

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158668 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/46 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C08K 5/33 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
C09B 47/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059381
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 24 日(24.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-067187 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
特願 2015-206474 2015 年 10 月 20 日(20.10.2015) JP
特願 2015-207298 2015 年 10 月 21 日(21.10.2015) JP
特願 2016-048419 2016 年 3 月 11 日(11.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大村 直也(OHMURA Naoya); 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COLORING RESIN COMPOSITION, COLOR FILTER AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色樹脂組成物、カラーフィルタ、及び画像表示装置

(57) Abstract: The present invention provides: a coloring resin composition which has high coloring power and provides a dried film that has high solubility in a solvent, and which is capable of suppressing adhesion of foreign materials; a color filter which uses this coloring resin composition; an image display device; and a pigment dispersion liquid which is used in this coloring resin composition. A coloring resin composition according to the present invention contains (A) a pigment, (B) a dispersant, (C) a solvent, (D) a binder resin and (E) a photopolymerization initiator. The pigment (A) contains a halogenated zinc phthalocyanine pigment; and the average number of hydrogen atoms contained in each molecule of the halogenated zinc phthalocyanine pigment is 3 or more. In addition, the solvent (C) contains a high-boiling-point solvent that has a boiling point of 150°C or more at 1,013.25 hPa.

(57) 要約: 本発明は、着色力が高く、乾燥膜の溶媒への溶解性が高く、付着異物の発生を抑制可能な着色樹脂組成物、この着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタ及び画像表示装置、並びに、当該着色樹脂組成物に用いられる顔料分散液を提供する。本発明の着色樹脂組成物は、(A) 顔料、(B) 分散剤、(C) 溶剤、(D) バインダー樹脂、及び(E) 光重合開始剤を含有し、(A) 顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、(C) 溶剤が、1013.25 hPaにおける沸点が150°C以上の高沸点溶剤を含む。



WO 2016/158668 A1

明 細 書

発明の名称：

着色樹脂組成物、カラーフィルタ、及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、着色樹脂組成物、カラーフィルタ、及び画像表示装置に関する。更に詳しくは、特定のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と、特定の高沸点溶剤を含有する着色樹脂組成物、この着色樹脂組成物を用いて作成した画素を有するカラーフィルタ、このカラーフィルタを有する画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタを製造する方法としては、顔料分散法、染色法、電着法、印刷法が知られている。中でも、分光特性、耐久性、パターン形状及び精度等の観点から、平均的に優れた特性を有する顔料分散法が最も広範に採用されている。

[0003] 近年、カラーフィルタに対して、より高透過、高輝度、高コントラスト且つ高色域化が要求されている。カラーフィルタの色を決める色材としては、耐熱、耐光性等の観点から一般には顔料が用いられているが、中でも固有の透過吸収スペクトルが可視光波長領域でバックライトの蛍光体スペクトルと合致するものが好適に用いられている。例えば、緑色画素形成用として、古くからハロゲン化銅フタロシアニン緑色顔料と、各種黄色顔料との組み合わせが用いられている。

[0004] 緑色画素の高輝度化に関して、例えば特許文献1～3に記載されているような、特定の色相を有する新しいハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料が提案され、従来のハロゲン化銅フタロシアニン緑色顔料に対する高輝度化が実現されている。また、特許文献1～3には、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と、ビミダゾールや α -アミノアルキルフェノンなどの光重合開始剤とを組み合わせた例が記載されている。

さらに、近年においては特許文献4に記載のような、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料としてC. 1. ピグメントグリーン58を含有し、溶媒として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-エトキシプロピオン酸エチル及び3-メトキシブチルアセテート等を含む着色組成物において、塗布基板上の凝集異物や表面粗度が改善できることが見出されている。

さらに、特許文献5に記載されているように、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料と、特定のオキシムエステル系化合物からなる光重合開始剤とを併用することで、着色樹脂組成物製造時や保管中の異物発生を抑制でき、また、N-メチルピロリドンに接した際の析出物の発生を抑制できることが見出されている。また、特許文献6～11にも、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料と、オキシムエステル系化合物からなる光重合開始剤とを組み合わせた例が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2004-70342号公報
特許文献2：日本国特開2004-70343号公報
特許文献3：日本国特開2009-52010号公報
特許文献4：日本国特開2011-028219号公報
特許文献5：日本国特開2009-271502号公報
特許文献6：日本国特開2010-84119号公報
特許文献7：日本国特開2010-97172号公報
特許文献8：日本国特開2011-99974号公報
特許文献9：日本国特開2011-145668号公報
特許文献10：日本国特開2012-53278号公報
特許文献11：日本国特開2012-172003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者が特許文献 1 ～ 11 に記載のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料である C. 1. ピグメントグリーン 58（以下、「G 58」と略記する。）を含有する着色樹脂組成物について検討したところ、着色力が低く、一定の色度を達成するためには塗布膜厚を厚くしなければならないことが見出された。

そこで、着色力が高く、一定の色度を達成するために塗布膜厚を薄くすることが可能な着色樹脂組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いることで達成可能であることが見出された。他方、当該顔料を含有する着色樹脂組成物について検討を重ねた結果、当該組成物を用いて形成した乾燥膜は溶媒への溶解性が低く、そのためダイコート法で当該組成物を塗布する際にディスペンスノズル先端に乾燥付着した異物が、塗布膜表面に異物として付着するという、G 58 の場合には存在しなかった新たな課題があることが見出された。

[0007] 本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、その目的は、着色力が高く、乾燥膜の溶媒への溶解性が高く、付着異物の発生を抑制可能な着色樹脂組成物、この着色樹脂組成物を用いて形成した画素を有するカラーフィルタ、このカラーフィルタを有する画像表示装置、及び当該着色樹脂組成物に用いられる顔料分散液を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料と特定の高沸点溶剤を用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は以下のとおりである。

[0009] [1] (A) 顔料、(B) 分散剤、(C) 溶剤、(D) バインダー樹脂、及び (E) 光重合開始剤を含有する着色樹脂組成物であって、

前記 (A) 顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が 3 以上

であり、かつ、

前記（Ｃ）溶剤が、１０１３．２５ｈＰａにおける沸点が１５０℃以上の高沸点溶剤を含む着色樹脂組成物。

〔２〕 前記（Ｃ）溶剤が、さらに１０１３．２５ｈＰａにおける沸点が１５０℃未満の低沸点溶剤を含む、〔１〕に記載の着色樹脂組成物。

〔３〕 着色樹脂組成物に対する前記（Ｃ）溶剤の含有割合が５０質量％以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の着色樹脂組成物。

〔４〕 前記（Ｃ）溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合が０．５質量％以上である、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の着色樹脂組成物。

〔５〕 前記高沸点溶剤の２０℃における蒸気圧が４００Ｐａ以下である、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の着色樹脂組成物。

〔６〕 前記（Ｂ）分散剤が、窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体を含む、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の着色樹脂組成物。

[0010] 〔７〕 前記（Ｅ）光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物を含む、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の着色樹脂組成物。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の着色樹脂組成物を用いて作成した画素を有する、カラーフィルタ。

〔９〕 〔８〕に記載のカラーフィルタを有する、画像表示装置。

〔１０〕 （Ａ）顔料、（Ｂ）分散剤、及び（Ｃ）溶剤を含有する顔料分散液であって、

前記（Ａ）顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が３以上であり、かつ、

前記（Ｃ）溶剤が、１０１３．２５ｈＰａにおける沸点が１５０℃以上の高沸点溶剤を含む顔料分散液。

〔１１〕 前記（Ｃ）溶剤が、さらに１０１３．２５ｈＰａにおける沸点が１５０℃未満の低沸点溶剤を含む、〔１０〕に記載の顔料分散液。

〔１２〕 顔料分散液に対する前記（Ｃ）溶剤の含有割合が５０質量％以上

である、[10]又は[11]に記載の顔料分散液。

[13] 前記(C)溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合が1質量%以上である、請求項[10]～[12]のいずれか1つに記載の顔料分散液。

[14] 前記高沸点溶剤の20℃における蒸気圧が400Pa以下である、[10]～[13]のいずれか1つに記載の顔料分散液。

[15] 前記(B)分散剤が、窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体を含む、[10]～[14]のいずれか1つに記載の顔料分散液。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、着色力が高く、乾燥膜の溶媒への溶解性が高く、付着異物の発生を抑制可能な着色樹脂組成物、この着色樹脂組成物を用いて形成した画素を有するカラーフィルタ、このカラーフィルタを有する画像表示装置、及び当該着色樹脂組成物に用いられる顔料分散液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明のカラーフィルタを有する有機EL素子の一例を示す断面概略図である。

[図2]図2は、緑色顔料Aのマスペクトルである。

[図3]図3は、緑色顔料Bのマスペクトルである。

[図4]図4は、実施例8の膜表面評価の測定プロファイルである。

[図5]図5は、比較例2の膜表面評価の測定プロファイルである。

[図6]図6は、比較例4の膜表面評価の測定プロファイルである。

[図7]図7は、比較例3の膜表面評価の測定プロファイルである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の構成要件等について詳細に説明するが、これらは本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に限定されるものではない。

尚、「(メタ)アクリル」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリル及び／又はメタクリル」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸及び／又

はメタクリル酸」を意味するものとする。また「全固形分」とは、顔料分散液または着色樹脂組成物に含まれる、後記する溶剤成分以外の全成分を意味するものとする。

[0014] 本発明において、「重量平均分子量」とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）を指す。

また本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分 1 g あたりの塩基量と当量の KOH の質量で表される値である。

尚、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表される百分率や部と同様である。

[0015] [1] 着色樹脂組成物及び顔料分散液の構成成分

以下に本発明の着色樹脂組成物及び顔料分散液の各構成成分を説明する。本発明に係る着色樹脂組成物は、（A）顔料、（B）分散剤、（C）溶剤、（D）バインダー樹脂、及び（E）光重合開始剤を必須成分とし、更に要すれば、上記成分以外の他の添加物等が配合されていてもよい。また、本発明に係る顔料分散液は、（A）顔料、（B）分散剤、及び（C）溶剤を必須成分とし、更に要すれば、上記成分以外の他の添加物等が配合されていてもよい。

[0016] 本発明の第1の態様に係る着色樹脂組成物は、（A）顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の1分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、（C）溶剤が、1013.25 hPaにおける沸点が150℃以上の高沸点溶剤を含むものである。また、第2の態様に係る顔料分散液は、（A）顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の1分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、（C）溶剤が、1013.25 hPaにおける沸点が150℃以上の高沸点溶剤を含むものである。

[0017] 他方、本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物は、(A)顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、(E)光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物を含むものである。

以下、各構成成分を説明する。以下、特に断りがない限り、第1～第3の態様を併せて説明する。

[0018] [1-1] (A) 顔料

本発明の着色樹脂組成物及び顔料分散液に使用される(A)顔料は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料(以下、「緑色顔料a」と称することがある。)を含む。当該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数は3以上である。

このように、(A)顔料として緑色顔料aを含むことで、高着色化と高輝度化を両立することができると考えられる。その詳細な機構は不明であるが、水素原子を多く含むことによる透過スペクトル変化によって、ピークの半値幅が狭く、赤色や青色の透過光を効果的に遮蔽するため、高着色化及び高輝度化が実現されているものと推測される。

[0019] 通常の亜鉛フタロシアニンは一分子中に16個の水素原子を有しており、これらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換したものが、本発明で使用されるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料である。特に、高着色及び高輝度の観点から、塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料であることが好ましい。

[0020] 顔料1分子中の平均水素原子数の特定方法は特に限定されないが、蛍光X線ファンダメンタルパラメーター法(FP法)によって測定した平均ハロゲン原子数を用いて算出する方法や、レーザー脱離イオン化法(Laser Desorption/Ionization、LDI)ー質量分析法(Mass Spectrometry、MS)にて測定する方法などが挙げられるが、簡便さや精度の観点からはFP法が好ましい。

[0021] FP法を用いて算出する方法では、まず、FP法により平均ハロゲン原子数を測定する。ハロゲン化亜鉛フタロシアニンにおいてハロゲン原子及び水

素原子が占めるサイトは16個であることから、ハロゲン原子で占められていない残りのサイトを算出することで、平均水素原子数が得られる。実施例で用いた装置及び条件を採用して測定を行い、算出することが好ましい。詳細には、FP法にて測定した亜鉛原子とハロゲン原子の質量比から、亜鉛原子1個当たりの平均ハロゲン原子数を求め、16から平均ハロゲン原子数を減ずることで平均水素原子数が得られる。

