平 8-41117号公報

【0061】

上記重合には有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、またはジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が用いられる。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いてもよい。

10

【0062】

本発明に好適な一般式(1)で表される構造単位を含むビニル系樹脂中に存在するアンモニウム塩基の量は、特に限定されるものではないが、樹脂のアンモニウム塩価が10~200mg KOH/gであることが好ましく、20~130mg KOH/gであることがより好ましい。

【0063】

本発明に好適な一般式(1)で表される構造単位を含むビニル系樹脂の分子量は、特に限定されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した換算重量平均分子量が1,000~500,000であることが好ましく、3,000~15,000であることがより好ましい。

20

【0064】

また、本発明に好適な一般式(1)で表される構造単位を含むビニル系樹脂は、カラーフィルタ用着色組成物に広く使用される溶剤に溶解する特性を有することが好ましい。これにより異物発生のない塗膜を得ることができる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解することがより好ましい。

【0065】

側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)において、一般式(1)で表される構造単位の総含有量は、特に制限はないが、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)に含有される全構造単位を100重量%とした場合に、造塩化合物(A1)の溶剤溶解性と着色力の点から、5重量%以上であることが好ましく、10~50重量%であることがより好ましい。

30

【0066】

(アニオン性染料(a2))

アニオン性染料(a2)としては、上述した前記共重合体とイオン結合する着色化合物であればよい。このような着色化合物としては、分子中にカルボン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、リン酸基、またはこれらの金属塩などを有するものであれば、特に限定はなく、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、本組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを勘案して適宜選択することができる。

40

【0067】

アニオン性染料(a2)としては、例えば、アントラキノン系アニオン性染料、モノアゾ系アニオン性染料、ジスアゾ系アニオン性染料、オキサジン系アニオン性染料、アミノケトン系アニオン性染料、キサンテン系アニオン性染料、キノリン系アニオン性染料、トリフェニルメタン系アニオン性染料などが挙げられる。またアニオン性染料(a2)の態様として、酸性染料、直接染料を用いることが好ましいものである。以下に、造塩化合物の合成に使用可能なアニオン性染料(a2)の具体例を示す。

【0068】

50

赤色系染料としては、C.I.アシッド レッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、22、23、24、25、25:1、26、26:1、26:2、27、29、30、31、32、33、34、35、36、37、39、40、41、42、43、44、45、47、50、52、53、54、55、56、57、59、60、62、64、65、66、67、68、70、71、73、74、76、76:1、80、81、82、83、85、86、87、88、89、91、92、93、97、99、102、104、106、107、108、110、111、113、114、115、116、120、123、125、127、128、131、132、133、134、135、137、138、141、142、143、144、148、150、151、152、154、155、157、158、160、161、163、164、167、170、171、172、173、175、176、177、181、229、231、237、239、240、241、242、249、252、253、255、257、260、263、264、266、267、274、276、280、286、289、299、306、309、311、323、333、324、325、326、334、335、336、337、340、343、344、347、348、350、351、353、354、356、388等が挙げられる。

【0069】

また、C.I.ダイレクト レッド 1、2、2:1、4、5、6、7、8、10、10:1、13、14、15、16、17、18、21、22、23、24、26、26:1、28、29、31、33、33:1、34、35、36、37、39、42、43、43:1、44、46、49、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、67、67:1、68、72、72:1、73、74、75、77、78、79、81、81:1、85、86、88、89、90、97、100、101、101:1、107、108、110、114、116、117、120、121、122、122:1、124、125、127、127:1、127:2、128、129、130、132、134、135、136、137、138、140、141、148、149、150、152、153、154、155、156、169、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、186、189、204、211、213、214、217、222、224、225、226、227、228、232、236、237、238等も使用できる。

【0070】

黄色系染料としては、C.I.アシッド イエロー 2、3、4、5、6、7、8、9、9:1、10、11、11:1、12、13、14、15、16、17、17:1、18、20、21、22、23、25、26、27、29、30、31、33、34、36、38、39、40、40:1、41、42、42:1、43、44、46、48、51、53、55、56、60、63、65、66、67、68、69、72、76、82、83、84、86、87、90、94、105、115、117、122、127、131、132、136、141、142、143、144、145、146、149、153、159、166、168、169、172、174、175、178、180、183、187、188、189、190、191、192、199等が挙げられる。

【0071】

また、C.I.ダイレクト イエロー 1、2、4、5、12、13、15、20、24、25、26、32、33、34、35、41、42、44、44:1、45、46、48、49、50、51、61、66、67、69、70、71、72、73、74、81、84、86、90、91、92、95、107、110、117、118、119、120、121、126、127、129、132、133、134等も使用できる。

【0072】

橙色系染料としては、C.I.アシッド オレンジ 1、1:1、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、17、18、19、20、20:1、22、23、24

10

20

30

40

50

、24：1、25、27、28、28：1、30、31、33、35、36、37、38、41、45、49、50、51、54、55、56、59、79、83、94、95、102、106、116、117、119、128、131、132、134、136、138等が挙げられる。

【0073】

また、C.I.ダイレクト オレンジ 1、2、3、4、5、6、7、8、10、13、17、19、20、21、24、25、26、29、29：1、30、31、32、33、43、49、51、56、59、69、72、73、74、75、76、79、80、83、84、85、87、88、90、91、92、95、96、97、98、101、102、102：1、104、108、112、114等も使用できる。

10

【0074】

青色染料としては、C.I.アシッド ブルー 1、2、3、4、5、6、7、8、9、11、13、14、15、17、19、21、22、23、24、25、26、27、29、34、35、37、40、41、41：1、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、62、62：1、63、64、65、68、69、70、73、75、78、79、80、81、83、84、85、86、88、89、90、90：1、91、92、93、95、96、99、100、103、104、108、109、110、111、112、113、114、116、117、118、119、120、123、124、127、127：1、128、129、135、137、138、143、145、147、150、155、159、169、174、175、176、183、198、203、204、205、206、208、213、227、230、231、232、233、235、239、245、247、253、257、258、260、261、262、264、266、269、271、272、273、274、277、278、280等が挙げられる。

20

【0075】

また、C.I.ダイレクト ブルー 1、2、3、4、6、7、8、8：1、9、10、12、14、15、16、19、20、21、21：1、22、23、25、27、29、31、35、36、37、40、42、45、48、49、50、53、54、55、58、60、61、64、65、67、79、96、97、98：1、101、106、107、108、109、111、116、122、123、124、128、129、130、130：1、132、136、138、140、145、146、149、152、153、154、156、158、158：1、164、165、166、167、168、169、170、174、177、181、184、185、188、190、192、193、206、207、209、213、215、225、226、229、230、231、242、243、244、253、254、260、263等も使用できる。

30

【0076】

紫色染料としては、C.I.アシッド バイオレット 1、2、3、4、5、5：1、6、7、7：1、9、11、12、13、14、15、16、17、19、20、21、23、24、25、27、29、30、31、33、34、36、38、39、41、42、43、47、49、51、63、67、72、76、96、97、102、103、109等が挙げられる。

40

【0077】

また、C.I.ダイレクト バイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、16、17、18、21、22、25、26、27、28、29、30、31、32、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、51、52、54、57、58、61、62、63、64、71、72、77、78、79、80、81、82、83、85、86、87、88、93、97等も使用できる。

【0078】

50

緑色染料としては、C.I.アシッド グリーン 2、3、5、6、7、8、9、10、11、13、14、15、16、17、18、19、20、22、25、25:1、27、34、36、37、38、40、41、42、44、54、55、59、66、69、70、71、81、84、94、95等が挙げられる。

【0079】

また、C.I.ダイレクト グリーン 11、13、14、24、30、34、38、42、49、55、56、57、60、78、79、80等も使用できる。

【0080】

(塩形成)

本発明に用いる造塩化合物は、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)と、アニオン性染料(a2)とを溶解させた水溶液を攪拌または振動させるか、あるいは側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)の水溶液とアニオン性染料(a2)の水溶液とを攪拌または振動下で混合させることにより、容易に得ることができる。水溶液中で、樹脂のカチオン性基と染料のアニオン性基がイオン化され、これらがイオン結合し、該イオン結合部分が水不溶性となり析出する。逆に、樹脂の対アニオンと酸性染料の対カチオンからなる塩は水溶性のため、水洗等により除去が可能となる。使用する側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)、およびアニオン性染料(a2)は、各々単一種類のみを使用しても、構造の異なる複数種類を使用してもよい。

【0081】

塩形成時に使用する水溶液として、側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1)、およびアニオン性染料(a2)を溶解させるため、水と水溶性有機溶剤との混合溶液を使用してもよい。水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール、アニリン、ピリジン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、2-ピロリドン、2-メチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,2-ヘキサジオール、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4メチルペンタノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、水溶液の全重量を基準(100重量%)として、5~50重量%用いることが好ましく、5~20重量%用いることが最も好ましい。

【0082】

本発明に用いる造塩化合物(A1)中のアニオン性染料(a2)に由来する色素成分の含有量は、造塩化合物(A1)100重量%中、10~60重量%の範囲に調整でき、特に15~55重量%の範囲とすることが好ましい。この範囲に制御することで、溶剤溶解性に優れる造塩化合物を得ることができる。

【0083】

また造塩化合物(A1)に含まれるアニオン性染料(a2)中の有効色素成分(アルカリ金属イオンなどの対イオンを除いたもの)の重量%は、同濃度に調整した造塩化合物(A1)溶液とアニオン性染料(a2)溶液の分光スペクトルを測定し、極大吸収波長の分光強度比を求めることによって算出することができる。

【0084】

例えば、造塩化合物（A 1）とアニオン性染料（a 2）の両方を良く溶解させることができる溶媒（N - メチル - 2 - ピロリドンなど）を用いて、造塩化合物（A 1）溶液およびアニオン性染料（a 2）溶液をある一定濃度で調製し、吸光度測定にて得られた造塩化合物（A 1）溶液およびアニオン性染料（a 2）溶液の極大吸収波長における吸光度をそれぞれ X_a および X_b とする。アニオン性染料（a 2）にはアルカリ金属イオンなどの対イオンを含むものが多く、その場合、1 分子中に存在する対イオンの個数を N_a 個、その対イオンの原子量を M_a とし、キサンテン系酸性染料の分子量を M_b とすると、アニオン性染料（a 2）中の有効色素成分の重量％は、下記式にて与えられる。

$$(1 - M_a \times N_a / M_b) \times 100 \quad [\text{重量}\%]$$

そしてこの式を用いて、造塩化合物（A 1）に含まれるアニオン性染料（a 2）中の有効色素成分の重量％は、下記式より算出することができる。

$$(X_a / X_b) \times (1 - M_a \times N_a / M_b) \times 100 \quad [\text{重量}\%]$$

側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）と、アニオン性染料（a 2）との比率は、樹脂の全カチオンユニットとアニオン性染料（a 2）の全アニオン性基とのモル比が $10/1 \sim 1/4$ の範囲であれば本発明の造塩化合物を好適に調整でき、 $2/1 \sim 1/2$ の範囲であればより好ましい。

【0085】

< 顔料 >

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、着色剤（A）としてさらに顔料を添加することができる。

顔料としては、有機または無機の顔料を、単独または2種類以上混合して用いることができる。顔料は、発色性が高く、且つ耐熱性の高い顔料、特に耐熱分解性の高い顔料が好ましく、通常は有機顔料が用いられる。以下に、カラーフィルタ用着色組成物に使用可能な有機顔料の具体例を、カラーインデックス番号で示す。