[0022] 一方で、LDI-MS法により測定する方法では、LDI-MS法にて分子量 (m/z 値) に対する強度を測定する。通常、緑色顔料a中には、水素原子、塩素原子及び臭素原子の個数が異なる分子の混合物となっており、該混合物に対して上記方法にて測定して得られた各分子の強度から、各分子に含まれる水素原子、塩素原子及び臭素原子の個数を算出し、さらにそれらを平均することで、一分子中に含まれる水素原子、塩素原子及び臭素原子の個数の平均値を算出することができる。実施例で用いた装置及び条件を採用して測定を行い、算出することが好ましい。

詳細には、マスペクトルの主要ピークの分子量から、各ピークに対応する塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン分子 ($H_{16-x-y}ZnCl_3N_8Br_xCl_y$) におけるx及びyの値を得て、次に、ピーク強度が一定値以上の複数のピーク(分子)を対象にしてそれらの平均値を算出することで、各々の原子の平均原子数が得られる。

[0023] 緑色顔料aは、一分子中に含まれる平均水素原子数が通常2以上であり、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、さらに好ましくは5以上、また、好ましくは16以下、より好ましくは14以下、さらに好ましくは12以下、よりさらに好ましくは10以下、特に好ましくは8以下である。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで分散液の安定性を向上できる傾向がある。

[0024] また緑色顔料aは、一分子中に含まれる平均塩素原子数が好ましくは0.5以上であり、より好ましくは1以上、さらに好ましくは1.5以上、また、好ましくは14以下、より好ましくは13以下、さらに好ましくは12以

下である。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで高輝度となる傾向がある。

[0025] また緑色顔料 a は、一分子中に含まれる平均臭素原子数が好ましくは 1 以上であり、より好ましくは 2 以上、さらに好ましくは 3 以上、また、好ましくは 1.4 以下、より好ましくは 1.3 以下、さらに好ましくは 1.2 以下である。前記下限値以上とすることで高輝度となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで高着色となる傾向がある。

[0026] さらに、緑色顔料 a は、一分子中に含まれる平均臭素原子数に対する、一分子中に含まれる平均塩素原子数の割合が、0.1 以上であることが好ましく、0.15 以上であることがより好ましく、0.2 以上であることがさらに好ましく、また、7 以下であることが好ましく、3 以下であることがより好ましく、1 以下であることがさらに好ましく、0.5 以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで、高輝度となる傾向がある。

[0027] 一方で、緑色顔料 a は、F P 法により算出した、一分子中に含まれる平均水素原子数が通常 2 以上であり、好ましくは 3 以上、より好ましくは 3.5 以上、さらに好ましくは 4.0 以上、よりさらに好ましくは 4.2 以上、特に好ましくは 4.5 以上、また、好ましくは 1.2 以下、より好ましくは 1.0 以下、さらに好ましくは 0.8 以下、よりさらに好ましくは 0.6 以下、特に好ましくは 0.5 以下である。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで分散液の安定性を向上できる傾向がある。

[0028] また緑色顔料 a は、F P 法により測定した、一分子中に含まれる平均塩素原子数が好ましくは 0.5 以上であり、より好ましくは 1 以上、さらに好ましくは 1.5 以上、また、好ましくは 1.4 以下、より好ましくは 1.2 以下、さらに好ましくは 1.0 以下、よりさらに好ましくは 0.8 以下、特に好ましくは 0.6 以下、最も好ましくは 0.4 以下である。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで高輝度となる傾向がある。

ある。

[0029] また緑色顔料 a は、F P 法により測定した、一分子中に含まれる平均臭素原子数が好ましくは 1 以上であり、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 5 以上、よりさらに好ましくは 6 以上、特に好ましくは 7 以上、最も好ましくは 8 以上であり、また、好ましくは 14 以下、より好ましくは 13 以下、さらに好ましくは 12 以下、よりさらに好ましくは 11 以下、特に好ましくは 10 以下である。前記下限値以上とすることで高輝度となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで高着色となる傾向がある。

[0030] さらに、緑色顔料 a は、F P 法により測定した、一分子中に含まれる平均臭素原子数に対する、一分子中に含まれる平均塩素原子数の割合が、0.1 以上であることが好ましく、0.15 以上であることがより好ましく、0.2 以上であることがさらに好ましく、また、7 以下であることが好ましく、3 以下であることがより好ましく、1 以下であることがさらに好ましく、0.5 以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで、高輝度となる傾向がある。

[0031] また緑色顔料 a は、該緑色顔料 a 中に塩素原子を 3.5 質量%以上含有するものであることが好ましく、4.0 質量%以上がより好ましく、4.3 質量%以上がさらに好ましく、4.5 質量%以上が特に好ましく、また、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下、さらに好ましくは 10 質量%以下、特に好ましくは 6 質量%以下である。前記下限値以上とすることで高着色となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで高輝度となる傾向がある。

緑色顔料 a に含まれる塩素原子及び臭素原子の含有量は、該顔料を安息香酸エチルに溶解後、燃焼装置にて燃焼し、その燃焼ガスを過酸化水素吸収液に吸収させ、その吸収液中のイオンを測定する燃焼ガスーイオンクロマトグラフィー法にて測定することができる。

[0032] また、緑色顔料 a は、上記分析法にて測定した、該緑色顔料 a 中の臭素原

子の含有割合が30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましい。また、臭素原子の含有割合は80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましく、55質量%以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで、高輝度となる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで、高着色となる傾向がある。

[0033] このような塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、日本国特開昭50-130816号公報等の開示されている公知の製造方法で製造できる。例えば、芳香環の水素原子の一部又は全部が臭素の他、塩素等のハロゲン原子で置換されたフタル酸やフタロニトリルを適宜出発原料として使用して、顔料を合成する方法が挙げられる。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒を用いてもよい。

[0034] 他の方法としては、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等の混合物からなる110～170℃程度の溶融物中で、亜鉛フタロシアニンを臭素ガスで臭素化する方法が挙げられる。この方法においては、溶融塩中の塩化物と臭化物の比率を調節したり、塩素ガスの導入量や反応時間を変化させたりすることによって、臭素含有量の異なる種々の臭素化亜鉛フタロシアニンの比率を任意にコントロールすることができる。

反応終了後、得られた混合物を塩酸等の酸性水溶液中に投入すると、生成した臭素化亜鉛フタロシアニンが沈殿する。その後、ろ過、洗浄、乾燥等の後処理を行って、臭素化亜鉛フタロシアニンを得る。

[0035] こうして得られた塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を、必要に応じてアトライター、ボールミル、振動ミル、振動ボールミル等の粉砕機内で乾式摩砕し、ついで、ソルベントソルトミリング法やソルベントボイリング法等で顔料化することによって、透過率やコントラストの高い緑色を発色する塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が得られる。顔料化方法には特に制限は無いが、容易に結晶成長を抑制でき、且つ比表面積の大きい顔料粒子が得ら

れる点で溶剤溶トミリング処理を採用するのが好ましい。

[0036] ソルベント溶トミリングとは、合成直後の粗顔料と、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕することを意味する。具体的には、粗顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練摩砕を行う。この際の混練機としては、例えばニーダー、ミックスマラーやプラネタリーミキサー、もしくは、日本国特開2006-77062号公報に記載されているような環状の固定円盤と同心の回転円盤の間隙部分の形成された粉碎空間を有する連続混練機等が好適に使用される。

[0037] 上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、これら無機塩の平均粒子径は0.5～50 μ mであることがより好ましい。このような無機塩は、通常は無機塩を微粉碎することで容易に得られる。

なお、緑色顔料aとして、DIC株式会社製のG59を用いることもできる。

[0038] (A) 顔料は、緑色顔料a以外に、その他の緑色顔料を含んでいてもよい。その他の緑色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン58などが挙げられる。

[0039] 緑色顔料に含まれる緑色顔料aの含有割合は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることがよりさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましく、通常100質量%以下である。前記下限値以上の場合には当該顔料の効果をより多く得られる傾向がある。

[0040] また、(A) 顔料に含まれる緑色顔料の含有割合は、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、45質量%以上であることが特に好まし

く、また、通常100質量%以下であり、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで広色域化できる傾向がある。また、前記上限値以下とすることで製版性を良化できる傾向がある。

[0041] 本発明の着色樹脂組成物における(A)顔料の含有割合は、固形分全量に対し、通常20質量%以上、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは35質量%以上、また、通常90質量%以下、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、特に好ましくは45質量%以下である。前記範囲内の場合には分散安定性が良好で緑色顔料による効果をより多く得られる傾向がある。

[0042] また、本発明の顔料分散液における(A)顔料の含有割合は、固形分全量に対し、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましく、また、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。前記範囲内の場合には分散安定性が良好で緑色顔料による効果をより多く得られる傾向がある。

[0043] また、本発明の顔料分散液における緑色顔料の含有割合は、固形分全量に対し、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましく、また、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。前記範囲内の場合には分散安定性が良好で緑色顔料による効果をより多く得られる傾向がある。

[0044] 緑色顔料aを含む緑色顔料の平均一次粒径は、通常0.1 μ m以下、好ましくは0.04 μ m以下、より好ましくは0.03 μ m以下であり、また通常0.005 μ m以上である。平均一次粒径を前記範囲内とすることで、消偏特性の悪化及び透過率の低下を抑制できる傾向がある。

[0045] なお、顔料の平均一次粒径は次の方法で求めることができる。すなわち、顔料をクロロホルム中に超音波分散し、コロジオン膜貼り付けメッシュ上に滴下して、乾燥させ、透過電子顕微鏡（TEM）観察により、顔料の一次粒子像を得る。有機顔料の場合は、個々の顔料粒子の粒径を、同じ面積となる円の直径に換算した面積円相当径として、複数個の顔料粒子についてそれぞれ粒径を求めた後、下式の計算式の通り個数平均値を計算し平均粒径を求める。

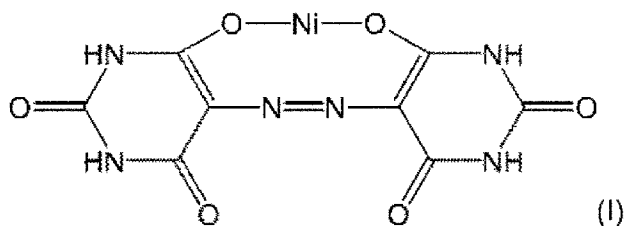
[0046] 個々の顔料粒子の粒径：

$$X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_i, \dots, X_m \quad \text{平均粒径} = \frac{\sum X_i}{m}$$

[0047] また、色相の調整のために、（A）顔料は、黄色顔料を含むことが可能である。黄色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー（P. Y.）1、1：1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62：1、63、65、73、74、75、81、83、86、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、125、126、127、127：1、128、129、133、134、136、137、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191：1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208、及び下記式（I）で表されるアゾバルピツール酸のニッケルとの1：1錯体又はその互換異性体に、他の化合物が挿入されてなる化合物（以下、「式（I）で表されるニッケルアゾ

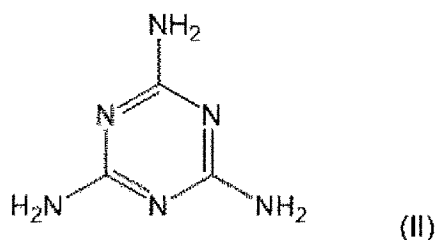
錯体」と称する)等が挙げられる。

[0048] [化1]



[0049] また、前記他の化合物としては、下記式 (I I) で表される化合物などが挙げられる。

[0050] [化2]



[0051] この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントイエロー83、117、129、138、139、154、155、180、185、及び式 (I) で表されるニッケルアゾ錯体、更に好ましくはC. 1. ピグメントイエロー83、138、139、180、及び式 (I) で表されるニッケルアゾ錯体が挙げられる。

[0052] これらの黄色顔料の平均一次粒子径は、通常0.2 μm以下、好ましくは0.1 μm以下、より好ましくは0.04 μm以下である。顔料の微粒化に際しては、上述したソルベントソルトミリングのような手法が好適に用いられる。

(A) 顔料に含まれる黄色顔料の含有割合は、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがよりさらに好ましく、70質量%以下が特に好ましく、60質量%以下が最も好ましく、通常0質量%以上、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、50質量

%以上が特に好ましい。前記上限値以下の場合には緑色顔料 a の効果をより多く得られる傾向がある。

[0053] また、本発明の着色樹脂組成物及び顔料分散液は、(A) 顔料に加えて、染料を含んでいてもよい。特に、輝度の観点からは黄色染料を含むことが好ましい。

[0054] [1-2] (B) 分散剤

本発明の着色樹脂組成物及び顔料分散液は、(A) 顔料を安定に分散させる目的で (B) 分散剤を含有する。中でも高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。