【0086】

赤色フィルタセグメントを形成するための赤色着色組成物には、例えばC . I . ピグメントレッド7、9、14、41、48：1、48：2、48：3、48：4、81：1、81：2、81：3、97、122、123、146、149、166、168、176、177、178、179、180、184、185、187、192、200、202、208、210、215、216、217、220、221、223、224、226、227、228、240、242、246、254、255、264、272等の赤色顔料を用いることができる。

【0087】

またこれらの赤色顔料に加えて、さらに、以下に示す黄色顔料やオレンジ顔料を併用することができる。

【0088】

赤色着色組成物には例えば、C . I . ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214等の黄色顔料及び/またはC . I . ピグメントオレンジ36、38、43、51、55、59、61、71、73等の橙色顔料を併用することができる。

【0089】

緑色フィルタセグメントを形成するための緑色着色組成物には、例えばC . I . ピグメ

10

20

30

40

50

ントグリーン7、10、36、37、58等の緑色顔料を用いることができる。また緑色着色組成物には、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、または221等の黄色顔料を併用することができる。

10

【0090】

青色フィルタセグメントを形成するための青色着色組成物には、例えばC.I.ピグメントブルー1、1:2、1:3、2、2:1、2:2、3、8、9、10、10:1、11、12、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、18、19、22、24、24:1、53、56、56:1、57、58、59、60、61、62、64等の青色顔料を用いることができる。また青色着色組成物には、C.I.ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等の紫色顔料を併用することができる。

20

【0091】

シアン色フィルタセグメントを形成するためのシアン色着色組成物には、例えばC.I.ピグメントブルー15:1、15:2、15:4、15:3、15:6、16、81等の青色顔料を単独でまたは混合して用いることができる。

【0092】

マゼンタ色フィルタセグメントを形成するためのマゼンタ色着色組成物には、例えばC.I.ピグメントバイオレット1、19、C.I.ピグメントレッド144、146、177、169、81等の紫色顔料および赤色顔料を単独でまたは混合して用いることができる。マゼンタ色組成物には、黄色顔料を併用することができる。

【0093】

30

また、無機顔料としては、酸化チタン、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ(赤色酸化鉄(III))、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、合成鉄黒等が挙げられる。無機顔料は、彩度と明度のバランスを取りつつ良好な塗布性、感度、現像性等を確保するために、有機顔料と組合せて用いられる。

【0094】

(顔料の微細化)

本発明に用いる顔料は、高い透過度および高度なコントラストに対応させるため、ソルトミリング処理などにより微細化されていることが好ましい。顔料の一次粒子径は、着色剤担体中への分散が良好なことから、10nm以上であることが好ましい。また、コントラストが高いフィルタセグメントを形成できることから、80nm以下であることが好ましい。特に好ましい範囲は、20~60nmの範囲である。

40

【0095】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【0096】

50

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム（食塩）を用いるのが好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料100重量部に対し、50～2000重量部用いることが好ましく、300～1000重量部用いることが最も好ましい。

【0097】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解（混和）し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点120以上の高沸点溶剤が好ましい。例えば、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料100重量部に対し、5～1000重量部用いることが好ましく、50～500重量部用いることが最も好ましい。

【0098】

顔料をソルトミリング処理する際には、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられる樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料100重量部に対し、5～200重量部の範囲であることが好ましい。

【0099】

< バインダー樹脂（B） >

バインダー樹脂（B）は、着色剤（A）、特に造塩化合物（A1）および顔料を分散するもの、もしくは造塩化合物（A1）を染色、浸透させる役割を担うものであり、可視光領域の400～700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹脂が好ましい。たとえば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などがありこれらを単独で、または2種以上混合して用いることができる。また、本発明の着色組成物をアルカリ現像型着色レジスト材の形態で用いる場合には、酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する感光性樹脂を用いることもできる。

【0100】

特に、バインダー樹脂（B）の中でアルカリ可溶性と光硬化性能とを併せもつアルカリ可溶性感光性樹脂（B1）が、両方の性能を有するものとして好ましい。

【0101】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイミド樹脂等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0102】

熱硬化性樹脂は、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、及びフェノール樹脂等が挙げられる。

【0103】

酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。

【0104】

アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびスチレン/スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

10

【0105】

バインダー樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は、5,000~100,000の範囲が好ましく、より好ましくは5,000~80,000の範囲であり、さらに好ましくは、5,000~30,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は5,000~50,000の範囲が好ましく、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。

【0106】

バインダー樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)が100,000を越えると樹脂間の相互作用が強くなり、カラーフィルタ用着色組成物の粘度が高くなるため、取り扱いが困難となりやすい。また、重量平均分子量(Mw)が5,000未満だと現像性やガラス等の基板への密着性に問題のおこることがある。

20

【0107】

バインダー樹脂(B)の酸価は、顔料の分散性、浸透性、現像性、及び耐性の観点から、酸価20~300mg KOH/gの樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20mg KOH/g未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。300mg KOH/gを超えると、微細パターンが残らなくなることがある。

【0108】

バインダー樹脂(B)は、着色組成物中の着色剤(A)100重量部に対して、20~400重量部、好ましくは50~250重量部の量で用いることができる。

(アルカリ可溶性感光性樹脂(B1))

本発明の着色組成物に使用されるバインダー樹脂(B)は、アルカリ可溶性感光性樹脂(B1)を含むことが好ましい。

30

【0109】

本発明におけるアルカリ可溶性感光性樹脂(B1)としては、たとえば以下に示す(i)や(ii)の方法によりエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0110】

[方法(i)]

方法(i)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、エチレン性不飽和二重結合を導入し感光性樹脂の機能を持たせ、かつ、アルカリ可溶性機能を持つカルボキシル基を導入する方法がある。

40

【0111】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(メタ)アクリレート、3,4エポキシブチル(メタ)アクリレート、及び3,4エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0112】

50

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o - 、m - 、p - ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0113】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解したりすること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

10

【0114】

方法(i)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0115】

[方法(ii)]

20

方法(ii)としては、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0116】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - 若しくは3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - 若しくは3 - 若しくは4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用して用いてもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ(メタ)アクリレートや、(ポリ) - バレロラクトン、(ポリ) - カプロラクトン、及び/又は(ポリ)1,2 - ヒドロキシステアリン酸等を付加した(ポリ)エステルモノ(メタ)アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、又はグリセロール(メタ)アクリレートが好ましい。

30

【0117】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1,1 - ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用することもできる。

40

【0118】

アルカリ可溶性感光性樹脂(B1)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、若しくは - クロルアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、又はマレイン酸、若しくはフマル酸等の不飽和ジカルボン酸等のカルボキシル基を含有し、かつエチレン性不飽和二重結合を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性感光性樹脂(B1)の前駆体であるその他のエチレン性不飽和単量体としては、メチル(メタ)メタアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペ

50

ンチルアクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、t-ペンチル(メタ)アクリレート、1-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプタ(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、又はオレイル(メタ)アクリレート等のアルキル又はアルケニル(メタ)アクリレートが挙げられるが、目的に応じて、これらに限定することなく他のエチレン性不飽和単量体を選ぶこともでき、2種類以上併用することも出来る。中でも顔料分散性の観点から、メチル(メタ)アクリルメタクリレート、又はエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0119】

<モノマー(C)>

本発明におけるモノマー(C)は、酸基を有する多官能モノマー(C1)を含有することを特徴とする。本発明における、モノマー(C)とは、紫外線や熱などにより硬化して樹脂を生成するモノマー、もしくはオリゴマーが含まれる。

【0120】

(酸基を有する多官能モノマー(C1))

酸基を有する多官能モノマー(C1)としては、例えば、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との遊離水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート類と、ジカルボン酸類とのエステル化物；多価カルボン酸と、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とのエステル化物等を挙げることができる。具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のモノヒドロキシオリゴアクリレートまたはモノヒドロキシオリゴメタクリレート類と、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸類との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物；プロパン-1,2,3-トリカルボン酸(トリカルバリル酸)、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸等のトリカルボン酸類と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシモノアクリレートまたはモノヒドロキシモノメタクリレート類との遊離カルボキシル基含有オリゴエステル化物等を挙げることができる。

20

30

【0121】

これらの多官能モノマー(C1)は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0122】

また、下記一般式(3)により表わされる化合物も好ましく使用できる。

【0123】

一般式(3)：



[一般式(3)中、 R_5 は水素原子またはメチル基、 R_6 は炭素数1~12の炭化水素基、Xは(m+n)価の炭素数3~60の有機基、mは2~18の整数、nは1~3の整数を示す。]

40

【0124】

ここで、一般式(3)で表される化合物は、例えば、以下の方法により容易に得ることができる。

(1) Xで表される有機基を与える化合物をアクリル酸とエステル化してアクリル化させた後、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法

(2) Xで表される有機基を与える化合物をポリイソシアネート化合物で変性させた後

50

、得られた化合物に水酸基を有するアクリレート化合物でアクリル化させた後、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法

(3) Xで表される有機基を与える化合物をアクリル酸とエステル化してアクリル化させた後、ポリイソシアネート化合物で変性させ、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法。

【0125】

Xで表される有機基を与える化合物としては、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールのカプロラクトン変性物、ペンタエリスリトールのポリイソシアネート変性物、及びジペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性物、ジペンタエリスリトールのポリイソシアネート変性物を挙げるができる。

10

【0126】

メルカプト化合物としては、例えば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、o-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、メルカプトコハク酸などが挙げられる。

【0127】

酸基を有する多官能モノマー(C1)の含有量は、バインダー樹脂(B)100重量部に対して、通常、5~500重量部、好ましくは20~300重量部である。この場合、酸基を有する多官能モノマー(C1)の含有量が5重量部未満では、画素強度あるいは画素表面の平滑性が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生しやすくなる傾向がある。

20

【0128】

(その他の多官能モノマー)

本発明におけるモノマー(C)は、酸基を有する多官能モノマー(C1)以外のその他の多官能モノマーを含むこともできる。

その他の多官能モノマーとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等を挙げるができる。

30

これらのその他の多官能モノマーは、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0129】

(単官能モノマー)

40

本発明におけるモノマー(C)は、単官能モノマーを含むこともできる。

単官能モノマーとしては、例えば -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、 -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルこはく酸、2-メタクリロイルオキシエチルこはく酸、2-アクリロイルオキシプロピルこはく酸、2-メタクリロイルオキシプロピルこはく酸、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタ

50

クリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレートや、市販品として、2 - アクリロイロキシエチルこはく酸（商品名 M - 5300）等を挙げることができる。

これらの単官能モノマーは、1 種を単独で、または必要に応じて任意の比率で 2 種以上混合して用いることができる。

【0130】

酸基を有する多官能モノマー（C1）と、他の多官能モノマーとを併用して使用する場合、酸基を有する多官能モノマー（C1）の含有量は、モノマー（C）の全量を基準（100 重量％）として、10 重量％以上、好ましくは 50 重量％以上である。酸基を有する多官能モノマー（C1）の含有量が 10 重量％以上含まれることで、基材との密着性や現像残渣がなく、優れたフィルタセグメントを得ることができる。

10

【0131】

< 有機溶剤（D）>

本発明の着色組成物には、着色剤を十分に着色剤担体中に分散、浸透させ、ガラス基板等の基板上に乾燥膜厚が 0.2 ~ 5 μm となるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために有機溶剤を含有させることができる。

【0132】

有機溶剤としては、例えば乳酸エチル、ベンジルアルコール、1, 2, 3 - トリクロロプロパン、1, 3 - ブタンジオール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 4 - ジオキサン、2 - ヘプタノン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3, 5, 5 - トリメチル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノン、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブチルアセテート、3 - メトキシブタノール、3 - メトキシブチルアセテート、4 - ヘプタノン、m - キシレン、m - ジエチルベンゼン、m - ジクロロベンゼン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、n - ブチルアルコール、n - ブチルベンゼン、n - プロピルアセテート、o - キシレン、o - クロロトルエン、o - ジエチルベンゼン、o - ジクロロベンゼン、p - クロロトルエン、p - ジエチルベンゼン、sec - ブチルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、γ - ブチrolacton、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネ

20

30

40

50

ート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸 n - アミル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

【 0 1 3 3 】

これらの溶剤は、1 種を単独で、または必要に応じて任意の比率で 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 1 3 4 】

中でも、本発明の顔料、造塩化合物の分散、溶解が良好なことから、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類やシクロヘキサノン等のケトン類を用いることが好ましい。特に、安全衛生面と低粘度化の観点から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い。

【 0 1 3 5 】

2 種以上の混合溶剤とする場合、上記の好ましい有機溶剤が、65 ~ 95 重量%含有されていることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

また有機溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤 (A) 100 重量部に対し、800 ~ 4000 重量部の量で用いることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

また本発明のカラーフィルタ用着色組成物は前記述べた成分に加えて、以下に述べる光重合開始剤、増感剤、アミン系化合物、レベリング剤、硬化剤、硬化促進剤を用いることができる。

【 0 1 3 8 】

< 光重合開始剤 (G) >

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフィによりフィルタセグメントを形成する場合、光重合開始剤等を加えて溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調製することができる。

【 0 1 3 9 】

光重合開始剤 (G) としては、4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルフォリニル) フェニル] - 1 - ブタン、または 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) - ブタン - 1 - オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、またはベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルサルファイド、または 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2 - クロルチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン、または 2 , 4 - ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2 , 4 , 6 - トリクロロ - s - トリアジン、2 - フェニル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ピペロニル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメ

10

20

30

40

50

チル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (ピペロニル) - 6 - トリアジン、または2, 4 - トリクロロメチル - (4' - メトキシスチリル) - 6 - トリアジン等のトリアジン系化合物; 1, 2 - オクタンジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、またはO - (アセチル) - N - (1 - フェニル - 2 - オキソ - 2 - (4' - メトキシ - ナフチル)エチリデン)ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物; ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、または2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物; 9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノンのキノン系化合物; ポレート系化合物; カルバゾール系化合物; イミダゾール系化合物; あるいは、チタノセン系化合物等が用いられる。

10

【0140】

これらの光重合開始剤(G)は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0141】

光重合開始剤(G)の含有量は、着色剤(A)100重量部に対し、5~200重量部であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から10~150重量部であることがより好ましい。

20

【0142】

<増感剤(H)>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、さらに、増感剤(H)を含有させることができる。

増感剤(H)としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1, 2 - ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、またはミヒラーケトン誘導体、 - アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4, 4' - ジエチルイソフタロフェノン、3, 3' または4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

30

40

【0143】

これらの増感剤(H)は、1種を単独で、または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0144】

さらに具体的には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収

50

を示す増感剤を含有させることもできる。

【0145】

増感剤(H)の含有量は、光重合開始剤(G)100重量部に対し、3～60重量部であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から5～50重量部であることがより好ましい。

【0146】

<レベリング剤>

本発明の着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性を良くするため、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構造またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2122、ビックケミー社製BYK-333などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ビックケミー社製BYK-310、BYK-370などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、着色組成物の全重量100重量部に対し、0.003～1.0重量部用いることが好ましい。

【0147】

レベリング剤として特に好ましいものとしては、分子内に疎水基と親水基を有するいわゆる界面活性剤の一種で、親水基を有しながらも水に対する溶解性が小さく、着色組成物に添加した場合、その表面張力低下能が低いという特徴を有し、さらに表面張力低下能が低いにも拘らずガラス板への濡れ性が良好なものが有用であり、泡立ちによる塗膜の欠陥が出現しない添加量において十分に帯電性を抑止できるものが好ましく使用できる。このような好ましい特性を有するレベリング剤として、ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンが好ましく使用できる。ポリアルキレンオキサイド単位としては、ポリエチレンオキサイド単位、ポリプロピレンオキサイド単位があり、ジメチルポリシロキサンは、ポリエチレンオキサイド単位とポリプロピレンオキサイド単位とを共に有していてもよい。

【0148】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンとの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰り返し単位中に結合したペンダント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサンと交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203、FZ-2207が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0149】

レベリング剤には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、または両性の界面活性剤を補助的に加えることも可能である。界面活性剤は、2種以上混合して使用しても構わない。

【0150】

レベリング剤に補助的に加えるアニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。

【 0 1 5 1 】

レベリング剤に補助的に加えるカオチン性界面活性剤としては、アルキル 4 級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。レベリング剤に補助的に加えるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどの；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

< アミン系化合物 >

また、本発明の着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのあるアミン系化合物を含有させることができる。

このようなアミン系化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸 2 - ジメチルアミノエチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、及び N , N - ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

< 硬化剤、硬化促進剤 >

また本発明の着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでいてもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1 分子内に 2 個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。前記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4 - (ジメチルアミノ) - N , N - ジメチルベンジルアミン、4 - メトキシ - N , N - ジメチルベンジルアミン、4 - メチル - N , N - ジメチルベンジルアミン等）、4 級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S - トリアジン誘導体（例えば、2 , 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン、2 - ビニル - 2 , 4 - ジアミノ - S - トリアジン、2 - ビニル - 4 , 6 - ジアミノ - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2 , 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂 100 重量部に対し、0 . 01 ~ 15 重量部が好ましい。

【 0 1 5 4 】

< 着色組成物の製造方法 >

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、造塩化合物（A1）を、バインダー樹脂（B）および/または有機溶剤（D）に攪拌・溶解した造塩化合物溶液に、バインダー樹脂（B）、多官能モノマー（C）、光重合開始剤（G）、必要に応じて、さらに有機溶剤（D）、及びその他の添加剤等と混合し、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型感光性着色組成物（レジスト材）として調整することができる。

【0155】

また、着色剤（Ａ）としてさらに顔料を含む場合には、顔料を、必要に応じて下記に示す顔料分散剤と共にバインダー樹脂（Ｂ）および／または有機溶剤（Ｄ）中に三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、アトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して得られた顔料分散体とし、造塩化合物溶液、多官能モノマー（Ｃ）、光重合開始剤（Ｇ）、有機溶剤（Ｄ）等と混合することによりカラーフィルタ用着色組成物が調製できる。

【0156】

また、着色剤溶液と顔料分散体を別々に製造し、混合して用いるだけでなく、造塩化合物（Ａ１）と顔料を混合し、一緒に分散してから用いることも可能である。

10

【0157】

顔料をバインダー樹脂（Ｂ）および／または有機溶剤（Ｄ）中に分散する際には、適宜、樹脂型顔料分散剤、界面活性剤、顔料誘導体等の分散助剤を含有させることができる。分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大いなので、分散助剤を用いて顔料を樹脂および／または溶剤中に分散してなるカラーフィルタ用着色組成物を用いた場合には、透明性に優れたカラーフィルタが得られる。

【0158】

<分散助剤>

顔料をバインダー樹脂、有機溶剤等の着色剤担体中に分散する際には、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を用いることができる。分散助剤は、着色剤の分散に優れ、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大いなので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、分光透過率の高いカラーフィルタが得られる。

20

【0159】

本発明において、造塩化合物（Ａ１）は、併用する顔料の分散助剤としての役割を果たすことも期待される。

【0160】

(色素誘導体)

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられ、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。

30

【0161】

色素誘導体の含有量は、分散性向上の観点から、顔料100重量部に対し、好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.5重量部以上、最も好ましくは1重量部以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下である。

【0162】

なかでも本発明のカラーフィルタ用着色組成物が、青色顔料を含む場合には、青色顔料を分散するための色素誘導体として、特にフタロシアニン顔料に塩基性置換基を導入した銅フタロシアニンの塩基性化合物を用いることが好ましい。銅フタロシアニンの塩基性化合物としては、銅フタロシアニンのアミン化合物が好ましく、銅フタロシアニンスルホン酸アンモニウム塩化合物、銅フタロシアニン3級アミン化合物、銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物が挙げられる。

40

【0163】

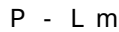
具体的には、下記一般式（３）で示される銅フタロシアニンのアミン化合物であって、下記一般式（４）～（６）で示される塩基性基を有する銅フタロシアニンのアミン化合物が、好適に使用できる。

50

【 0 1 6 4 】

銅フタロシアニンの塩基性化合物、特に銅フタロシアニンのアミン化合物を本発明の青色着色組成物中に用いることで、青色のカラーフィルタとした場合に高光度、高コントラスト比を達成することができる。これは銅フタロシアニンの塩基性化合物が、青色顔料の分散を向上させながら、造塩化合物（A 1）に由来する蛍光の発生を抑制することによるものである。特に青色着色組成物中に造塩化合物（A 1）と銅フタロシアニンの塩基性化合物とが共存していることの意義が大きいものである。

一般式（50）：



[一般式（50）中、

P：有機顔料残基、アントラキノン残基、アクリドン残基またはトリアジン残基
L：塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基
m：1～4の整数である]

色素誘導体は、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、又は特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

【 0 1 6 5 】

一般式（50）中、Pの有機顔料残基を構成する有機顔料としては、下記のようなものが挙げられる。

【 0 1 6 6 】

Pの有機顔料残基を構成する有機顔料としては、例えば、ジケトピロロピロール系顔料；アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料；銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料；キナクリドン系顔料；ジオキサジン系顔料；ペリノン系顔料；ペリレン系顔料；チオインジゴ系顔料；イソインドリン系顔料；イソインドリノン系顔料；スレン系顔料；キノフタロン系顔料；ジオキサジン系顔料；金属錯体系顔料等が挙げられる。

【 0 1 6 7 】

なかでも、一般式（50）におけるLが塩基性置換基である、塩基性置換基を有する色素誘導体が好ましく使用できる。

【 0 1 6 8 】

塩基性置換基を有する色素誘導体を含むことにより、塩基性置換基を有する色素誘導体なしでは分散の難しい顔料の場合も、分散性、流動性、保存安定性に優れた顔料組成物とすることができ好ましい。酸性樹脂型分散剤と塩基性置換基を有する色素誘導体との相乗効果で顔料を効果的に分散し、流動性、保存安定性に優れた顔料組成物とせしめることができる。

【 0 1 6 9 】

塩基性置換基のなかでも、好ましくは、Lが、一般式（51）、（52）、及び（53）で示される群から選ばれる置換基である。

一般式（51）：

【 0 1 7 0 】

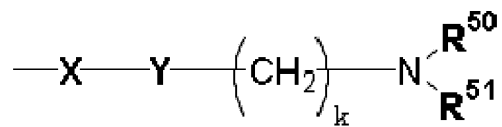
10

20

30

40

【化 3】

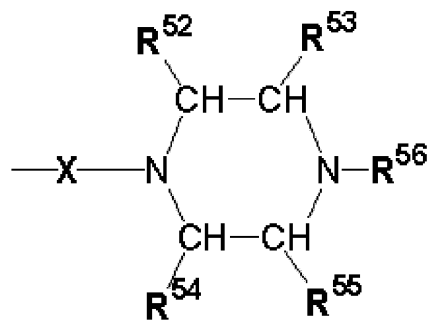


一般式 (5 2) :

【 0 1 7 1 】

10

【化 4】

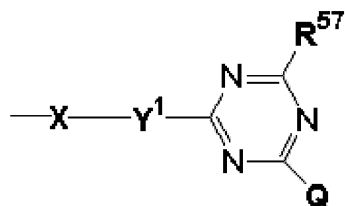


20

一般式 (5 3) :