高分子分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、脂肪酸変性ポリエステル系分散剤を挙げることができる。これら分散剤の具体例としては、商品名で、E F K A (登録商標、B A S F 社製)、D i s p e r B Y K (登録商標、ビックケミー社製)、ディスパロン (登録商標、楠本化成社製)、S O L S P E R S E (登録商標、ルーブリゾール社製)、K P (信越化学工業社製)、ポリフロー (共栄社化学社製) 等を挙げることができる。

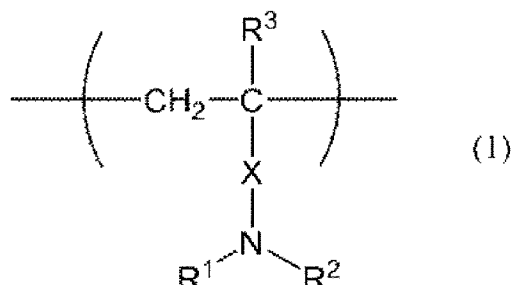
[0055] 高分子分散剤の中でも、分散性や保存安定性の観点から、窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体が好ましく、アクリル系ブロック共重合体がより好ましい。

窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体としては、側鎖に 4 級アンモニウム塩基及び／又はアミノ基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基及び／又はアミノ基を有さない B ブロックとからなる、A-B ブロック共重合体及び／又は B-A-B ブロック共重合体が好ましい。

[0056] 窒素原子を含む官能基としては、1~3 級アミノ基や、4 級アンモニウム塩基が挙げられ、分散性や保存安定性の観点から、1~3 級アミノ基を有することが好ましく、3 級アミノ基を有することがより好ましい。

前記ブロック共重合体における、3級アミノ基を有する繰り返し単位の構造は特に限定されないが、分散性や保存安定性の観点から、下記一般式（1）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0057] [化3]



[0058] 上記式（1）中、 R^1 及び R^2 は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基であり、 R^1 及び R^2 が互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はメチル基である。 X は2価の連結基である。

[0059] 上記式（1）における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、4以下であることがさらに好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0060] 上記式（1）における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。アリール基の具体例としては、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、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、これらの中でもフェニル基、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、又はジエチルフェニル基であることが好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、又はエチルフェニル基であることがより好ましい。

[0061] 上記式(1)における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、9以下であることがさらに好ましい。アラルキル基の具体例としては、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、フェニルブチレン基、フェニルイソプロピレン基などが挙げられ、これらの中でも、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又はフェニルブチレン基であることが好ましく、フェニルメチレン基、又はフェニルエチレン基であることがより好ましい。

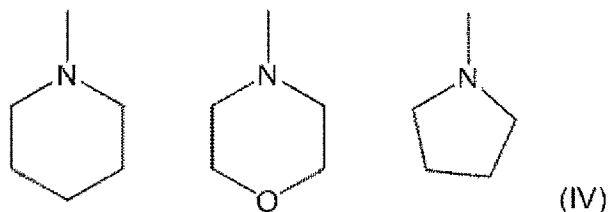
[0062] これらの中でも、分散性、保存安定性、電気信頼性、現像性の観点から、 R^1 及び R^2 が各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

[0063] 上記式(1)におけるアルキル基、アラルキル基又はアリール基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、ベンゾイル基、水酸基などが挙げられ、合成の容易さの観点からは無置換であることが好ましい。

[0064] また、上記式(1)において、 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成する環状構造としては、例えば5～7員環の含窒素複素環単環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。具体的には、例えば下記(IV)のものが挙げられる。

[0065]

[化4]



[0066] これらの環状構造は、更に置換基を有していてもよい。

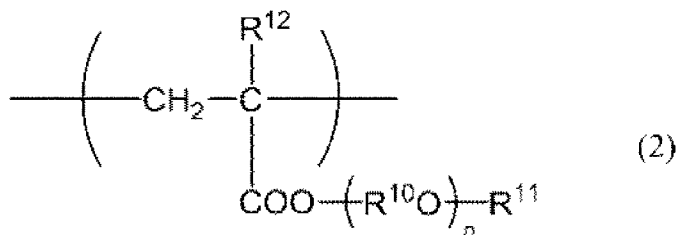
[0067] 上記式(1)において、2価の連結基Xとしては、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-\text{CONH}-\text{R}^{13}-$ 基、 $-\text{COOR}^{14}-$ 基〔但し、 R^{13} 及び R^{14} は単結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数2～10のエーテル基（アルキルオキシアルキル基）である〕等が挙げられ、好ましくは $-\text{COO}-\text{R}^{14}-$ 基である。

[0068] また、前記ブロック共重合体の全繰り返し単位に占める前記式(1)で表される繰り返し単位の含有割合は、1モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましく、15モル%以上であることがよりさらに好ましく、20モル%以上であることが特に好ましく、25モル%以上であることが最も好ましく、また、90モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることがさらに好ましく、40モル%以下であることが特に好ましい。前記範囲内の場合には分散安定性と高輝度の両立が可能となる傾向がある。

[0069] また前記ブロック共重合体は、分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるとの観点から、下記式(2)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0070]

[化5]



[0071] 上記式(2)中、 R^{10} はエチレン基又はプロピレン基であり、 R^{11} は置換基を有していてもよいアルキル基であり、 R^{12} は水素原子又はメチル基である。 n は1～20の整数である。

[0072] 上記式(2)の R^{11} における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、2以上であることが好ましく、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、4以下であることがさらに好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

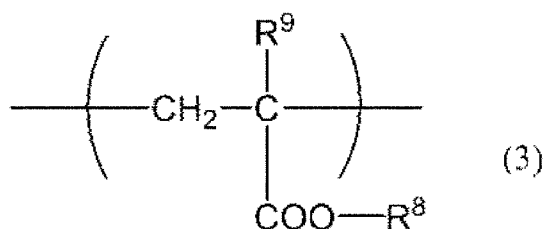
[0073] また、上記式(2)における n は溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散性の観点から、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、また、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。

[0074] また、前記ブロック共重合体の全繰り返し単位に占める前記式(2)で表される繰り返し単位の含有割合は、1モル%以上であることが好ましく、2モル%以上であることがより好ましく、4モル%以上であることがさらに好ましく、また、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。前記

範囲内の場合には溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散安定性の両立が可能となる傾向がある。

[0075] また、前記ブロック共重合体は、分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるという観点から、下記式（3）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0076] [化6]



[0077] 上記式（3）中、 R^8 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基である。 R^9 は水素原子又はメチル基である。

[0078] 上記式（3）の R^8 における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、2以上であることが好ましく、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0079] 上記式（3）の R^8 における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。アリール基の具体例としては、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、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、これらの中でもフェニル基、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、又はジエチルフェニル基であることが好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、又はエチルフェニル基であることがより好ましい。

[0080] 上記式(3)の R^8 における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。アラルキル基の具体例としては、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、フェニルブチレン基、フェニルイソプロピレン基などが挙げられ、これらの中でも、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又はフェニルブチレン基であることが好ましく、フェニルメチレン基、又はフェニルエチレン基であることがより好ましい。

[0081] これらの中でも、溶剤相溶性と分散安定性の観点から、 R^8 がアルキル基、又はアラルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、又はフェニルメチレン基であることがより好ましい。

R^8 における、アルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、アリール基又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、鎖状のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、 R^8 で示される鎖状のアルキル基には、直鎖状及び分岐鎖状のいずれも含まれる。

[0082] また、前記ブロック共重合体の全繰返し単位に占める前記式(3)で表される繰返し単位の含有割合は、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましく、また、80モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。前記範囲内の場合には分散安定性と高輝度の両立が可能となる傾向がある。

[0083] 前記ブロック共重合体は、前記一般式(1)で表される繰返し単位、前記一般式(2)で表される繰返し単位、前記一般式(3)で表される繰

返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸クロライドなどの（メタ）アクリル酸塩系単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。

[0084] 分散性をより高めるとの観点から、前記一般式（１）で表される繰り返し単位を有するAブロックと、前記一般式（１）で表される繰り返し単位を有さないBブロックとを有する、ブロック共重合体であることが好ましい。該ブロック共重合体は、A-Bブロック共重合体又はB-A-Bブロック共重合体であることが好ましい。また、Bブロックが前記一般式（２）で表される繰り返し単位及び前記一般式（３）で表される繰り返し単位を有することがより好ましい。

[0085] また、前記一般式（１）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位が、Aブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、前述の（メタ）アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位等が挙げられる。前記一般式（１）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～20モル%であるが、かかる繰り返し単位はAブロック中に含有されないことが最も好ましい。

[0086] 前記一般式（２）で表される繰り返し単位及び前記一般式（３）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位がBブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸クロライドなどの（メタ）アクリル酸塩系単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタク

リロイルモルホリン等の単量体に由来する繰返し単位が挙げられる。前記一般式(2)で表される繰返し単位及び前記一般式(3)で表される繰返し単位以外の繰返し単位の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～20モル%であるが、かかる繰返し単位はBブロック中に含有されないことが最も好ましい。

[0087] また、前記ブロック共重合体の酸価は、分散性の点から、低い方が好ましく、特に0mg KOH/gであることが好ましい。ここで酸価とは、分散剤固形分1gを中和するのに必要なKOHのmg数を表す。

[0088] さらに、前記ブロック共重合体のアミン価は、分散性と現像性の観点から、30mg KOH/g以上であることが好ましく、50mg KOH/g以上であることがより好ましく、70mg KOH/g以上であることがさらに好ましく、90mg KOH/g以上であることがよりさらに好ましく、100mg KOH/g以上であることが特に好ましく、110mg KOH/g以上であることが最も好ましく、また、150mg KOH/g以下であることが好ましく、130mg KOH/g以下であることがより好ましい。ここでアミン価とは、有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの質量で表される値である。

[0089] また、前記ブロック共重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」ということがある。)で1000～30000の範囲が好ましい。前記範囲内である場合には、分散安定性が良好となり、また、スリットノズル方式による塗布時に乾燥異物がより発生しにくくなる傾向がある。

[0090] 前記ブロック共重合体は、公知の方法により製造することができるが、例えば、上記各繰返し単位を導入する単量体を、リビング重合することにより製造することができる。リビング重合法としては、日本国特開平9-62002号公報、日本国特開2002-31713号公報や、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984); B. C. Anderson, G. D. Andrews et al

, *Macromolecules*, 14, 1601 (1981); K. Hatada, K. Ute, et al, *Polym. J.*, 17, 977 (1985); K. Hatada, K. Ute, et al, *Polym. J.*, 18, 1037 (1986); 右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36, 366 (1987); 東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46, 189 (1989); M. Kuroki, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4737 (1987); 相田卓三、井上祥平、有機合成化学、43, 300 (1985); D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, *Macromolecules*, 20, 1473 (1987) 等に記載されている公知の方法を採用することができる。

[0091] 本発明の着色樹脂組成物及び顔料分散液において、(B)分散剤の含有割合は特に限定されるものではないが、(A)顔料100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上、よりさらに好ましくは20質量部以上、特に好ましくは30質量部以上であり、また、好ましくは70質量部以下、より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。前記範囲内とすることで、分散安定性に優れ、高輝度な着色性樹脂組成物を得ることができる傾向がある。

[0092] [1-3] 分散助剤

本発明に係る着色樹脂組成物及び顔料分散液には、顔料の分散性の向上、分散安定性の向上のために分散助剤として顔料誘導体等を含んでいてもよい。顔料誘導体としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、アントラキノン系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系顔料等の誘導体が挙げられる。顔料誘導体の置換基としてはスルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基等が顔料骨格に直接またはアルキル基、アリー

ル基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好ましくはスルホンアミド基及びその4級塩、スルホン酸基が挙げられ、より好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していてもよいし、置換数の異なる化合物の混合物でもよい。顔料誘導体の具体例としてはアゾ顔料のスルホン酸誘導体、フタロシアニン顔料のスルホン酸誘導体、キノフタロン顔料のスルホン酸誘導体、イソインドリン顔料のスルホン酸誘導体、アントラキノン顔料のスルホン酸誘導体、キナクリドン顔料のスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロール顔料のスルホン酸誘導体、ジオキサジン顔料のスルホン酸誘導体等が挙げられる。

[0093] 中でも好ましくは、緑色顔料の色相との干渉が少ない顔料の誘導体が好ましく、より好ましくはピグメントイエロー138のスルホン酸誘導体、ピグメントイエロー139のスルホン酸誘導体、ピグメントブルー15のスルホン酸誘導体である。

顔料誘導体の使用量は、(A)顔料100質量部に対して通常0.1質量部以上、また、通常30質量部以下、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。