【 0 1 7 2 】

【化 5】



30

【 0 1 7 3 】

[一般式 (5 1) ~ (5 3) 中、

Xは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_2-$ 、又は直接結合であり、

Yは、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は直接結合であり、

kは、1 ~ 10の整数であり、

Y^1 は、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{58}-$ 、 $-\text{Z}-$ 、 $-\text{NR}^{59}-$ 、又は直接結合であり、

40

R^{58} 、及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素結合、置換基を有しても良い炭素数1 ~ 36のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 36のアルケニル基、又は置換基を有しても良いフェニル基であり、

Zは、置換基を有しても良いアルキレン基、又は置換基を有しても良いアリーレン基であり、

R^{50} 、 R^{51} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1 ~ 30のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 30のアルケニル基、又は R^{50} と R^{51} とが一体となって更なる窒素、酸素、若しくは硫黄原子を含む、置換基を有しても良い複素環であり、

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、及び R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭

50

素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基であり、

R⁵⁶は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基であり、

R⁵⁷は、上記一般式 (51) で示される置換基、又は上記一般式 (52) で示される置換基であり、

Q は、水酸基、アルコキシル基、上記一般式 (51) で示される置換基、又は上記一般式 (52) で示される置換基である。]

【0174】

一般式 (51) ~ (53) で示される置換基を形成するために使用されるアミン成分としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、N, N - エチルイソプロピルアミン、N, N - エチルプロピルアミン、N, N - メチルブチルアミン、N, N - メチルイソブチルアミン、N, N - ブチルエチルアミン、N, N - tert - ブチルエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、N, N - sec - ブチルプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ - sec - ブチルアミン、ジイソブチルアミン、N, N - イソブチル - sec - ブチルアミン、ジアミルアミン、ジイソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ (2 - エチルヘキシル) アミン、ジオクチルアミン、N, N - メチルオクタデシルアミン、ジデシルアミン、ジアリルアミン、N, N - エチル - 1, 2 - ジメチルプロピルアミン、N, N - メチルヘキシルアミン、ジオレイルアミン、ジステアリルアミン、N, N - ジメチルアミノメチルアミン、N, N - ジメチルアミノエチルアミン、N, N - ジメチルアミノアミルアミン、N, N - ジメチルアミノブチルアミン、N, N - ジエチルアミノエチルアミン、N, N - ジエチルアミノプロピルアミン、N, N - ジエチルアミノヘキシルアミン、N, N - ジエチルアミノブチルアミン、N, N - ジエチルアミノペンチルアミン、N, N - ジプロピルアミノブチルアミン、N, N - ジブチルアミノプロピルアミン、N, N - ジブチルアミノエチルアミン、N, N - ジブチルアミノブチルアミン、N, N - ジイソブチルアミノペンチルアミン、N, N - メチル - ラウリルアミノプロピルアミン、N, N - エチル - ヘキシルアミノエチルアミン、N, N - ジステアリルアミノエチルアミン、N, N - ジオレイルアミノエチルアミン、N, N - ジステアリルアミノブチルアミン、ピペリジン、2 - ピペコリン、3 - ピペコリン、4 - ピペコリン、2, 4 - ルペチジン、2, 6 - ルペチジン、3, 5 - ルペチジン、3 - ピペリジンメタノール、ピペコリン酸、イソニペコチン酸、イソニペコチン酸メチル、イソニペコチン酸エチル、2 - ピペリジンエタノール、ピロリジン、3 - ヒドロキシピロリジン、N - アミノエチルピペリジン、N - アミノエチル - 4 - ピペコリン、N - アミノエチルモルホリン、N - アミノプロピルピペリジン、N - アミノプロピル - 2 - ピペコリン、N - アミノプロピル - 4 - ピペコリン、N - アミノプロピルモルホリン、N - メチルピペラジン、N - ブチルピペラジン、N - メチルホモピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン、1 - アミノ - 4 - メチルピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン等が挙げられる。

【0175】

本発明の塩基性置換基を有する色素誘導体、は、種々の合成経路で合成することができる。例えば、有機色素に式 (54) ~ (57) で示される置換基を導入した後、上記置換基と反応して式 (51) ~ (53) で示される置換基を形成する上記アミン成分、例えば、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン、N - メチルピペラジン、ジエチルアミン、又は 4 - [4 - ヒドロキシ - 6 - [3 - (ジブチルアミノ) プロピルアミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ] アニリン等を反応させることによって得られる。

式 (54) : $-\text{SO}_2\text{Cl}$

式 (55) : $-\text{COCl}$

式 (56) : $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$

式 (57) : $-\text{CH}_2\text{Cl}$

式 (54) ~ (56) の置換基と上記アミン成分との反応時、式 (54) ~ (57) の

置換基の一部が加水分解して、塩素が水酸基に置換したものが混在していてもよい。その場合、式(54)、及び式(55)は、それぞれ、スルホン酸基、及びカルボン酸基となるが、何れも遊離酸のままでもよく、又、1～3価の金属又は上記のモノアミンとの塩であってもよい。

【0176】

又、有機色素がアゾ系色素である場合は、一般式(51)～(53)で示される置換基をあらかじめジアゾ成分またはカップリング成分に導入し、その後カップリング反応を行うことによってアゾ系顔料誘導体を製造することもできる。

【0177】

銅フタロシアニンのアミン化合物のうち、一般式(53)で示される置換基は、種々の合成経路で合成することができる。例えば、塩化シアヌルを出発原料とし、塩化シアヌルの少なくとも1つの塩素に式(51)、(52)で示される置換基を形成するアミン成分、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン又はN-メチルピペラジン等を反応させ、次いで塩化シアヌルの残りの塩素と種々のアミンもしくはアルコール等を反応させることによって得られる。

10

【0178】

本発明で用いる銅フタロシアニンのアミン化合物の中で最も好ましい形態は、銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物である。

【0179】

銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物とは、上記の塩基性置換基を有する銅フタロシアニン化合物のうち、一般式(51)～(53)の

20

Xは $-SO_2-$ 、 $-CH_2NH_2SO_2CH_2-$ であり、

Y^0 は $-NH-$ 、又は直接結合であり、

kは1～10の整数であり、

Y^1 は、 $-NH-$ 、 $-NR^{58}-Z-NR^{59}-$ である化合物である。

[ここで、 R^{58} 、及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～36のアルキル基、炭素数2～36のアルケニル基、又はフェニル基であり、Zは、炭素数1～20のアルキレン基、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～20のアリーレン基、好ましくは炭素数1～10のアリーレン基であり、例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基が挙げられる。]

30

【0180】

銅フタロシアニンのアミン化合物は、単独でも使用可能であるが、2種類以上を組み合わせ使用しても構わない。銅フタロシアニンのアミン化合物の配合量は、青色顔料の全量100重量部に対し、0.01～200重量部であることが好ましく、1～100重量部であることがより好ましい。

【0181】

また本発明の青色着色組成物において、銅フタロシアニンのアミン化合物の配合量は、造塩化合物(A1)との重量比率(銅フタロシアニンのアミン化合物/造塩化合物(A1))が0.3～1.5であることが好ましい。

【0182】

40

この範囲を満足することで青色顔料の分散を向上させながら、造塩化合物(A)から生ずる蛍光を抑制することができ、その結果カラーフィルタとして高光度、高コントラスト比を達成できる青色着色組成物とすることができる。

【0183】

また0.3未満では蛍光の抑制および銅フタロシアニンのアミン化合物の分散性が不十分であるためコントラストが低くなり、1.5を超えると色特性に影響が発生し低明度となる場合がある。より好ましい重量比率(銅フタロシアニンのアミン化合物/造塩化合物(A))は0.4～1.2であり、最も好ましい重量比率(銅フタロシアニンのアミン化合物/造塩化合物(A1))は0.5～1.1である。

【0184】

50

(樹脂型分散剤)

本発明においては樹脂型分散剤を加えることが出来る。樹脂型分散剤としては、添加顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、着色剤担体と相溶性のある部位とを有し、添加顔料に吸着して着色剤担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸（部分）アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、（メタ）アクリル酸 - スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸 - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系等が用いられ、これらは単独または２種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【 0 1 8 5 】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製の D i s p e r b y k - 1 0 1、1 0 3、1 0 7、1 0 8、1 1 0、1 1 1、1 1 6、1 3 0、1 4 0、1 5 4、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 5、1 6 6、1 7 0、1 7 1、1 7 4、1 8 0、1 8 1、1 8 2、1 8 3、1 8 4、1 8 5、1 9 0、2 0 0 0、2 0 0 1、2 0 2 0、2 0 2 5、2 0 5 0、2 0 7 0、2 0 9 5、2 1 5 0、2 1 5 5 または A n t i - T e r r a - U、2 0 3、2 0 4、または B Y K - P 1 0 4、P 1 0 4 S、2 2 0 S、6 9 1 9、または L a c t i m o n、L a c t i m o n - W S または B y k u m e n 等、日本ルーブリゾール社製の S O L S P E R S E - 3 0 0 0、9 0 0 0、1 3 0 0 0、1 3 2 4 0、1 3 6 5 0、1 3 9 4 0、1 6 0 0 0、1 7 0 0 0、1 8 0 0 0、2 0 0 0 0、2 1 0 0 0、2 4 0 0 0、2 6 0 0 0、2 7 0 0 0、2 8 0 0 0、3 1 8 4 5、3 2 0 0 0、3 2 5 0 0、3 2 5 5 0、3 3 5 0 0、3 2 6 0 0、3 4 7 5 0、3 5 1 0 0、3 6 6 0 0、3 8 5 0 0、4 1 0 0 0、4 1 0 9 0、5 3 0 9 5、5 5 0 0 0、7 6 5 0 0 等、チバ・ジャパン社製の E F K A - 4 6、4 7、4 8、4 5 2、4 0 0 8、4 0 0 9、4 0 1 0、4 0 1 5、4 0 2 0、4 0 4 7、4 0 5 0、4 0 5 5、4 0 6 0、4 0 8 0、4 4 0 0、4 4 0 1、4 4 0 2、4 4 0 3、4 4 0 6、4 4 0 8、4 3 0 0、4 3 1 0、4 3 2 0、4 3 3 0、4 3 4 0、4 5 0、4 5 1、4 5 3、4 5 4 0、4 5 5 0、4 5 6 0、4 8 0 0、5 0 1 0、5 0 6 5、5 0 6 6、5 0 7 0、7 5 0 0、7 5 5 4、1 1 0 1、1 2 0、1 5 0、1 5 0 1、1 5 0 2、1 5 0 3、等、味の素ファインテクノ社製の アジスパー P A 1 1 1、P B 7 1 1、P B 8 2 1、P B 8 2 2、P B 8 2 4 等が挙げられる。

【 0 1 8 6 】

< 界面活性剤 >

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン - アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン - アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル４級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは２種以上を混合して用

いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0187】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合の配合量は、顔料100重量部に対し、好ましくは0.1～55重量部、さらに好ましくは0.1～45重量部である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量部%未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が55重量部より多いと、過剰な分散剤により分散に悪影響を及ぼすことがある。

【0188】

<その他の添加剤成分>

本発明の着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

【0189】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、*t*-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。

【0190】

貯蔵安定剤の含有量は、着色剤(A)100重量部に対し、0.1～10重量部の量で用いることができる。

【0191】

密着向上剤としては、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0192】

密着向上剤の含有量は、着色剤(A)100重量部に対し、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の量で用いることができる。

【0193】

<粗大粒子の除去>

本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μm以上の粗大粒子、好ましくは1 μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように着色組成物は、実質的に0.5 μm以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは0.3 μm以下であることが好ましい。

【0194】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、本発明のカラーフィルタ用着色組成物により形成されてなるフィルタセグメントを具備するものである。カラーフィルタとしては、赤色フィルタセグメント、緑色フィルタセグメント、および青色フィルタセグメントを具備するもの、またはマゼンタ色フィルタセグメント、

10

20

30

40

50

シアン色フィルタセグメント、およびイエロー色フィルタセグメントを具備するものが挙げられる。

【0195】

透明基板としては、ソーダ石灰ガラス、低アルカリ珪酸ガラス、無アルカリアルミノ珪酸ガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板が用いられる。また、ガラス板や樹脂板の表面には、パネル化後の液晶駆動のために、酸化インジウム、酸化錫などからなる透明電極が形成されていてもよい。

【0196】

フィルタセグメントの乾燥膜厚は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ である。塗布膜を乾燥させる際には、減圧乾燥機、コンベクションオーブン、IRオーブン、ホットプレート等を使用してもよい。

【0197】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタは、印刷法またはフォトリソグラフィー法により、製造することができる。

【0198】

印刷法によるフィルタセグメントの形成は、印刷インキとして調製した着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、カラーフィルタの製造法としては、低コストであり、かつ量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンの印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性制御も重要であり、分散剤や体質顔料によってインキ粘度の調整も行うことができる。

【0199】

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

【0200】

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

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

【0201】

本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法などにより製造することができるが、本発明の着色組成物はいずれの方法にも用いることができる。なお、電着法は、基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめフィルタセグメントを形成しておき、このフィルタセグメントを所望の基板に転写させる方法である。

【0202】

10

20

30

40

50

本発明の着色組成物は上記記載のいずれの方法にも用いることが出来るが、フォトリソグラフィ法に最も適している。

【0203】

透明基板あるいは反射基板上に各色フィルタセグメントを形成する前に、あらかじめブラックマトリクスを形成することができる。ブラックマトリクスとしては、クロムやクロム/酸化クロムの多層膜、窒化チタニウムなどの無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が用いられるが、これらに限定されない。また、前記の透明基板あるいは反射基板上に薄膜トランジスター(TFT)をあらかじめ形成しておき、その後に各色フィルタセグメントを形成することもできる。また本発明のカラーフィルタ上には、必要に応じてオーバーコート膜や柱状スペーサー、透明導電膜、液晶配向膜等が形成される。

10

【0204】

カラーフィルタは、シール剤を用いて対向基板と張り合わせ、シール部に設けられた注入口から液晶を注入したのち注入口を封止し、必要に応じて偏光膜や位相差膜を基板の外側に張り合わせるにより、液晶表示パネルが製造される。

【0205】

かかる液晶表示パネルは、ツイステッド・ネマティック(TN)、スーパー・ツイステッド・ネマティック(STN)、イン・プレーン・スイッチング(IPS)、ヴァーティカルリー・アライメント(VA)、オブティカルリー・コンベンセンド・ベンド(OCB)等のカラーフィルタを使用してカラー化を行う液晶表示モードに使用することができる。

20

【実施例】

【0206】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中、「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」をそれぞれ表す。

【0207】

また、樹脂の重合平均分子量(Mw)、樹脂の酸価、樹脂のアモニウム塩価、樹脂のアミン価、顔料の比表面積、顔料の平均一次粒子径の測定方法は以下の通りである。

【0208】

<樹脂の重合平均分子量(Mw)>

TSK gel カラム(東ソー社製)を用い、RI 検出器を装備したGPC(東ソー社製、HLC-8120GPC)で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)である。

30

【0209】

<樹脂の酸価>

JIS K 0070の電位差滴定法に準拠し、測定した酸価(mg KOH/g)である。

【0210】

<樹脂のアモニウム塩価>

5%クロム酸カリウム水溶液を指示薬として、0.1Nの硝酸銀水溶液で滴定して求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した値であり、固形分のアモニウム塩価を示す。

40

【0211】

<樹脂のアミン価>

0.1Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法によって求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した。

【0212】

<顔料の比表面積>

窒素吸着によるBET法で求めた。なお、測定には自動蒸気吸着量測定装置(日本ベル社製「BELSORP18」)を用いた。

【0213】

<顔料の平均一次粒子径>

50

電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で測定した。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。次に、100個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積（重量）を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径とした。なお、電子顕微鏡は透過型（TEM）を用いた。

【0214】

続いて、実施例および比較例に用いたバインダー樹脂（B）、微細化顔料、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a1）、造塩化合物、酸基を有する多官能性モノマー（C1）、顔料分散体、および造塩化合物溶液の製造方法から説明する。

【0215】

<バインダー樹脂（B）の製造方法>

（アルカリ可溶性感光性樹脂（B1）の製造方法）

[バインダー樹脂溶液（B1-1）]

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら120に加熱して、同温度で滴下管よりスチレン5.2部、グリシジルメタクリレート35.5部、ジシクロペンタニルメタクリレート41.0部、アゾビスイソブチロニトリル1.0部の混合物を2.5時間かけて滴下し重合反応を行った。

次にフラスコ内を空気置換し、アクリル酸17.0部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.3部、及びハイドロキノン0.3部を投入し、120で5時間反応を続け固形分酸価=0.8となったところで反応を終了し、重量平均分子量が約12000（GPCによる測定）の樹脂溶液を得た。

さらにテトラヒドロ無水フタル酸30.4部、トリエチルアミン0.5部を加え120で4時間反応させ、不揮発分が40%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してバインダー樹脂溶液（B1-1）を得た。

【0216】

[バインダー樹脂溶液（B1-2）]

バインダー樹脂溶液（B1-1）のジシクロペンタニルメタクリレートをジシクロペンタニルメタクリレートにした以外はバインダー樹脂溶液（B1-1）と同様の方法にて合成反応を行い、バインダー樹脂溶液（B1-2）を得た。重量平均分子量は12500であった。

【0217】

[バインダー樹脂溶液（B1-3）]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル4口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート370部を仕込み、80に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスM110）18部、ベンジルメタクリレート10部、グリシジルメタクリレート18.2部、メタクリル酸メチル25部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2.0部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下後、更に100で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、更に100で1時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸9.3部（グリシジル基の当量）にトリスジメチルアミノフェノール0.5部及びハイドロキノン0.1部を上記容器内に投入し、120で6時間反応を続け固形分酸価0.5となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。更に、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸19.5部（生成した水酸基の当量）、トリエチルアミン0.5部を加え120で3.5時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して、バインダー樹脂溶液（B1-

10

20

30

40

50

3)を得た。重量平均分子量(M_w)は19000であった。

【0218】

(アルカリ可溶性非感光性樹脂溶液の製造方法)

[バインダー樹脂溶液(B2-1)]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル4口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.0部を仕込み、80に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりn-ブチルメタクリレート13.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、メタクリル酸4.3部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(東亜合成株式会社製「アロニックスM110」)7.4部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、固形分30重量%、重量平均分子量26000のアクリル樹脂の溶液を得た。

10

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してバインダー樹脂溶液(B2-1)を得た。

【0219】

<微細化顔料の製造方法>

[青色微細化顔料(P-1)]

フタロシアニン系青色顔料C.I.ピグメント ブルー 15:6(東洋インキ製造社製「リオノールブルーES」)100部、粉碎した食塩800部、およびジエチレングリコール100部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、70で12時間混練した。この混合物を温水3000部に投入し、約70に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80で24時間乾燥し、98部の青色微細化顔料(P-1)を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は28.3nmであった。

20

【0220】

[紫色微細化顔料(P-2)]

ジオキサジン系紫色顔料C.I.ピグメント バイオレット 23(Clariant社製「Fast Violet RL」)120部、粉碎した食塩1600部、およびジエチレングリコール100部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、90で18時間混練した。この混合物を温水5000部に投入し、約70に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80で24時間乾燥し、118部の紫色微細化顔料(P-2)を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は26.4nmであった。

30

【0221】

[赤色微細化顔料(P-3)]

ジケトピロロピロール系赤色顔料C.I.ピグメント レッド 254(チバ・ジャパン社製「IRGAZIN RED 2030」)120部、粉碎した食塩1000部、およびジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、60で10時間混練した。この混合物を温水2000部に投入し、約80に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80で24時間乾燥し、115部の赤色微細化顔料(P-3)を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は24.8nmであった。

40

【0222】

[黄色微細化顔料(P-4)]

ニッケル錯体系黄色顔料C.I.ピグメント イエロー 150(ランクセス社製「E-4GN」)100部、塩化ナトリウム700部、およびジエチレングリコール180部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、80で6時間混練した。この混合物を温水2000部に投入し、約80に加熱しながらハイスピードミキサーで

50

約 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80 で 24 時間乾燥し、95 部の黄色微細化顔料 (P - 4) を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は 39.2 nm であった。

【0223】

[緑色微細化顔料 (P - 5)]

フタロシアニン系緑色顔料 C. I. ピグメント グリーン 36 (東洋インキ製造株式会社製「リオノールグリーン 6YK」) 120 部、塩化ナトリウム 1600 部、およびジエチレングリコール 270 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、70 で 12 時間混練した。この混合物を温水 5000 部に投入し、約 70 に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗をくりかえして食塩および溶剤を除いた後、80 で 24 時間乾燥し、117 部の緑色微細化顔料 (P - 5) を得た。得られた顔料の平均一次粒子径は 32.6 nm であった。

【0224】

<側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1) の製造方法>

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1 - 1)]

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した 4 つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン 67.3 部を仕込み窒素気流下で 75 に昇温した。別途、メチルメタクリレート 34.0 部、n - ブチルメタクリレート 28.0 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 28.0 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 10.0 部、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 6.5 部、およびメチルエチルケトン 25.1 部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4 つ口セパラブルフラスコに取り付け、2 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後、固形分から重合収率が 98% 以上であり、重量平均分子量 (Mw) が、6830 であることを確認し、50 へ冷却した。ここへ、塩化メチル 3.2 部、エタノール 22.0 部を追加し、50 で 2 時間反応させた後、1 時間かけて 80 まで加温し、更に、2 時間反応させた。このようにして樹脂成分が 47 重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1 - 1) を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は 34 mg KOH / g であった。

【0225】

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1 - 2)]

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した 4 つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール 62.4 部を仕込み、窒素気流下で 75 に昇温した。別途、エチルメタクリレート 32.1 部、n - プロピルメタクリレート 25.1 部、ラウリルメタクリレート 25.1 部、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド 17.7 部、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 5.7 部、およびメチルエチルケトン 15.6 部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4 つ口セパラブルフラスコに取り付け、2 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後、固形分から重合収率が 98% 以上であり、重量平均分子量 (Mw) が、7420 であることを確認し、50 へ冷却した。その後、イソプロピルアルコールを 72 部加え、樹脂成分が 40 重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1 - 2) を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は 45 mg KOH / g であった。

【0226】

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a1 - 3)]

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した 4 つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン 67.3 部を仕込み窒素気流下で 75 に昇温した。別途、イソプロピルメタクリレート 27.5 部、ベンジルメタクリレート 25.0 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 27.5 部、N, N - ジメチルアミノメチルスチレン 20.0 部、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 6.7 部、およびメチルエチルケトン 25.1 部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4 つ口セパラブルフラスコに取り付け、2 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後、固形分から重合収率が 98% 以上であり、重量平均分子量 (Mw) が、6770 であることを確認し、50 へ冷却した。ここへ、塩化