[0094] [1-4] 分散樹脂

本発明に係る顔料分散液には、後述するバインダー樹脂から選ばれた樹脂の一部または全部を含有していてもよい。具体的には、後述する顔料分散液の調製における分散処理工程において、前述の分散剤とともにバインダー樹脂の一部または全部を含有させることにより、該バインダー樹脂は、分散剤との相乗効果で分散安定性に寄与し、結果として分散剤の添加量を減らせる可能性があるため好ましい。このように、分散処理工程に使用される樹脂を、分散樹脂と称することがある。

[0095] [1-5] (C) 溶剤

(C) 溶剤は、本発明の着色樹脂組成物や顔料分散液において、顔料、分散剤、その他の成分を溶解又は分散させ、粘度を調節する機能を有する。

かかる(C)溶剤としては、各成分を溶解または分散させることができる

ものであればよい。

[0096] 本発明の第1の態様に係る着色樹脂組成物や第2の態様に係る顔料分散液において、(C) 溶剤は、1013.25 hPaにおける沸点が150℃以上の高沸点溶剤（以下、単に「高沸点溶剤」と略記する。）を含有する。このように高沸点溶剤を含むことにより、再溶解性が向上し、特定の塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン緑色顔料を用いた場合に特異的に生じる、着色樹脂組成物の再溶解性に起因する硬化膜表面への異物発生を抑制できるものと考えられる。

[0097] 前記高沸点溶剤の1013.25 hPaにおける沸点（以下、特に断りがない限りは単に「沸点」と略記する。）は、通常150℃以上、好ましくは170℃以上、より好ましくは190℃以上、さらに好ましくは210℃以上、また、好ましくは340℃以下、より好ましくは300℃以下、さらに好ましくは280℃以下である。前記下限値以上とすることで再溶解性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでカラーフィルタ製造工程中のVCD（減圧乾燥）の効率が向上する傾向がある。

[0098] また、前記高沸点溶剤の20℃における蒸気圧は特に限定されないが、好ましくは1 Pa以上、より好ましくは10 Pa以上、さらに好ましくは100 Pa以上、また、好ましくは2000 Pa以下、より好ましくは1000 Pa以下、さらに好ましくは500 Pa以下、特に好ましくは400 Pa以下である。前記下限値以上とすることでカラーフィルタ製造工程中のVCD（減圧乾燥）の効率が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで再溶解性が向上する傾向がある。

[0099] 前記高沸点溶剤の具体例としては、エチレングリコールジアセテート（沸点：191℃）、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（沸点：171℃）、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（沸点：170℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点：188℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点：202℃）などのグリコールエーテル類、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート（沸点

: 192℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(沸点: 217℃)、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート(沸点: 247℃)、3-エトキシプロピオン酸エチル(沸点: 170℃)、3-メトキシブチルアセテート(沸点: 171℃)などのグリコールエーテルアセテート類、1,3-ブチレングリコールジアセテート(沸点: 232℃)などのグルコールジアセテート類が挙げられ、着色樹脂組成物の溶解性の観点から、アセテート類やグリコールエーテル類が好ましく、グリコールアルキルエーテルアセテート類がより好ましい。

[0100] また、本発明の第1の態様に係る着色樹脂組成物や第2の態様に係る顔料分散液において、(C)溶剤は、1013.25hPaにおける沸点が150℃未満の低沸点溶剤(以下、単に「低沸点溶剤」と略記する。)を含有することが好ましい。このように低沸点溶剤を含むことにより、カラーフィルタ製造工程中のVCD(減圧乾燥)の効率が向上する傾向がある。

[0101] 前記低沸点溶剤の1013.25hPaにおける沸点(以下、特に断りがない限りは単に「沸点」と略記する。)は、通常150℃未満、好ましくは140℃以下、より好ましくは130℃以下、さらに好ましくは120℃以下、また、好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。前記上限値以下とすることでカラーフィルタ製造工程中のVCD(減圧乾燥)の効率が向上する傾向があり、また、前記下限値以上とすることで再溶解性が向上する傾向がある。

[0102] 低沸点溶媒の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、2-ペプタノン、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*i*-ペンチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、ピルビン酸エチル、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルピルベート、*n*-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、アミルアセテート、イソアミルアセ

テート、ブチルプロピオネート、エチルブチレート、プロピルブチレート、メチルー３－メトキシイソブチレート、メチルグリコレート、メチルラクテート、メチルー２－ヒドロキシイソブチレート、２－メトキシエチルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジブチルエーテル、シクロペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、５－メチルー２－ヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、１－メトキシ－２－プロパノール等を挙げることができる。

[0103] 本発明の第１の態様に係る着色樹脂組成物における（Ｃ）溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは７０質量％以上、特に好ましくは７５質量％以上、最も好ましくは８０質量％以上、また、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、さらに好ましくは８５質量％以下である。前記下限値以上とすることで着色組成物の保存安定性を向上できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで塗布時の膜厚を一定以下にできる傾向がある。

[0104] また、本発明の第１の態様に係る着色樹脂組成物において、（Ｃ）溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、さらに好ましくは２質量％以上、よりさらに好ましくは５質量％以上、ことさらに好ましくは８質量％以上、特に好ましくは１５質量％以上、最も好ましくは３０質量％以上、また、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは６０質量％以下、さらに好ましくは４０質量％以下、よりさらに好ましくは３０質量％以下、特に好ましくは２０質量％以下である。前記下限値以上とすることで乾燥膜の溶媒への溶解性を高くできる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで塗布後の塗膜の乾燥時間を短縮できる傾向がある。

[0105] さらに、本発明の第１の態様に係る着色樹脂組成物において、（Ｃ）溶剤に対する前記低沸点溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、さらに好ましくは６０質量％

以上、特に好ましくは80質量%以上、また、好ましくは99.5質量%以下、より好ましくは99質量%以下、さらに好ましくは98質量%以下、特に好ましくは95質量%以下である。前記下限値以上とすることで布後の塗膜の乾燥時間を短縮できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで乾燥膜の溶媒への溶解性を高くできる傾向がある。

[0106] そして、本発明の第2の態様に係る顔料分散液における(C)溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上、また、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。前記下限値以上とすることで顔料分散液の保存安定性を向上できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで着色組成物への持ち込み分の溶剤割合を減少できる傾向がある。

[0107] また、本発明の第2の態様に係る顔料分散液において、(C)溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上、よりさらに好ましくは10質量%以上、ことさらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは40質量%以上、最も好ましくは60質量%以上、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。前記下限値以上とすることで乾燥膜の溶媒への溶解性を高くできる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで塗布後の塗膜の乾燥時間を短縮できる傾向がある。

[0108] さらに、本発明の第2の態様に係る顔料分散液において、(C)溶剤に対する前記低沸点溶剤の含有割合は特に限定されないが、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下、特に好ましくは90質量%以下である。前記下限値以上とすることで塗布後の塗膜の乾燥時間を短縮できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで乾燥膜

の溶媒への溶解性を高くできる傾向がある。

[0109] 一方で、本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物において、溶剤は特に限定されずに用いることができ、例えば、以下に例示するものを用いることができる。

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

[0110] エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル

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

[0111] エチ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、1, 6-ヘキサノールジアセテートなどのグリコールジアセテート類；

シクロヘキサノールアセテートなどのアルキルアセテート類；

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

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

エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、メトキシメチルペンタノール、グリセリン、ベンジルアルコールのような1価又は多価アルコール類；

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

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

[0112] ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；

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

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

ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類等。

[0113] 上記に該当する市販の溶剤としては、ミネラルスピリット、バルソル# 2、アプコ# 18 ソルベント、アプコシンナー、ソーカルソルベント No. 1 及び No. 2、ソルベッソ# 150、シェル TS 28 ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）などが挙げられる。これらの溶媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0114] フォトリソグラフィ法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、溶剤としては沸点が 100～200℃（圧力 1013.25 [hPa] 条件下。以下、沸点に関しては全て同様。）の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは 120～170℃の沸点をもつものである。

上記溶剤中、塗布性、表面張力などのバランスがよく、組成物中の構成成分の溶解度が比較的高い点からは、グリコールアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

[0115] また、グリコールアルキルエーテルアセテート類は、単独で使用してもよ

いが、他の溶剤を併用してもよい。併用する溶剤として、特に好ましいのはグリコールモノアルキルエーテル類である。中でも、特に組成物中の構成成分の溶解性からプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。なお、グリコールモノアルキルエーテル類は極性が高く、添加量が多すぎると顔料が凝集しやすく、後に得られる着色樹脂組成物の粘度が上がっていくなどの保存安定性が低下する傾向があるので、溶剤中のグリコールモノアルキルエーテル類の割合は5質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0116] また、150℃以上の沸点をもつ溶剤を併用することも好ましい。このような高沸点の溶剤を併用することにより、着色樹脂組成物は乾きにくくなるが、急激に乾燥することによる顔料分散液の相互関係の破壊を起こし難くする効果がある。高沸点溶剤の含有量は、溶剤に対して3質量%～50質量%が好ましく、5質量%～40質量%がより好ましく、5質量%～30質量%が特に好ましい。高沸点溶剤の量が少なすぎると、例えばスリットノズル先端で色材成分などが析出・固化して異物欠陥を惹き起こす可能性があり、また多すぎると組成物の乾燥温度が遅くなり、後述するカラーフィルタ製造工程における、減圧乾燥プロセスのタクト不良や、プリベークのピン跡といった問題を惹き起こすことが懸念される。

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

[0117] インクジェット法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、溶剤としては、沸点が、通常130℃以上300℃以下、好ましくは150℃以上280℃以下のものが適当である。沸点が低すぎると、得られる塗膜の均一性が不良になる傾向がある。逆に沸点が高すぎると、後述するように、硬化性樹脂組成物の乾燥抑制の効果は高いが、熱焼成後においても塗膜中に残留溶剤が多く存在し、品質上の不具合を生じたり、真空乾燥などでの乾燥時間が長くなり、タクトタイムを増大させるなどの不具合を生じたりする場合がある

。

また、溶剤の蒸気圧は、得られる塗膜の均一性の観点から、通常 10 mm Hg 以下、好ましくは 5 mm Hg 以下、より好ましくは 1 mm Hg 以下のものが使用できる。

[0118] なお、インクジェット法によるカラーフィルタ製造において、ノズルから発せられるインクは数～数十 pL と非常に微細であるため、ノズル口周辺あるいは画素バンク内に着弾する前に、溶剤が蒸発してインクが濃縮・乾固する傾向がある。これを回避するためには溶剤の沸点は高い方が好ましく、具体的には、沸点 180℃ 以上の溶剤を含むことが好ましい。より好ましくは、沸点が 200℃ 以上、特に好ましくは沸点が 220℃ 以上である溶剤を含有する。また、沸点 180℃ 以上である高沸点溶剤は、顔料分散液および／または後述する着色樹脂組成物に含まれる全溶剤中、50 質量% 以上であることが好ましく、70 質量% 以上がより好ましく、90 質量% 以上が最も好ましい。高沸点溶剤が 50 質量% 未満である場合には、液滴からの溶剤の蒸発防止効果が十分に発揮されない場合もある。

[0119] 好ましい高沸点溶剤として、例えば前述の各種溶剤の中ではジエチレングリコールモノ-*n*-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、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサノールジアセテート、トリアセチンなどが挙げられる。

さらに、顔料分散液や後述する着色樹脂組成物の粘度調整や固形分の溶解度調整のためには、沸点が 180℃ より低い溶剤を一部含有することも効果的である。このような溶剤としては、低粘度で溶解性が高く、低表面張力であるような溶剤が好ましく、エーテル類、エステル類やケトン類などが好ましい。中でも特に、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、シクロヘキサノールアセテートなどが好ましい。

[0120] 一方、溶剤がアルコール類を含有すると、インクジェット法における吐出安定性が劣化する場合がある。よって、アルコール類は全溶剤中 20 質量%

以下とすることが好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0121] また、本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物全体に占める溶剤の含有量は、特に制限はないが、その上限は通常99質量%以下、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。前記上限値を超える場合は、顔料、分散剤などが少なくなり過ぎて塗布膜を形成するには不適當となる場合がある。一方、溶剤含有量の下限は、塗布に適した粘性などを考慮して、通常70質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。

[0122] [1-6] (D) バインダー樹脂

本発明の着色樹脂組成物は、(D) バインダー樹脂を含有する。(D) バインダー樹脂を含有することで、光重合による膜硬化性と現像液による溶解性を両立することができる。