ベンジル 15.7 部、エタノール 22.0 部を追加し、50 で 2 時間反応させた後、1 時間かけて 80 まで加温し、更に、2 時間反応させた。このようにして樹脂成分が 50 重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 3) を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は 60 mg KOH / g であった。

【0227】

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 4)]

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した 4 つ口セパラブルフラスコに、イソプロピルアルコール 62.4 部を仕込み窒素気流下で 75 に昇温した。別途、メチルメタクリレート 25.0 部、ステアリルメタクリレート 25.0 部、シクロヘキシルメタクリレート 20.0 部、ブレンマー PE 90 (日油社製、ジエチレングリコールモノメタクリレート) を 15.0 部、N-ビニルピロリドン 20.0 部、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 4.7 部、およびイソプロピルアルコール 15.6 部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4 つ口セパラブルフラスコに取り付け、2 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後、固形分から重合収率が 98% 以上であり、重量平均分子量 (Mw) が、7550 である事を確認し、50 へ冷却した。ここへ、塩化メチル 9.0 部、イソプロピルアルコール 22.0 部を追加し、50 で 2 時間反応させた後、1 時間かけて 80 まで加温し、更に、2 時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールを 50 部加え、樹脂成分が 44 重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 4) を得た。得られた樹脂のアンモニウム塩価は 92 mg KOH / g であった。

【0228】

[側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 5)]

温度計、攪拌機、蒸留管、冷却器を具備した 4 つ口セパラブルフラスコに、メチルエチルケトン 82.0 部を仕込み窒素気流下で 75 に昇温した。別途、エチルメタクリレート 23.5 部、t-ブチルメタクリレート 26.0 部、ラウリルメタクリレート 25.0 部、カヤマー PM-21 (日本化薬社製、-カプロラクロン 1 mol 付加 2-ヒドロキシエチルメタクリレートのリン酸エステル) を 10.0 部、ジエチルアミノプロピルメタクリレート 17.5 部、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 6.0 部、およびメチルエチルケトン 25.6 部を均一にした後、滴下ロートに仕込み、4 つ口セパラブルフラスコに取り付け、2 時間かけて滴下した。滴下終了 2 時間後、固形分から重合収率が 98% 以上であり、重量平均分子量 (Mw) が、7010 である事を確認し、50 へ冷却した。このようにして樹脂成分が 48 重量%の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 5) を得た。得られた樹脂のアミン塩価は 49 mg KOH / g であった。

【0229】

< 造塩化合物の製造方法 >

[造塩化合物 (A 1 - 1)]

下記の手順で C.I. アシッド レッド 289 と側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) とからなる造塩化合物 (A 1 - 1) を作製した。

水 2000 部に 51 部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60 に加熱する。一方、90 部の水に 10 部の C.I. アシッド レッド 289 を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60 で 120 分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、32 部の C.I. アシッド レッド 289 と側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) との造塩化合物 (A 1 - 1) を得た。このとき造塩化合物 (A 1 - 1) 中の C.I. アシッド レッド 289 に由来する有効色素成分の含有量は 29 重量%であった。

【0230】

[造塩化合物 (A 1 - 2)]

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-2)とからなる造塩化合物(A1-2)を作製した。

10%のメタノール水溶液2000部に88部のカチオン性基を有する樹脂(a1-2)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60 に加熱する。一方、90部の水に10部のC・I・アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60 で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、43部のC・I・アシッド レッド 289とカチオン性基を有する樹脂(a1-2)との造塩化合物(A1-2)を得た。このとき造塩化合物(A1-2)中のC・I・アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は22重量%であった。

10

【0231】

[造塩化合物(A1-3)]

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-3)とからなる造塩化合物(A1-3)を作製した。

10%のN,N-ジメチルホルムアミド水溶液2000部に46.7部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-3)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、70 に加熱する。一方、90部の水に10部のC・I・アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-3)溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、70 で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、29部のC・I・アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-3)との造塩化合物(A1-3)を得た。このとき造塩化合物(A1-3)中のC・I・アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は30重量%であった。

20

【0232】

[造塩化合物(A1-4)]

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-4)とからなる造塩化合物(A1-4)を作製した。

1000部の水に20.0部のカチオン性基を有する樹脂(a1-4)を溶解させた溶液を調製し、十分に攪拌混合を行った後、70 に加熱する。一方、90部の水に10部のC・I・アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60 で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、19部のC・I・アシッド レッド 289とカチオン性基を有する樹脂(a1-4)との造塩化合物(A1-4)を得た。このとき造塩化合物(A1-4)中のC・I・アシッド レッド 289に由来する有効色素成分の含有量は53重量%であった。

30

40

【0233】

[造塩化合物(A1-5)]

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-5)とからなる造塩化合物(A1-5)を作製した。

20%酢酸2000部に63.2部の側鎖に側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-5)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60 に加熱し、側鎖の3級アミノ基のアンモニウム塩化を行う。一方、90部の水に10部のC・I・アシッド レッド 289を溶解させた水溶液を調製し、先ほどのアンモニウム塩化された樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60 で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾

50

紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、38部のC.I.アシッド レッド289と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-5)との造塩化合物(A1-5)を得た。このとき造塩化合物(A1-5)中のC.I.アシッド レッド289に由来する有効色素成分の含有量は23重量%であった。

【0234】

[造塩化合物(A1-6)]

下記の手順でC.I.アシッド ブルー112と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)とからなる造塩化合物(A1-6)を製造した。

10%のメタノール水溶液2000部に88部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド ブルー112を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、43部のC.I.アシッド ブルー112と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)との造塩化合物(A1-6)を得た。このとき造塩化合物(A1-6)中のC.I.アシッド ブルー112に由来する有効色素成分の含有量は22重量%であった。

【0235】

[造塩化合物(A1-7)]

下記の手順でC.I.アシッド ブルー93と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)とからなる造塩化合物(A1-7)を製造した。

10%のN,N-ジメチルホルムアミド水溶液2000部に46.7部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、70に加熱する。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド ブルー93を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、70で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、29部のC.I.アシッド レッド93と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)との造塩化合物(A1-7)を得た。このとき造塩化合物(A-3)中のC.I.アシッド ブルー93に由来する有効色素成分の含有量は30重量%であった。

【0236】

[造塩化合物(A1-8)]

下記の手順でC.I.アシッド レッド249と側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)とからなる造塩化合物(A1-8)を製造した。

20%酢酸2000部に63.2部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂(a1-1)を添加し、十分に攪拌混合を行った後、60に加熱し、側鎖の3級アミノ基のアンモニウム塩化を行う。一方、90部の水に10部のC.I.アシッド レッド249を溶解させた水溶液を調製し、先ほどのアンモニウム塩化された樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、60で120分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、38部のC.I.アシッド レッド249とカチオン性基を有する樹脂(a1-1)との造塩化合物(A1-8)を得た。このとき造塩化合物(A1-8)中のC.I.アシッド レッド249に由来する有効色素成分の含有量は23重量%であった。

【 0 2 3 7 】

[造塩化合物 (A 1 - 9)]

下記の手順でC . I .アシッド イエロー 5 と側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) とからなる造塩化合物 (A 1 - 9) を作製した。

水 2 0 0 0 部に 5 1 部の側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) を添加し、十分に攪拌混合を行った後、6 0 に加熱する。一方、9 0 部の水に 1 0 部のアシッド イエロー 5 を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、6 0 で 1 2 0 分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥し、3 2 部のアシッド イエロー 5 と側鎖にカチオン性基を有する樹脂 (a 1 - 1) との造塩化合物 (A 1 - 9) を得た。このとき造塩化合物 (A 1 - 9) 中のC . I .アシッド イエロー 5 に由来する有効色素成分の含有量は 3 3 重量%であった。

10

【 0 2 3 8 】

[造塩化合物 (A 1 - 1 0)]

下記の手順でC . I .ダイレクト ブルー 8 6 とD i s p e r b y k - 2 0 0 0 (ピク・ケミージャパン社製、変性アクリル系ブロック共重合物、アンモニウム塩価 6 1 m g K O H / g) とからなる造塩化合物 (A 1 - 1 0) を製造した。

水 2 0 0 0 部に 5 0 . 9 部のD i s p e r b y k - 2 0 0 0 を添加し、十分に攪拌混合を行った後、6 0 に加熱する。一方、9 0 部の水に 1 0 部のC . I .ダイレクト ブルー 8 6 を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの樹脂溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、6 0 で 1 2 0 分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、3 1 部のC . I .ダイレクト ブルー 8 6 とD i s p e r b y k - 2 0 0 0 との造塩化合物 (A 1 - 1 0) を得た。このとき造塩化合物 (A 1 - 1 0) 中のC . I .ダイレクト ブルー 8 6 に由来する有効色素成分の含有量は 3 3 重量%であった。

20

【 0 2 3 9 】

[造塩化合物 (A C - 1)]

下記の手順でC . I .アシッド レッド 2 8 9 とジステアリルジメチルアンモニウムクロリド (コータミンD 8 6 P) とからなる造塩化合物 (A C - 1) を作製した。

1 0 %の水酸化ナトリウム水溶液 2 0 0 0 部に 1 1 . 5 部のコータミンD 8 6 P を添加し、十分に攪拌混合を行った後、6 0 に加熱する。一方、9 0 部の水に 1 0 部のC . I .アシッド レッド 2 8 9 を溶解させた水溶液を調製し、先ほどの溶液に少しずつ滴下していく。滴下後、6 0 で 1 2 0 分攪拌し、十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたものと判断した。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、1 7 部のC . I .アシッド レッド 2 8 9 とコータミンD 8 6 P との造塩化合物 (A C - 1) を得た。このとき造塩化合物 (A C - 1) 中のC . I .アシッド レッド 2 8 9 に由来する有効色素成分の含有量は 4 2 重量%であった。

30

40

【 0 2 4 0 】

< 酸基を有する多官能性モノマー (C 1) の製造方法 >

[酸基を有する多官能性モノマー (C 1 - 1)]

1 L 容の四つ口フラスコ内に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 5 7 8 g、メルカプト酢酸 2 0 g、N , N - ジメチルベンジルアミン 0 . 5 g、及び 4 - メトキシフェノール 0 . 6 g を仕込み、5 0 ~ 6 0 の温度で 6 時間反応を行い、酸基を有する多官能性モノマーを得た。この酸価は 2 0 であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ

50

ーにより、酸基を有する多官能性モノマーの含有量は、面積換算で25%であった。また、多官能性モノマー(C1-1)の酸価は20 KOH - mg / gであった。

【0241】

[酸基を有する多官能性モノマー(C1-2)]

1 L容の四つ口フラスコ内に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート515 g、テトラヒドロ無水フタル酸50 g、N, N - ジメチルベンジルアミン0.5 gを仕込み、80 ~ 100 の温度で10時間反応を行い、酸基を有する多官能性単量体を含む多官能性単量体Cを得た。その酸価は38であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより、酸基を有する多官能性モノマー多官能性単量体の含有量は、面積換算で40%であった。また、多官能性モノマー(C1-2)の酸価は38 KOH - mg / gであった。

10

【0242】

<顔料分散体の製造方法>

[青色顔料分散体(Q-B)]

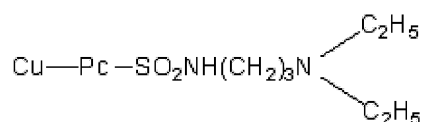
下記に示した組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径1 mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で5時間分散した後、5 μmのフィルタで濾過し青色顔料分散体(Q-B)を得た。

青色微細化顔料(P-1) : 18.0部

銅フタロシアニン誘導体 : 2.0部

20

【化6】



樹脂型顔料分散剤 : 8.0部

(ビッケミー・ジャパン社製 BYK-111)

バインダー樹脂溶液(B1-1) : 60.0部

30

シクロヘキサノン : 12.0部

【0243】

[紫色顔料分散体(Q-V)]

下記の組成の混合物を使用し、青色顔料分散体(Q-B)と同様にして紫色顔料分散体(Q-V)を得た。

紫色微細化顔料(P-2) : 20.0部

樹脂型顔料分散剤 : 8.0部

(ビッケミー・ジャパン社製 BYK-111)

バインダー樹脂溶液(B1-1) : 60.0部

40

シクロヘキサノン : 12.0部

【0244】

[赤色顔料分散体(Q-R)]

下記の組成の混合物を使用し、青色顔料分散体(Q-B)と同様にして赤色顔料分散体(Q-R)を得た。

赤色微細化顔料(P-3) : 10.0部

アントラキノン系顔料(C.I. Pigment Red 177) : 2.0部

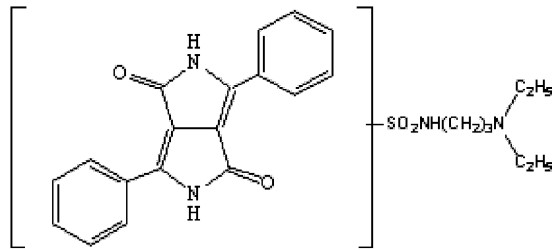
(チバ・ジャパン社製「クロモフタルレッドA2B」)

黄色微細化顔料(P-4) : 4.0部

50

ジケトピロロピロール系顔料誘導体
【化 7】

: 4 . 0 部



10

樹脂型顔料分散剤

: 8 . 0 部

(日本ルーブリゾール社製「ソルスパス 20000」)

バインダー樹脂溶液 (B 1 - 1)

: 60 . 0 部

シクロヘキサノン

: 12 . 0 部

【0245】

[緑色顔料分散体 (Q - G)]

下記の組成の混合物を使用し、青色顔料分散体 (Q - B) と同様にして緑色顔料分散体 (Q - G) を得た。

緑色微細化顔料 (P - 5)

: 13 . 5 部

20

黄色微細化顔料 (P - 4)

: 6 . 5 部

樹脂型顔料分散剤

: 8 . 0 部

(チバ・ジャパン社製「EFKA 4300」)

バインダー樹脂溶液 (B 1 - 1)

: 60 . 0 部

シクロヘキサノン

: 12 . 0 部

【0246】

< 造塩化合物溶液の製造方法 >

[造塩化合物溶液 (Z - 1)]

下記の混合物を均一になるようにディスパーにて攪拌混合した後、5 . 0 μm のフィルタで濾過し造塩化合物溶液 (Z - 1) を得た。

30

造塩化合物 (A 1 - 1)

: 10 . 0 部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) : 90 . 0 部

【0247】

[造塩化合物溶液 (Z - 2 ~ 11)]

以下、表 1 に示す造塩化合物に変更した以外は、造塩化合物溶液 (Z - 1) と同様にして、造塩化合物溶液 (Z - 2 ~ 11) を作製した。

このときの色素成分の含有量も表 2 に示す。

ここで色素含有量 A は、造塩化合物 (A 1) 中の有効色素成分含有量 (重量%) をあらわし、また色素含有量 B は、造塩化合物溶液中の有効色素成分含有量 (重量%) をあらわす。

40

【0248】

【表 1】

造塩化合物溶液	造塩化合物	色素成分含有量 A (重量 %)	色素成分含有量 B (重量 %)
Z- 1	A 1- 1	29 %	1. 5 %
Z- 2	A 1- 2	22 %	1. 1 %
Z- 3	A 1- 3	30 %	1. 5 %
Z- 4	A 1- 4	53 %	2. 7 %
Z- 5	A 1- 5	23 %	1. 2 %
Z- 6	A 1- 6	22 %	1. 1 %
Z- 7	A 1- 7	30 %	1. 5 %
Z- 8	A 1- 8	23 %	1. 2 %
Z- 9	A 1- 9	33 %	1. 7 %
Z- 10	A 1- 10	33 %	1. 7 %
Z- 11	AC- 1	42 %	2. 1 %

10

【0249】

[実施例 1]

(感光性着色組成物(レジスト材 R - 1))

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0 μm のフィルタで濾過、混合し感光性着色組成物(レジスト材 R - 1)を得た。

20

造塩化合物溶液 (Z - 1)	: 30.0 部
バインダー樹脂溶液 (B 1 - 1)	: 22.8 部
バインダー樹脂溶液 (B 2 - 1)	: 5.7 部
モノマー (C 1 - 1)	: 4.5 部
光重合開始剤 (G - 1)	: 1.6 部
増感剤 (H - 1)	: 0.2 部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)	: 35.2 部
レベリング剤 (M - 1)	: 0.005 部

30

【0250】

[実施例 2 ~ 34、比較例 1 ~ 4]

(感光性着色組成物(レジスト材 R - 2 ~ 34、36 ~ 39))

表 2 ~ 4 に示す造塩化合物溶液、顔料分散体、バインダー樹脂溶液、モノマー (C)、光重合開始剤、増感剤、多官能チオール、貯蔵安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、レベリング剤の種類、および配合量に変えた以外は、感光性着色組成物(レジスト材 R - 1)と同様にして感光性着色組成物(レジスト材 R - 2 ~ 34、36 ~ 39)を得た。

【0251】

[実施例 35]

(感光性着色組成物(レジスト材 R - 35))

40

添加する溶剤の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) 35.2 部を全てシクロヘキサノンに変え、合計 53.2 部とした以外は感光性着色組成物(レジスト材 R - 6)と同様にして感光性着色組成物(レジスト材 R - 35)を得た。

【0252】

【表 2】

	レジスト材		造塩化合物溶液	顔料分散体	バインダー 樹脂溶液	モノマー (C)		光重合開始剤 (G)	増感剤 (H)	レベリング剤	溶剤中 PGMEA 比(%)
						酸基を有する多官能性モノマー (C1)	酸基を有する多官能性モノマー (C2)				
実施例 1	R-1	材料種	Z-1	-	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	100
		量	300		228	57	45	16	02	0.005	
実施例 2	R-2	材料種	Z-2	-	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	100
		量	300		228	57	45	16	02	0.005	
実施例 3	R-3	材料種	Z-3	-	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	100
		量	300		228	57	45	16	02	0.005	
実施例 4	R-4	材料種	Z-4	-	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	100
		量	300		228	57	45	16	02	0.005	
実施例 5	R-5	材料種	Z-5	-	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	100
		量	300		228	57	45	16	02	0.005	
実施例 6	R-6	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 7	R-7	材料種	Z-2	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 8	R-8	材料種	Z-3	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 9	R-9	材料種	Z-6	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 10	R-10	材料種	Z-7	Q-V	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	

10

20

【 0 2 5 3 】

【表 3】

	レジスト材		造塩化合物溶液	顔料分散体	バインダー 樹脂溶液	モノマー (C)		光重合開始剤 (G)	増感剤 (H)	レベリング剤	溶剤中 PGMEA 比(%)
						酸基を有する多官能性モノマー (C1)	酸基を有する多官能性モノマー (C2)				
実施例 11	R-11	材料種	Z-8	Q-R	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 12	R-12	材料種	Z-9	Q-G	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 13	R-13	材料種	Z-10	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 14	R-14	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-2	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 15	R-15	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-3	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 16	R-16	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-4	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 17	R-17	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	35	16	02	0.005	
実施例 18	R-18	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	126	32	53	16	02	0.005	
実施例 19	R-19	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	186	47	38	16	02	0.005	
実施例 20	R-20	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	126	32	41	16	02	0.005	
実施例 21	R-21	材料種	Z-1	Q-B	B1-2	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	35	16	02	0.005	
実施例 22	R-22	材料種	Z-1	Q-B	B1-3	B2-1	C1-1	G-1	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 23	R-23	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-2	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 24	R-24	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-3	H-1	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	
実施例 25	R-25	材料種	Z-1	Q-B	B1-1	B2-1	C1-1	G-1	H-2	M-1	80
		量	120	90	156	39	45	16	02	0.005	

30

40

50

【 0 2 5 4 】

【 表 4 】

	レジスト材		造塩化合物溶液	顔料分散液	バインダー 樹脂溶液	モノマー (C)		光重合開始剤 (G)	増感剤 (H)	多官能チオール	貯蔵安定剤	紫外線吸収剤	重合禁止剤	レベリング剤	溶剤中 PGMEA 比 (%)
						酸基を有する多官能性モノマー (C1)	酸基を有さない多官能性モノマー								
実施例 26	R-26	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	I-1 0.1	-	-	-	M-1 0.005	80
実施例 27	R-27	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	I-2 0.1	-	-	-	M-1 0.005	80
実施例 28	R-28	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	J-1 0.1	-	-	M-1 0.005	80
実施例 29	R-29	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	J-2 0.1	-	-	M-1 0.005	80
実施例 30	R-30	材料種 量	Z-1 12	Q-B 9	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	K-1 0.1	-	M-1 0.005	80
実施例 31	R-31	材料種 量	Z-1 12	Q-B 9	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	K-2 0.1	-	M-1 0.005	80
実施例 32	R-32	材料種 量	Z-1 12	Q-B 9	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	L-1 0.1	M-1 0.005	80
実施例 33	R-33	材料種 量	Z-1 12	Q-B 9	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	L-2 0.1	M-1 0.005	80
実施例 34	R-34	材料種 量	Z-1 12	Q-B 9	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-2 0.005	80
実施例 35	R-35	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-1 0.005	36
比較例 1	R-36	材料種 量	Z-11 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	C1-1 45	-	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-1 0.005	80
比較例 2	R-37	材料種 量	Z-1 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	-	C2-1 45	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-1 0.005	80
比較例 3	R-38	材料種 量	Z-2 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	-	C2-2 45	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-1 0.005	80
比較例 4	R-39	材料種 量	Z-11 120	Q-B 90	B1-1 B2-1 156 39	-	C2-2 45	G-1 1.6	H-1 0.2	-	-	-	-	M-1 0.005	80

【 0 2 5 5 】

表 2 ~ 4 の略語を下記に示す。

< 酸基を有する多官能性モノマー (C1) >

・酸基を有する多官能性モノマー (C1-3) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物とジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物 TO-1382 (東亜合成(株)製、酸価 : 29)

・酸基を有する多官能性モノマー (C1-4) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物とジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物 TO-2349 (東亜合成(株)製、酸価 : 68)

< 酸基を有さない多官能性モノマー >

・酸基を有さない多官能モノマー (C2-1) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(東亜合成社製「アロニックス M-402」)

・酸基を有さない多官能モノマー (C2-2) : トリメチロールプロパントリアクリレート

(新中村化学社製「NKエステルATMP T」)

【 0 2 5 6 】

< 光重合開始剤 (G) >

・光重合開始剤 (G-1) : 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン

(チバ・ジャパン社製「イルガキュア379」)

・光重合開始剤 (G-2) : 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

(チバ・ジャパン社製「イルガキュア907」)

・光重合開始剤 (G-3) : エタン-1-オン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベ

10

20

30

40

50

ンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル], 1 - (O - アセチルオキシム)
(チバ・ジャパン社製「イルガキュア O X E 0 2」)

<増感剤 (H) >

・増感剤 (H - 1) : 2, 4 - ジエチルチオキサントン

(日本化薬社製「カヤキュア D E T X - S」)