(D) バインダー樹脂としては、どのような手段により硬化する着色樹脂組成物とするかにより、好ましい樹脂は異なる傾向がある。光重合性樹脂組成物の場合、バインダー樹脂としては、例えば日本国特開平7-207211号公報、日本国特開平8-259876号公報、日本国特開平10-300922号公報、日本国特開平11-140144号公報、日本国特開平11-174224号公報、日本国特開2000-56118号公報、日本国特開2003-233179号公報などの各公報等に記載される公知の高分子化合物を使用することができる。好ましくは、

[1-6-1] : エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる、アルカリ可溶性樹脂

[1-6-2] 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂

[1-6-3] 前記カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂

[1-6-4] (メタ) アクリル系樹脂

[1-6-5] カルボキシル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。以下、これら各樹脂について説明する。

[0123] [1-6-1] エポキシ基含有(メタ) アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られるアルカリ可溶性樹脂

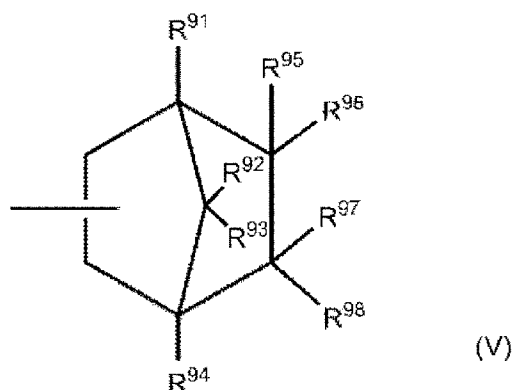
特に好ましい樹脂の一つとして、「エポキシ基含有(メタ) アクリレート 5～90 モル%と、他のラジカル重合性単量体 10～95 モル%との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の 10～100 モル%に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の 10～100 モル%に多塩基酸無水物を付加させて得られるアルカリ可溶性樹脂」が挙げられる。

[0124] そのエポキシ基含有(メタ) アクリレートとしては、例えば、グリシジル(メタ) アクリレート、3, 4-エポキシブチル(メタ) アクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートグリシジルエーテル等が例示できる。中でもグリシジル(メタ) アクリレートが好ましい。これらのエポキシ基含有(メタ) アクリレートは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0125] 上記エポキシ基含有(メタ) アクリレートと共重合させる他のラジカル重合性単量体としては、下記一般式(V) で表される構造を有するモノ(メタ) アクリレートが好ましい。

[0126]

[化7]



[0127] 式(V)中、 $R^{91} \sim R^{98}$ は各々独立して、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基を示す。尚、 R^{96} と R^{98} 、又は R^{95} と R^{97} とが、互いに連結して環を形成していてもよい。

式(V)において、 R^{96} と R^{98} 、又は R^{95} と R^{97} とが連結して形成される環は、脂肪族環であるのが好ましく、飽和又は不飽和の何れでもよく、又、炭素数が5～6であるのが好ましい。

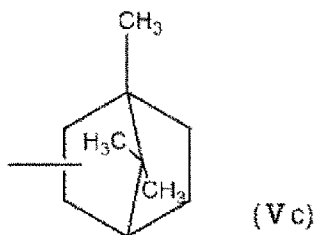
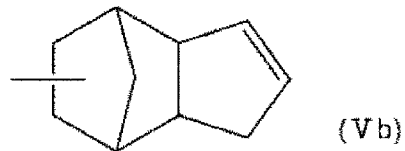
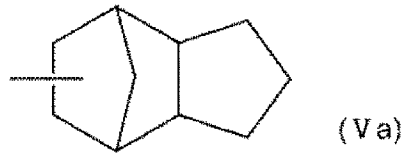
[0128] 中でも、一般式(V)で表される構造としては、下記式(Va)、(Vb)、又は(Vc)で表される構造が好ましい。

バインダー樹脂にこれらの構造を導入することによって、本発明の着色樹脂組成物をカラーフィルタや液晶表示素子に使用する場合に、該着色樹脂組成物の耐熱性を向上させたり、該着色樹脂組成物を用いて形成された画素の強度を増すことが可能である。

[0129] 尚、一般式(V)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

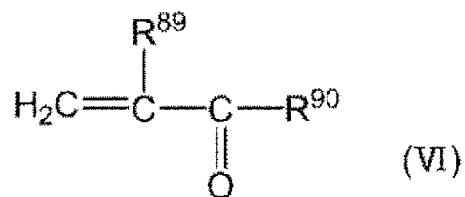
[0130]

[化8]



[0131] 前記一般式（V）で表される構造を有するモノ（メタ）アクリレートとしては、当該構造を有する限り公知の各種のものが使用できるが、特に下記一般式（V I）で表されるものが好ましい。

[0132] [化9]



[0133] 式（V I）中、 R^{89} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{90} は前記一般式（V）の構造を示す。

前記エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体において、前記一般式（V I）で表される構造を有するモノ（メタ）アクリレートに由来する繰返し単位は、「他のラジカル重合性単量体」に由来する繰返し単位中、5～90モル％含有するものが好ましく、10～70モル％含有するものが更に好ましく、15～50モル％含有するものが特に好ましい。

[0134] 尚、前記一般式 (V I) で表される構造を有するモノ (メタ) アクリレート以外の、「他のラジカル重合性単量体」としては、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、スチレン、スチレンの α -、 o -、 m -、又は p -アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体等のビニル芳香族類；ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸- n -プロピル、(メタ) アクリル酸- i s o -プロピル、(メタ) アクリル酸- n -ブチル、(メタ) アクリル酸- s e c -ブチル、(メタ) アクリル酸- t e r t-ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ネオペンチル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-2-メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボロニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸プロパギル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ナフチル、(メタ) アクリル酸アントラセニル、(メタ) アクリル酸アントラニノニル、(メタ) アクリル酸ピペロニル、(メタ) アクリル酸サリチル、(メタ) アクリル酸フリル、(メタ) アクリル酸フルフリル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ) アクリル酸ピラニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェネチル、(メタ) アクリル酸クレジル、(メタ) アクリル酸-1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロ- n -プロピル、(メタ) アクリル酸パーフルオロ- i s o -プロピル、(メタ) アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ) アクリル酸クミル、(メタ) アクリル酸-3-(N , N -ジメチルアミノ) プロピル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等の(メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリル酸アミド、(メタ) アクリ

ル酸N, N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジ*i*s*o*-プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミド等の(メタ)アクリル酸アミド；(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等のビニル化合物類；シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド等のモノマレイミド類；N-(メタ)アクリロイルフタルイミド等が挙げられる。

[0135] これら「他のラジカル重合性単量体」の中で、着色樹脂組成物に優れた耐熱性及び強度を付与させるためには、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、及びモノマレイミドから選択された少なくとも一種を使用することが有効である。特に「他のラジカル重合性単量体」に由来する繰返し単位中、これらスチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、及びモノマレイミドから選択された少なくとも一種に由来する繰返し単位の含有割合が、1～70モル%であるものが好ましく、3～50モル%であるものが更に好ましい。

[0136] 尚、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、前記他のラジカル重合性単量体との共重合反応には、公知の溶液重合法が適用される。使用する溶剤はラジカル重合に不活性なものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機溶剤を使用することができる。

その溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジプロピレングリコールモノアルキ

ルエーテルアセテート類等の酢酸エステル類；エチレングリコールジアルキルエーテル類；メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールジアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類；1，4－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、オクタン、デカン等の炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0137] これらの溶剤の使用量は、得られる共重合体100質量部に対し、通常30～1000質量部、好ましくは50～800質量部である。溶剤の使用量がこの範囲外では共重合体の分子量の制御が困難となる。

又、共重合反応に使用されるラジカル重合開始剤は、ラジカル重合を開始できるものであれば特に限定されるものではなく、通常用いられている有機過酸化物触媒やアゾ化合物触媒を使用することができる。その有機過酸化物触媒としては、公知のケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアリルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネートに分類されるものが挙げられる。

[0138] その具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド、ジ－t－ブチルパーオキサイド、t－ブチルパーオキシベンゾエート、t－ヘキシルパーオキシベンゾエート、t－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、t－ヘキシルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート、1，1－ビス（t－ブチルパーオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン、2，5－ジメチル－2，5－ビス（

t-ブチルパーオキシ)ヘキシル-3, 3-イソプロピルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジクミルヒドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0139] 又、アゾ化合物触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスカルボンアミド等が挙げられる。

これらの中から、重合温度に応じて、適当な半減期のラジカル重合開始剤が1種又は2種以上使用される。ラジカル重合開始剤の使用量は、共重合反応に使用される単量体の合計100質量部に対して、0.5~20質量部、好ましくは1~10質量部である。

[0140] 共重合反応は、共重合反応に使用される単量体及びラジカル重合開始剤を溶剤に溶解し、攪拌しながら昇温して行ってもよいし、ラジカル重合開始剤を添加した単量体を、昇温、攪拌した溶剤中に滴下して行ってもよい。又、溶剤中にラジカル重合開始剤を添加し昇温した中に単量体を滴下してもよい。反応条件は目標とする分子量に応じて自由に変えることができる。

[0141] 本発明において、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと前記他のラジカル重合性単量体との共重合体としては、エポキシ基含有(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位5~90モル%と、他のラジカル重合性単量体に由来する繰返し単位10~95モル%と、からなるものが好ましく、前者20~80モル%と、後者80~20モル%とからなるものが更に好ましく、前者30~70モル%と、後者70~30モル%とからなるものが特に好ましい。

[0142] エポキシ基含有(メタ)アクリレートが少なすぎると、後述する重合性成

分及びアルカリ可溶性成分の付加量が不十分となる場合があり、一方、エポキシ基含有（メタ）アクリレートが多すぎて、他のラジカル重合性単量体が少なすぎると、耐熱性や強度が不十分となる可能性がある。

続いて、エポキシ樹脂含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体のエポキシ基部分に、不飽和一塩基酸（重合性成分）と、多塩基酸無水物（アルカリ可溶性成分）とを反応させる。

[0143] エポキシ基に付加させる「不飽和一塩基酸」としては、公知のものを使用することができ、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。

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

[0144] このような成分を付加させることにより、本発明で用いるバインダー樹脂に重合性を付与することができる。

これらの不飽和一塩基酸は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基の10～100モル%に付加させるが、好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%に付加させる。不飽和一塩基酸の付加割合が少なすぎると、着色樹脂組成物の経時安定性等に関して、残存エポキシ基による悪影響が懸念される。尚、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

[0145] 更に、共重合体のエポキシ基に不飽和一塩基酸を付加させたときに生じる水酸基に付加させる「多塩基酸無水物」としては、公知のものが使用できる。

例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾ

フェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の三塩基以上の酸の無水物が挙げられる。中でも、テトラヒドロ無水フタル酸、及び／又は無水コハク酸が好ましい。これらの多塩基酸無水物は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0146] このような成分を付加させることにより、本発明で用いるバインダー樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。

これらの多塩基酸無水物は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基に、不飽和一塩基酸を付加させることにより生じる水酸基の１０～１００モル％に付加させるが、好ましくは２０～９０モル％、より好ましくは３０～８０モル％に付加させる。この付加割合が多すぎると、現像時の残膜率が低下する場合があり、少なすぎると溶解性が不十分となる可能性がある。尚、当該水酸基に多塩基酸無水物を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

[0147] 更に、光感度を向上させるために、前述の多塩基酸無水物を付加させた後、生成したカルボキシル基の一部にグリシジル（メタ）アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。

また、現像性を向上させるために、生成したカルボキシル基の一部に、重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。

[0148] 又、この両方を付加させてもよい。

重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物の具体例としては、フェニル基やアルキル基を有するグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。市販品として、例えば、ナガセ化成工業社製の商品名「デナコール（登録商標、以下同様）EX-111」、「デナコールEX-121」、「デナコールEX-141」、「デナコールEX-145」、「デナコールEX-146」、「デナコールEX-171」、「デナコールEX-192」等がある。

[0149] 尚、このような樹脂の構造に関しては、例えば日本国特開平８－２９７３６６号公報や日本国特開２００１－８９５３３号公報に記載されており、既

に公知である。

上述のバインダー樹脂の、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、3000～100000が好ましく、5000～50000が特に好ましい。分子量が3000未満であると、耐熱性や膜強度に劣る可能性があり、100000を超えると現像液に対する溶解性が不足する傾向がある。又、分子量分布の目安として、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の比は、2.0～5.0が好ましい。

[0150] [1-6-2] 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂

主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有していれば特に限定されず、通常、カルボキシル基を含有する重合性単量体を重合して得られる。

[0151] カルボキシル基含有重合性単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルアジピン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルアジピン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルアジピン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシブチルフタル酸等のビニル系単量体；アクリル酸に ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである単量体；ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートにコハク酸、マレイン酸、フタル酸、或いはそれらの無水物等の酸或いは無水物を付加させた単量体等が挙げられる。これら

は複数種使用してもよい。

[0152] 中でも好ましいのは、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸であり、更に好ましいのは、(メタ)アクリル酸である。

又、主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂は、上記のカルボキシル基含有重合性単量体に、カルボキシル基を有さない他の重合性単量体を共重合させてもよい。

[0153] 他の重合性単量体としては、特に限定されないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、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、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン及びその誘導体等のビニル芳香族類；N-ビニルピロリドン等のビニル化合物類；N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー、ポリ2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートマクロモノマー、ポリエチレングリコールマクロモノマー、ポリプロピレングリコールマクロモノマー、ポリカプロラクトンマクロモノマー等のマクロモノマー類等が挙げられる。これらは複数種併用してもよい。

[0154] 特に好ましいのは、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(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、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（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、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミドである。

[0155] 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂は、さらに水酸基を有していてもよい。水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらを上述の各種単量体と共重合させることにより、カルボキシル基および水酸基を有する樹脂を得ることができる。

[0156] 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂として、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸と、メチル（メタ）アクリレート、ベンジル（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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルマレイミド等の水酸基を含まない重合性単量体と、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有単量体との共重合体；（メタ）アクリル酸と、メチル（メタ）アクリレート、ベンジル（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、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体；（メタ）アクリル酸とスチレンとの共重合体；（メタ）アクリル酸とスチレンと α -メチルスチレンとの共重合体；（メタ）アクリル酸とシクロヘキシルマレイミドとの共重合体等が挙げられる。

[0157] 顔料分散性に優れる点からは、特にベンジル（メタ）アクリレートを含む共重合体樹脂が好ましい。

本発明における主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂

脂の酸価は、通常30～500KOHmg/g、好ましくは40～350KOHmg/g、さらに好ましくは50～300KOHmg/gである。

[0158] また、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～80000、好ましくは3000～50000、さらに好ましくは4000～30000である。重量平均分子量が小さすぎると、着色樹脂組成物の安定性に劣る傾向があり、大きすぎると、後述するカラーフィルタや液晶表示装置に使用する場合に、現像液に対する溶解性が悪化する傾向がある。

[0159] [1-6-3] [1-6-2] に記載した樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂

前記、主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂の、カルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂も特に好ましい。

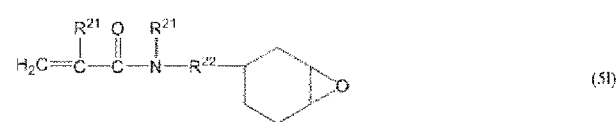
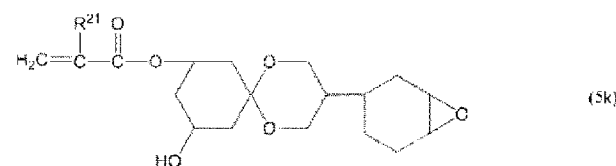
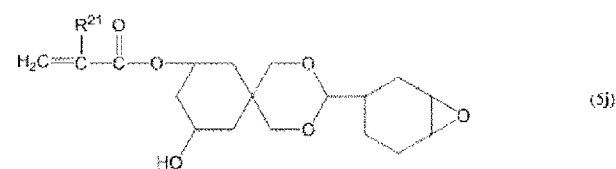
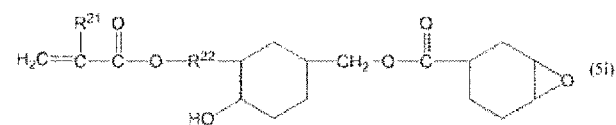
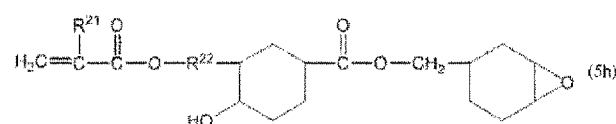
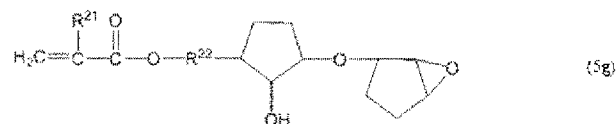
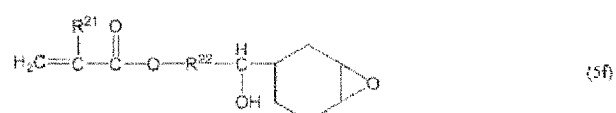
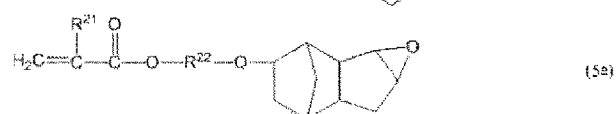
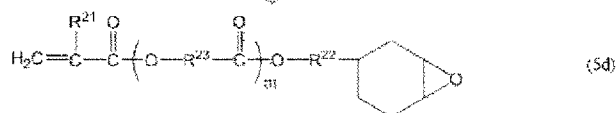
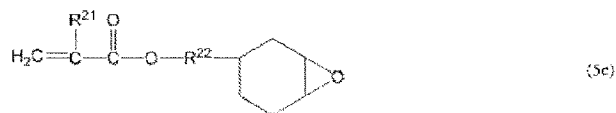
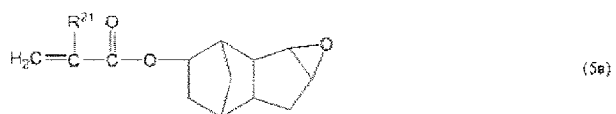
[0160] エポキシ基含有不飽和化合物としては、分子内にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではない。

例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジル- α -エチルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジルエーテル、N-（3，5-ジメチル-4-グリシジル）ベンジルアクリルアミド、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等の非環式エポキシ基含有不飽和化合物も挙げることができるが、耐熱性や、後述する顔料の分散性の観点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

[0161] ここで、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、その脂環式エポキシ基として、例えば、2，3-エポキシシクロペンチル基、3，4-エポキシシクロヘキシル基、7，8-エポキシ〔トリシクロ〔5.2.1.0〕デシー-2-イル〕基等が挙げられる。又、エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基に由来するものであるのが好ましく、好適な脂環式エポキシ基含有不飽和化合物としては、下記一般式（5a）～（5m）表される

化合物が挙げられる。

[0162] [化10]



[0163] 式(5a)～(5m)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を、 R^{22} はアルキレン基を、 R^{23} は2価の炭化水素基をそれぞれ示し、 m は1～10の整数である。なお、式中に2つある R^{21} 、 R^{22} は、同じであっても異なってもよい。

一般式(5a)～(5m)における、 R^{22} のアルキレン基は、炭素数1～10であるものが好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示できるが、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基である。又、 R^{23} の炭化水素基としては、炭素数が1～10であるものが好ましく、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。

[0164] これらの脂環式エポキシ基含有不飽和化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、一般式(5c)で表される化合物が好ましく、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

前記[1-6-2]記載の樹脂のカルボキシル基部分に、前記エポキシ基含有不飽和化合物を付加させるには、公知の手法を用いることができる。例えば、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン；ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩；ピリジン、トリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、有機溶剤中、反応温度50～150℃で数時間～数十時間反応させることにより、樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物を導入することができる。

[0165] エポキシ基含有不飽和化合物を導入したカルボキシル基含有樹脂の酸価は、通常10～200KOHmg/g、好ましくは20～150KOHmg/g、より好ましくは30～150KOHmg/gである。

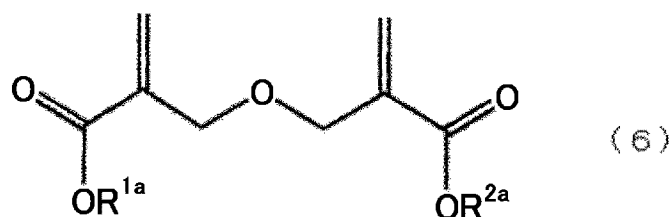
又、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～100000、好ましくは4000～50000、更に好ましくは50

00～30000である。

[0166] [1-6-4] (メタ) アクリル系樹脂

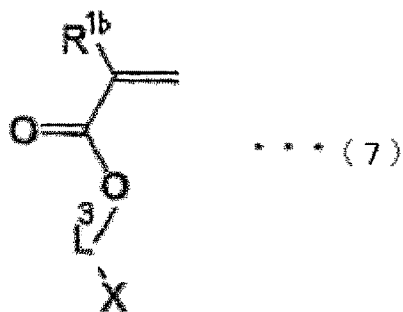
(メタ) アクリル系樹脂としては、(メタ) アクリル酸及び／又は(メタ) アクリル酸エステルを単量体成分とし、これらを重合してなるポリマーをいう。好ましい(メタ) アクリル系樹脂としては、例えば、(メタ) アクリル酸及びベンジル(メタ) アクリレートを含む単量体成分を重合してなるポリマー、及び下記一般式(6)及び／又は(7)で表される化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー、を挙げることができる。

[0167] [化11]



[0168] 式(6)中、 R^{1a} および R^{2a} は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

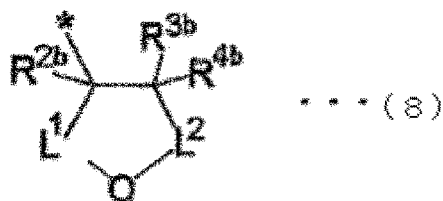
[0169] [化12]



[0170] 式(7)中、 R^{1b} は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 L^3 は2価の連結基又は直接結合を表し、 X は下記式(8)で表される基又は置換されていてもよいアダマンチル基を示す。 L^3 は下記式(8)における R^{3b} 又は R^{4b} と結合して環を形成していてもよい。

[0171]

[化13]



[0172] 式(8)中、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、又は有機基を表し、 L^1 、 L^2 は2価の連結基を表し、*は結合手を表し、 L^1 、 L^2 および上記式(7)における L^3 の2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0173] [1-6-4a] (メタ)アクリル酸及びベンジル(メタ)アクリレートを含む単量体成分を重合してなるポリマー

(メタ)アクリル酸及びベンジル(メタ)アクリレートを含む単量体成分を重合してなるポリマーは、顔料との親和性が高いという点で、好ましく用いられる。

[0174] 単量体成分中における前記(メタ)アクリル酸及びベンジル(メタ)アクリレートの割合は、特に制限されないが、全単量体成分中(メタ)アクリル酸は、通常10～90質量%、好ましくは15～80質量%、さらに好ましくは20～70質量%である。また、ベンジル(メタ)アクリレートは、全単量体成分中、通常5～90質量%、好ましくは15～80質量%、さらに好ましくは20～70質量%である。(メタ)アクリル酸の量が多すぎると、現像の際、塗膜表面が荒れやすくなり、少なすぎると、現像不可能になる場合がある。また、ベンジル(メタ)アクリレートの量は、多すぎても少なすぎても、分散が困難になる傾向がある。

[0175] [1-6-4b] 一般式(6)及び／又は(7)で表される化合物を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー

まず、一般式(6)の化合物について説明する。

一般式(6)で表されるエーテルダイマーにおいて、 R^{1a} および R^{2a} で表される置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基としては、特

に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。なお、 R^{1a} および R^{2a} は、同種の置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

- [0176] 前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-プロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソプロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*t*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*t*-アミル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ステアリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ラウリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(2-エチルヘキシル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-メトキシエチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-エトキシエチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-

プロペノエート、ジフェニル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (t-ブチルシクロヘキシル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (ジシクロペンタジエニル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (トリシクロデカニル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (イソボルニル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジアダマンチル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (2-メチル-2-アダマンチル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート等が挙げられる。

[0177] これらの中でも特に、ジメチル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1種のみ単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

[0178] 前記アクリル系樹脂を得る際の、単量体成分中における前記エーテルダイマーの割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、通常2~60質量%、好ましくは5~55質量%、さらに好ましくは5~50質量%である。エーテルダイマーの量が多すぎると、重合の際、低分子量のものを得ることが困難になったり、あるいはゲル化し易くなったりする場合があります、一方、少なすぎると、透明性や耐熱性などの塗膜性能が不十分となる場合がある。

[0179] 続いて、一般式 (7) の化合物について説明する。

一般式 (7) 中、 R^{1b} は、好ましくは水素原子、炭素数1~5のアルキル基を表し、さらに好ましくは水素原子、メチル基である。

また、一般式 (8) 中、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} の有機基としては、それぞれ独

立して、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、カルボキシ基、又はアシルオキシ基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～18 のシクロアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、炭素数 3～18 のシクロアルケニル基、炭素数 1～15 のアルコキシ基、炭素数 1～15 のアルキルチオ基、炭素数 1～15 のアシル基、炭素数 1 のカルボキシ基、又は炭素数 1～15 のアシルオキシ基であり、更に好ましくは、炭素数 1～10 のアルキル基、又は炭素数 3～15 のシクロアルキル基である。