・増感剤 (H - 2) : 4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

(保土谷化学工業社製「E A B - F」)

【0257】

<多官能チオール>

・多官能チオール (I - 1) : トリメチロールエタントリス (3 - メルカプトブチレート) 10

(昭和電工社製「T E M B」)

・多官能チオール (I - 2) : トリメチロールプロパントリ (3 - メルカプトブチレート)

(昭和電工社製「T P M B」)

<貯蔵安定剤>

・貯蔵安定剤 (J - 1) : 2, 6 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - メチルフェノール

(本州化学工業社製「B H T」)

・貯蔵安定剤 (J - 2) : トリフェニルホスフィン 20

(北興化学工業社製「T P P」)

<紫外線吸収剤>

・紫外線吸収剤 (K - 1) : 2 - [4 - [(2 - ヒドロキシ - 3 - (ドデシル及びトリデシル) オキシプロピル) オキシ] - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン

(チバ・ジャパン社製「T I N U V I N 4 0 0」)

・紫外線吸収剤 (K - 2) : 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール

(チバ・ジャパン社製「T I N U V I N 9 0 0」)

【0258】 30

<重合禁止剤>

・重合禁止剤 (L - 1) : N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アルミニウム塩

(和光純薬工業社製「Q - 1 3 0 1」)

・重合禁止剤 (L - 2) : メチルヒドロキノン

(精工化学社製「M H」)

<レベリング剤>

・レベリング剤 (M - 1) : ジメチルシロキサン

(ビックケミー社製「B Y K - 3 3 3」)

・レベリング剤 (M - 2) : ジメチルシロキサン

(東レ・ダウコーニング社製「F Z - 2」) 40

【0259】

<着色組成物の評価>

得られた感光性着色組成物 (レジスト材 R - 1 ~ 3 9) について、保存安定性および塗膜異物に関する試験を下記の方法で行った。試験の結果を表 5 に示す。それぞれの評価結果においての判定は、 は非常に良好なレベル、 は良好レベル、 は使用には差し支えないレベル、 × は使用には好ましくないレベルとした。

【0260】

(保存安定性試験方法)

作製した着色組成物の 2 5 における粘度を、E 型粘度計 (東機産業社製 T U E - 2 0 L 型) を用い回転数 2 0 r p m で測定した。着色組成物の作製当日の初期粘度と、 4 0 50

の恒温室にて7日間保存後の促進経時粘度から、粘度変化率を算出し、保存安定性を下記の基準にて評価した。

(経時粘度変化率) = $|[(初期粘度) - (経時粘度)] / (初期粘度)| \times 100(\%)$

：10%未満

：10%以上、20%未満

：20%以上、50%未満

×：50%以上

【0261】

(塗膜異物試験方法)

調製直後の着色組成物にて試験基板を作製し、粒子の数をカウントすることで評価した。10
 100mm×100mm、1.1mm厚の透明ガラス基板上に乾燥後の膜厚が約2.0μmとなるようにレジスト材をスピンコーターで塗布し、70℃で20分乾燥後、幅100μmのストライプ状の開口部を有するフォトマスクを介して超高圧水銀ランプを用いて積算光量150mJ/cm²で紫外線露光を行い、界面活性剤入りの0.05%水酸化カリウム水溶液で未露光部を洗い流して現像を行い、230℃で20分間熱風オープンに投入し、基板上に幅100μmのストライプ状のパターンを形成して試験基板を得た。その後、オリンパスシステム社製の金属顕微鏡「BX60」を用いて表面観察を行い(倍率は500倍)、透過により任意の5視野にて観測可能な粒子の数をカウントし、下記の基準にて評価した。評価結果において、○は異物数が少なく良好であり、△は異物数が多いものの使用上問題ないレベル、×は異物による塗工ムラ(斑)が発生するため使用することはできない状態に相当する。20

：～5個未満

：5個以上、20個未満

：20個以上、100個未満

×：100個以上

【0262】

(ガラス密着性試験方法)

ガラスへの密着性に関する試験としては、上記の塗膜異物試験と同じ手順で塗膜を形成し、得られた塗膜の耐薬品性を確認することで評価した。試験方法としては、5%水酸化ナトリウム水溶液に25℃で30分浸漬し、浸漬前後でのガラスへの密着性を目視観察により3段階で評価した。30

○：全く剥離が認められない

△：わずかに剥離が認められる

×：剥離が認められる

【0263】

(現像残渣試験方法)

得られた感光性着色組成物を、100mm×100mm、1.1mm厚のガラス基板上に乾燥後の膜厚が2.0μmとなる回転数にてスピンコートし、70℃で20分乾燥後、幅100μmのストライプ状の開口部を有するフォトマスクを介して超高圧水銀ランプを用いて積算光量150mJ/cm²で紫外線露光を行い、5%の炭酸ナトリウム水溶液で未露光部を洗い流した後、現像されたガラス表面を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)を用いて測定し、残渣の有無を判定した。40

：残渣無し

×：残渣有り

【0264】

【表 5】

	レジスト 材	保存安定性	塗膜異物	ガラス 密着性	現象 残渣
実施例 1	R- 1	◎	◎	○	○
実施例 2	R- 2	○	◎	○	○
実施例 3	R- 3	◎	○	○	○
実施例 4	R- 4	○	○	○	○
実施例 5	R- 5	◎	◎	○	○
実施例 6	R- 6	◎	○	○	○
実施例 7	R- 7	○	○	○	○
実施例 8	R- 8	◎	○	○	○
実施例 9	R- 9	○	◎	○	○
実施例 10	R- 10	○	○	○	○
実施例 11	R- 11	○	○	○	○
実施例 12	R- 12	○	○	○	○
実施例 13	R- 13	○	○	○	○
実施例 14	R- 14	○	◎	○	○
実施例 15	R- 15	○	○	○	○
実施例 16	R- 16	○	○	○	○
実施例 17	R- 17	◎	○	○	○
実施例 18	R- 18	○	○	○	○
実施例 19	R- 19	○	○	○	○
実施例 20	R- 20	○	○	○	○
実施例 21	R- 21	○	◎	○	○
実施例 22	R- 22	○	○	○	○
実施例 23	R- 23	◎	◎	○	○
実施例 24	R- 24	○	○	○	○
実施例 25	R- 25	○	○	○	○
実施例 26	R- 26	◎	○	○	○
実施例 27	R- 27	◎	○	○	○
実施例 28	R- 28	◎	○	△	○
実施例 29	R- 29	◎	○	△	○
実施例 30	R- 30	◎	○	△	○
実施例 31	R- 31	◎	○	△	○
実施例 32	R- 32	○	○	○	○
実施例 33	R- 33	○	○	○	○
実施例 34	R- 34	○	○	○	○
実施例 35	R- 35	○	○	○	○
比較例 1	R- 36	×	×	△	×
比較例 2	R- 37	◎	◎	△	×
比較例 3	R- 38	◎	○	×	×
比較例 4	R- 39	×	×	×	×

【 0 2 6 5 】

着色剤（A）が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a1）とアニオン性染料（a2）とを反応させて得られた造塩化合物（A1）を含有し、モノマー（C）が、酸基を有する多官能モノマー（C1）を含有する本発明のカラーフィルタ用着色組成物は、いずれも保存安定性に優れ、塗膜異物も少なく、ガラス密着性が良好で、また現象残渣がなく、カラーフィルタとして好ましく使用できる範囲にあった。

【 0 2 6 6 】

これらの感光性着色組成物（レジスト材 R - 1 ~ 3 5 ）において使用している着色剤で

10

20

30

40

50

ある、側鎖にカチオン性基を有する樹脂（a 1）とアニオン性染料（a 2）と反応させることにより得られた造塩化合物は、他のレジストを構成する成分との相溶性が極めて良好で、因ってレジスト材が安定した塗液特性を示すものと考えられる。このことによりレジスト材の保存安定性が得られ、ひいては主として着色成分等が凝集することに起因する塗膜異物が発生しないものと考えられる。

【0267】

また、これらの感光性着色組成物（レジスト材 R - 1 ~ 35）では、側鎖にカチオン性基を有する樹脂とアニオン性染料（a 2）と反応させることにより得られた造塩化合物を着色剤として用いていることに加えて、更に酸基を有する多官能性モノマーをレジスト材の構成として用いることにより現像特性が極めて良好となり、現像時のガラス基材からのパターン剥離やパターン端部の欠けが抑えられる。

10

【0268】

また上記酸基を有する多官能性モノマーを使用することにより、レジスト材塗膜の現像液への溶解性が向上し、未露光部の残渣が大幅に低減されるものと考察される。

【0269】

一方、比較例 1 の感光性着色組成物（レジスト材 R - 36）は安定性が悪く組成物の粘度が大幅に上昇した。また塗膜上の異物の発生が極めて多かった。また現像残渣が多く、カラーフィルタとして使用可能な品位には達しなかった。

【0270】

これは、当レジスト材に使用した着色成分が、側鎖にカチオン性基を有する樹脂とアニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物ではなく、レジスト材を構成する成分との相溶性が良好とは言えず、そのために着色成分の凝集が発生し、各種特性が劣るということが判断できる。

20

【0271】

比較例 2 および比較例 3 の感光性着色組成物（レジスト材 R - 37、38）は安定性、塗膜異物の発生は良好であったが、現像残渣に問題があった。このことから、モノマーとして酸基を有する多官能性モノマー（C 1）を含有することによって着色組成物が現像時の残渣低減を可能とし、優れたカラーフィルタを提供できることがわかる。

【0272】

比較例 4 のレジスト材（R - 38）は側鎖にカチオン性基を有する樹脂とアニオン性染料（a 2）とを反応させて得られた造塩化合物を含まず、かつ酸基を有する多官能性モノマーを含有していないことで、各種特性が大幅に劣る結果となった。

30

【0273】

< カラーフィルタの製造 >

レジスト材 R - 6 における造塩化合物溶液（Z - 1）と青色顔料分散体（Q - B）の合計 21.0 部を、赤色レジスト材では赤色顔料分散体（Q - R）に、緑色レジスト材では緑色顔料分散体（Q - G）に置き換えた以外はレジスト材 R - 6 の造塩化合物溶液（Z - 1）と青色顔料分散体（Q - B）を各色顔料分散体に置き換えて、カラーフィルタ用赤色着色組成物、カラーフィルタ用緑色着色組成物を得た。

【0274】

40

100mm × 100mm のガラス基板上にダイコータで赤色着色組成物を約 2 μm の厚さに塗工し、70 のオープン内に 20 分間溶剤を除去乾燥させた。次いで、露光装置を用いて紫外線によりストライプパターン露光を行った。露光量は 100mJ / cm² とした。更に、炭酸ナトリウム水溶液からなる現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を 230 で 30 分加熱して線幅約 50 μm の赤色フィルタセグメントを形成した。次いで、同様の所作により、赤色フィルタセグメントの隣に緑色着色組成物を用いて緑色フィルタセグメントを、次いでレジスト材 R - 6 を用いて青色フィルタセグメントを形成し、同一ガラス基板上に 3 色のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタを得た。

【0275】

50

本発明におけるカラーフィルタ用着色組成物を用いると、広い色度範囲において色特性に優れ、耐熱性の良好なフィルタセグメントを有するカラーフィルタを作製することができた。

フロントページの続き

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 9 2 5 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 3 4 4 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 1 6 4 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 0 2 6 3 1 (J P , A)
特許第 4 4 9 2 7 6 0 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B	5 / 2 0
G 0 2 F	1 / 1 3 3 5
G 0 3 F	7 / 0 0 4
G 0 3 F	7 / 0 2 7