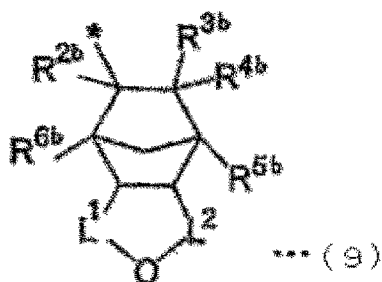
[0180] R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} の中で好ましい置換基としては、水素原子、水酸基、炭素数 1～10 のアルキル基である。

L^1 、 L^2 は 2 価の連結基、 L^3 は 2 価の連結基又は直接結合であれば特に限定を受けないが、少なくとも L^1 又は L^2 のどちらかは炭素数 1 以上の連結基であるのが好ましい。また、 L^1 、 L^2 、 L^3 は、それぞれ独立に、直接結合、炭素数 1～15 のアルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、炭素数 1～15 のアルケニレン、フェニレン、あるいはそれらの組み合わせが好ましい。

[0181] L^1 、 L^2 、 L^3 の好ましい組合せとしては、 L^3 は直接結合、炭素数 1～5 のアルキレン、又は R^{3b} あるいは R^{4b} と結合して形成する環であり、 L^1 、 L^2 は炭素数 1～5 のアルキレンである。

また、一般式 (8) の好ましいものとしては、下記一般式 (9) で表される化合物を挙げることができる。

[0182] [化14]



[0183] 式(9)中、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 、 L^1 、 L^2 、及び*は、式(8)におけると同義であり、 R^{5b} 、 R^{6b} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アミノ基、又は有機基を示す。

一般式(9)中、 R^{5b} 、 R^{6b} の有機基としては、それぞれ独立して、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、カルボキシ基、又はアシルオキシ基等が挙げられ、好ましくは炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18のシクロアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～18のシクロアルケニル基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数1～15のアルキルチオ基、炭素数1～15のアシル基、炭素数1のカルボキシ基、又は炭素数1～15のアシルオキシ基であり、更に好ましくは、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数3～15のシクロアルキル基である。

[0184] R^{5b} 、 R^{6b} の中で好ましい置換基としては、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルキル基である。

また、 R^{1b} のアルキル基、 R^{2b} 、 R^{3b} 、 R^{4b} 、の各有機基、 L^1 、 L^2 、 L^3 の2価の連結基、Xのアダマンチル基は、それぞれ独立して置換基を有してよく、具体的には以下の置換基を挙げることができる。

[0185] ハロゲン原子；水酸基；ニトロ基；シアノ基；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、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、*t*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～18のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～18の直鎖又は分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3～18のシクロアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、アミルオキシ基、*t*-アミルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オ

クチルオキシ基、*t*-オクチルオキシ基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、アミルチオ基、*t*-アミルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、*t*-オクチルチオ基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキルチオ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数6～18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～18のアラルキル基；ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基等の炭素数2～18の直鎖又は分岐のアルケニルオキシ基；ビニルチオ基、プロペニルチオ基、ヘキセニルチオ基等の炭素数2～18の直鎖又は分岐のアルケニルチオ基； $-COR^{17}$ で表されるアシル基；カルボキシ基； $-OCOR^{18}$ で表されるアシルオキシ基； $-NR^{19}R^{20}$ で表されるアミノ基； $-NHCOR^{21}$ で表されるアシルアミノ基； $-NHCOOR^{22}$ で表されるカーバメート基； $-CONR^{23}R^{24}$ で表されるカルバモイル基； $-COOR^{25}$ で表されるカルボン酸エステル基； $-SO_3NR^{26}R^{27}$ で表されるスルファモイル基； $-SO_3R^{28}$ で表されるスルホン酸エステル基；2-チエニル基、2-ピリジル基、フリル基、オキサゾリル基、ベンゾキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリノ基、ピロリジニル基、テトラヒドロチオフェンジオキサイド基等の飽和もしくは不飽和の複素環基；トリメチルシリル基などのトリアルキルシリル基等。

[0186] なお、 $R^{17} \sim R^{28}$ は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいアラルキル基を示す。

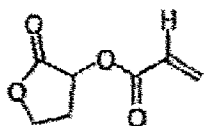
また、上記置換基の位置関係は特に限定されず、複数の置換基を有する場合、同種でも異なってもよい。

[0187] 一般式(7)で表される化合物の具体例としては下記が挙げられる。

[0188]

[化15]

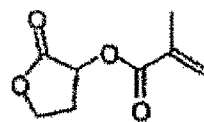
M-1



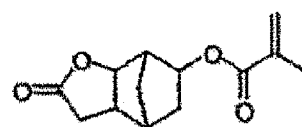
M-7



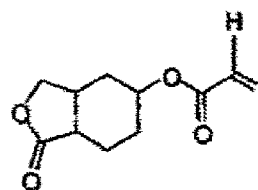
M-2



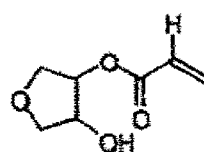
M-8



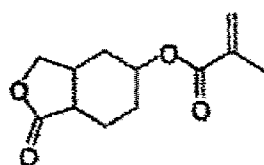
M-3



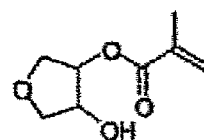
M-9



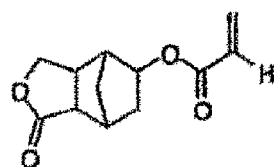
M-4



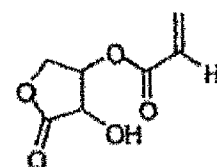
M-10



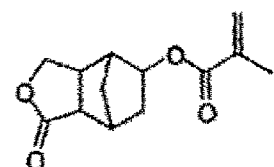
M-5



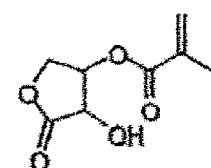
M-11



M-6



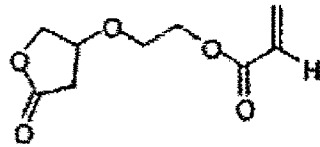
M-12



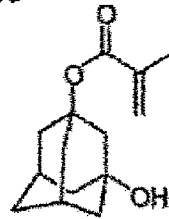
[0189]

[化16]

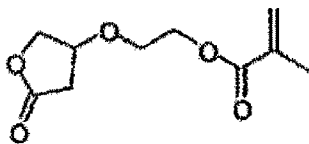
M-13



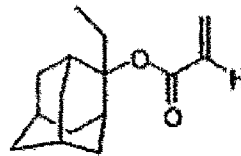
M-18



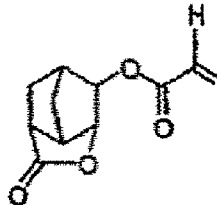
M-14



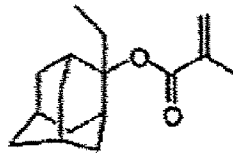
M-19



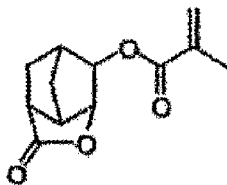
M-15



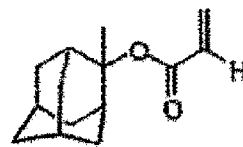
M-20



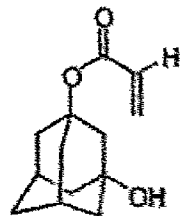
M-16



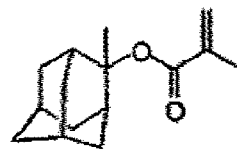
M-21



M-17



M-22



[0190] 本発明に係る [1-6-4b] のポリマーを構成する単量体成分中、一般式(7)の割合は、特に制限されないが、通常は全単量体成分中0.5~60質量%、好ましくは1~55質量%、さらに好ましくは5~50質量%である。多すぎると、分散剤として使用する場合、分散液の分散安定性が低下する場合があります、一方、少なすぎると、地汚れ適性が低下する場合があります。

[0191] 本発明における〔1-6-4〕の（メタ）アクリル系樹脂は、〔1-6-4 a〕および〔1-6-4 b〕で述べたポリマーを含め、いずれも酸基を有することが好ましい。酸基を有することにより、得られる着色樹脂組成物が、酸基とエポキシ基が反応してエステル結合を形成する架橋反応（以下、酸-エポキシ硬化と略する）により硬化が可能な着色樹脂組成物、あるいは未硬化部をアルカリ現像液で顕像可能な組成物、とすることができる。前記酸基としては、特に制限されないが、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基等が挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0192] （メタ）アクリル系樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または「重合後に酸基を付与しうるモノマー」（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として使用すればよい。なお「重合後に酸基を付与しうるモノマー」を単量体成分として使用する場合には、重合後に、後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

[0193] 前記酸基を有するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；N-ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられるが、これらの中でも特に、（メタ）アクリル酸が好ましい。

前記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー；2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。

[0194] これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

（メタ）アクリル系樹脂を得る際の単量体成分が、前記酸基を導入するた

めの単量体をも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全単量体成分中5～70質量%、好ましくは10～60質量%である。

[0195] また[1-6-4] (メタ) アクリル系樹脂は、ラジカル重合性二重結合を有するものであってもよい。

前記 (メタ) アクリル系樹脂にラジカル重合性二重結合を導入するには、例えば「重合後にラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマー」 (以下「ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体」と称することもある。) を、単量体成分として重合した後に、後述するようなラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行えばよい。

[0196] 重合後にラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、o- (またはm-, またはp-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマー等が挙げられる。これらラジカル重合性二重結合を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0197] [1-6-4] の (メタ) アクリル系樹脂を得る際の単量体成分が、前記ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体をも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全単量体成分中5～70質量%、好ましくは10～60質量%である。

本発明の (メタ) アクリル系樹脂が、[1-6-4 a] の項で説明した、前記一般式 (6) の化合物を必須の単量体成分とするポリマーである場合、エポキシ基を有することが好ましい。

[0198] エポキシ基を導入するには、例えば、エポキシ基を有するモノマー (以下「エポキシ基を導入するための単量体」と称することもある。) を、単量体成分として重合すればよい。

前記エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル (メタ)

アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、*o*-（または*m*-、または*p*-）ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらエポキシ基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0199] [1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂を得る際の単量体成分が、前記エポキシ基を導入するための単量体をも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全単量体成分中5～70質量%、好ましくは10～60質量%であるのがよい。

[1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂を得る際の単量体成分は、上記必須の単量体成分のほかに、必要に応じて、他の共重合可能なモノマーを含んでいてもよい。

[0200] 他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸*t*-ブチル、（メタ）アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド等の*N*-置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。

[0201] これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。これら共重合可能な他のモノマーは、1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

また、特に（メタ）アクリル系樹脂の一部または全部を、後述するように

分散剤として用いる場合は、（メタ）アクリル酸ベンジルを用いることが好ましく、その含有量は、通常全単量体成分中1～70質量%、好ましくは5～60質量%であるのがよい。

[0202] 前記（メタ）アクリル系樹脂を得る際の単量体成分が、前記共重合可能な他のモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。

次に、[1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂の製造方法（重合方法）について説明する。

[0203] 前記単量体成分の重合方法に特に制限はなく、従来公知の各種方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。なお、重合温度や重合濃度（重合濃度＝ $\left[\frac{\text{単量体成分の全質量}}{\text{単量体成分の全質量} + \text{溶媒質量}}\right] \times 100$ とする）は、使用する単量体成分の種類や比率、目標とするポリマーの分子量によって異なる。重合温度に関しては、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは重合温度60～130℃である。また重合濃度に関しては、好ましくは重合濃度5～50質量%、さらに好ましくは10～40質量%である。

[0204] また、重合時に溶媒を用いる場合には、通常のラジカル重合反応で使用される溶媒を用いればよい。具体的には、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、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等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これら溶媒は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

[0205] 前記単量体成分を重合する際には、必要に応じて、重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に特に制限は無いが、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾ化合物が挙げられる。これら重合開始剤は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

[0206] なお、開始剤の使用量は、用いる単量体の組み合わせや、反応条件、目標とするポリマーの分子量等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、ゲル化することなく重量平均分子量が数千～数万のポリマーを得ることができる点で、通常は全単量体成分に対して0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

また分子量調整のために、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプト酢酸メチル等のメルカプタン系連鎖移動剤、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられるが、好ましくは、連鎖移動効果が高く、残存モノマーを低減でき、入手も容易な、*n*-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸がよい。連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、用いる単量体の組み合わせや、反応条件、目標とするポリマーの分子量等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、ゲル化することなく重量平均分子量が数千～数万のポリマーを得ることができる点で、通常は全単量体成分に対して0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

[0207] なお、一般式（6）の化合物を必須の単量体成分として使用する場合、前記重合反応においては、エーテルダイマーの環化反応が同時に進行するもの

と考えられるが、このときのエーテルダイマーの環化率は必ずしも100モル%である必要はない。

前記アクリル系樹脂を得る際に、単量体成分として、前述した酸基を付与しうるモノマーを用いることにより酸基を導入する場合、重合後に酸基を付与するための処理を行う必要がある。該処理は、用いるモノマーの種類によって異なるが、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのような水酸基を有するモノマーを用いた場合には、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させればよい。グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマーを用いた場合には、N-メチルアミノ安息香酸、N-メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させるか、もしくは、まず（メタ）アクリル酸のような酸を付加させ、結果生じた水酸基に、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させればよい。2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマーを用いた場合には、例えば、2-ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させればよい。

[0208] 前記[1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂を得る際に、単量体成分として、前述したラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーを用いることによりラジカル重合性二重結合を導入する場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。

該処理は、用いるモノマーの種類によって異なるが、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いた場合には、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、o-（またはm-、またはp-）ビニルベンジルグリシジルエーテル等の、エポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させればよい。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いた場合には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の、水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合

物を付加させればよい。グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、*o*-（または*m*-、または*p*-）ビニルベンジルグリシジリエーテル等の、エポキシ基を有するモノマーを用いた場合には、（メタ）アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させればよい。

[0209] 前記[1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂の重量平均分子量は、特に制限されないが、好ましくはGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が2000~200000、より好ましくは4000~100000である。重量平均分子量が200000を超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる場合があり、一方2000未満であると、十分な耐熱性を発現しにくくなる傾向がある。

[0210] 前記（メタ）アクリル系樹脂が酸基を有する場合、好ましい酸価は30~500mg KOH/g、より好ましくは50~400mg KOH/gである。酸価が30mg KOH/g未満の場合、アルカリ現像に適用することが難しくなる場合があり、500mg KOH/gを超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる傾向がある。

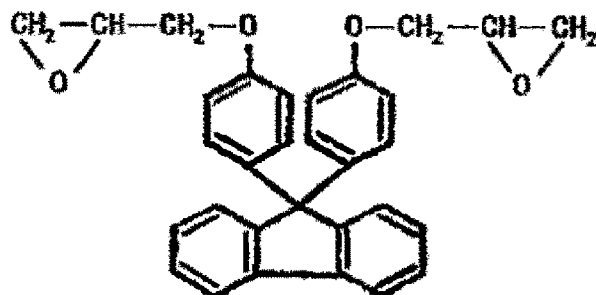
尚、前記（メタ）アクリル系樹脂成分のうち、一般式(6)で表される化合物を必須の単量体成分とするポリマーは、それ自体公知の化合物であり、例えば、日本国特開2004-300203号公報及び日本国特開2004-300204号公報に記載の化合物を挙げることが出来る。

[0211] [1-6-5] カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂
エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、エポキシ樹脂に α , β -不飽和モノカルボン酸又はエステル部分にカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多塩基酸無水物を反応させることにより合成される。かかる反応生成物は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さず、かつ「（メタ）アクリレート」に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が原料であり、かつ「（メタ）アクリレート」が代表例であるので、慣用に従いこのように命名したものである。

[0212] 原料となるエポキシ樹脂として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、三菱化学社製の「エピコート（登録商標、以下同じ。）828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」、「エピコート1004」等）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「NER-1302」（エポキシ当量323，軟化点76℃））、ビスフェノールF型樹脂（例えば、三菱化学社製の「エピコート807」、「EP-4001」、「EP-4002」、「EP-4004等」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「NER-7406」（エポキシ当量350，軟化点66℃））、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシジルエーテル（例えば、三菱化学社製の「YX-4000」）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN-201」、三菱化学社製の「EP-152」、「EP-154」、ダウケミカル社製の「DEN-438」）、（o, m, p-）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EOCN（登録商標、以下同じ。）-102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」）、トリグリシジルイソシアヌレート（例えば、日産化学社製の「TEPIC（登録商標）」）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN（登録商標）-501」、「EPN-502」、「EPPN-503」）、フルオレンエポキシ樹脂（例えば、新日鐵化学社製のカルドエポキシ樹脂「ESF-300」）、脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業社製の「セロキサイド（登録商標、以下同じ。）2021P」、「セロキサイドEHPE」）、ジシクロペンタジエンとフェノールの反応によるフェノール樹脂をグリシジル化したジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「XD-1000」、大日本インキ社製の「EXA-7200」、日本化薬社製の「NC-3000」、「NC-7300」）、および下記構造式で示されるエポキシ樹脂（日本国特開平4-

3 5 5 4 5 0 号公報参照)、等を好適に用いることができる。

[0213] [化17]



[0214] これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂の他の例としては共重合型エポキシ樹脂が挙げられる。共重合型エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイドなど(以下「共重合型エポキシ樹脂の第1成分」と称す。)とこれら以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物(以下、「共重合型エポキシ樹脂の第2成分」と称す。)、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、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 α -メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、下記一般式(10)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上、とを反応させて得られた共重合体が挙げられる。

[0215] [化18]



[0216] 式(10)中、 R^{61} は水素原子又はエチル基、 R^{62} は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示し、 r は2~10の整数である。一般式(10)の化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート

、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート；メトキシジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、等のアルコキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0217] 上記共重合型エポキシ樹脂の分子量は約1000～200000が好ましい。また、上記共重合型エポキシ樹脂の第1成分の使用量は、上記共重合型エポキシ樹脂の第2成分に対して好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上であり、好ましくは70質量%以下、特に好ましくは50質量%以下である。

このような共重合型エポキシ樹脂としては、具体的には日油社製の「CP-15」、「CP-30」、「CP-50」、「CP-20SA」、「CP-510SA」、「CP-50S」、「CP-50M」、「CP-20MA」等が例示される。

[0218] 原料エポキシ樹脂の分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量として、通常200～20万、好ましくは300～100000の範囲である。重量平均分子量が上記範囲未満であると被膜形成性に問題を生じる場合が多く、逆に、上記範囲を超えた樹脂では α 、 β -不飽和モノカルボン酸の付加反応時にゲル化が起こりやすく製造が困難となる場合がある。

[0219] α 、 β -不飽和モノカルボン酸としては、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸であり、特にアクリル酸が反応性に富むため好ましい。

エステル部分にカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、アクリル酸-2-マレイノイルオキシエチル、アクリル酸-2-フタロイルオキシエチル、アクリル酸-2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、メタクリル酸

ー2ーサクシノイルオキシエチル、メタクリル酸ー2ーマレイノイルオキシエチル、メタクリル酸ー2ーフタロイルオキシエチル、メタクリル酸ー2ーヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、クロトン酸ー2ーサクシノイルオキシエチル等が挙げられ、好ましくは、アクリル酸ー2ーマレイノイルオキシエチル及びアクリル酸ー2ーフタロイルオキシエチルであり、特にアクリル酸ー2ーマレイノイルオキシエチルが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0220] α , β ー不飽和モノカルボン酸又はそのエステルとエポキシ樹脂との付加反応は、公知の手法を用いることができ、例えば、エステル化触媒存在下、50～150℃の温度で反応させることにより実施することができる。エステル化触媒としてはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩等を用いることができる。

[0221] α , β ー不飽和モノカルボン酸又はそのエステルの使用量は、原料エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し0.5～1.2当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.7～1.1当量の範囲である。 α , β ー不飽和モノカルボン酸又はそのエステルの使用量が少ないと不飽和基の導入量が不足し、引き続き多塩基酸無水物との反応も不十分となる。また、多量のエポキシ基が残存することも有利ではない。一方、該使用量が多いと α , β ー不飽和モノカルボン酸又はそのエステルが未反応物として残存する。いずれの場合も硬化特性が悪化する傾向が認められる。

[0222] α , β ー不飽和カルボン酸又はそのエステルが付加したエポキシ樹脂に、更に付加させる多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンド

メチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、好ましくは、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましい化合物は、無水テトラヒドロフタル酸及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0223] 多塩基酸無水物の付加反応に関しても公知の手法を用いることができ、 α , β -不飽和カルボン酸又はそのエステル of 付加反応と同様な条件下で継続反応させることにより実施することができる。

多塩基酸無水物の付加量は、生成するエポキシアクリレート樹脂の酸価が10～150 mg KOH / g の範囲となるような量が好ましく、更に20～140 mg KOH / g の範囲が特に好ましい。樹脂の酸価が小さすぎるとアルカリ現像性に乏しくなり、また、樹脂の酸価が大きすぎると硬化性能に劣る傾向が認められる。

- [0224] その他、カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂としては、例えば、日本国特開平6-49174号公報記載のナフタレン含有樹脂；日本国特開2003-89716号公報、日本国特開2003-165830号公報、日本国特開2005-325331号公報、日本国特開2001-354735号公報記載のフルオレン含有樹脂；日本国特開2005-126674号公報、日本国特開2005-55814号公報、日本国特開2004-295084号公報等に記載の樹脂を挙げることができる。

- [0225] また、市販のカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂を用いることもでき、市販品としては、例えばダイセル社製の「ACA-200M」等を挙げることができる。

バインダー樹脂としては、また、例えば日本国特開2005-154708号公報などに記載のアクリル系のバインダーも用いることができる。

上述した各種バインダー樹脂のうち、特に好ましいのは、[1-6-1]の「エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られるアルカリ可溶性樹脂」である。

[0226] 本発明におけるバインダー樹脂としては、前述の各種バインダー樹脂のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前述の各種バインダー樹脂は、特に前述の分散剤等との併用による相乗効果により、分散安定性に寄与し、結果として分散剤の添加量を減少させることができるため、現像性が向上した、具体的には例えば、基板上の非画像部に未溶解物が残存することなく基板との密着性に優れた、高濃度の色画素を形成し得るといった効果を奏し、好ましい。

[0227] 具体的には、バインダー樹脂の一部を前述の分散剤や分散助剤などとともに、後述する分散処理工程に使用する。この時、バインダー樹脂は、顔料分散液中の顔料全量に対して5～200質量%程度使用することが好ましく、10～100質量%程度使用することがより好ましい。

このように、分散処理工程に使用するバインダー樹脂としては、前述した各種樹脂を使用することができるが、特に[1-6-4]の（メタ）アクリル系樹脂が好ましく、その中でも前記一般式（6）で表される化合物を必須とするモノマー成分を重合してなるポリマーが最も好ましい。

[0228] 分散剤とともに分散処理工程に使用する場合、そのバインダー樹脂の酸価は10mg KOH/g以上が好ましく、30mg KOH/g以上がより好ましく、50mg KOH/g以上が最も好ましく、また500mg KOH/g以下が好ましく、300mg KOH/g以下がより好ましく、200mg KOH/g以下が最も好ましい。酸価が高すぎると、高粘度となり合成が困難になる傾向があり、また低すぎるとアルカリ現像に適用することが難しくなる場合がある。

[0229] また、分散剤とともに分散処理工程に使用する場合、そのバインダー樹脂のGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上が最も好ましく、また200000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、30000以下が最も好ましい。分子量が大きすぎると、アルカリ現像に適用することが困難になる傾向があり、また分子量が小さすぎると、分散安定性が低下する場合がある。

[0230] 本発明の着色樹脂組成物において、バインダー樹脂の含有割合は、全固形分中、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上であり、又、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下である。前記下限値以上とすることにより、強固な膜が得られ、基板への密着性にも優れる傾向がある。また、前記上限値以下とすることにより、露光部への現像液の浸透性が低く、画素の表面平滑性や感度の悪化を抑制できる傾向がある。

[0231] [1-7] (E) 光重合開始剤

本発明の着色樹脂組成物は(E)光重合開始剤を含有する。(E)光重合開始剤を含有することで光重合による膜硬化性を得ることができる。

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

[0232] 本発明の第1の態様に係る着色樹脂組成物において用いることができる光重合開始剤としては、例えば、日本国特開昭59-152396号、日本国特開昭61-151197号各公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物や、日本国特開平10-39503号公報記載のヘキサアリールビイミダゾール誘導体、ハロメチルー σ -トリアジン誘導体、N-フェニルグリシン等のN-アリール- α -アミノ酸類、N-アリール- α -アミノ酸塩類、N-アリール- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 α -アミノアルキルフェノン系化合物、日本国特開2000-80068号公報に

記載されているオキシムエステル系開始剤等が挙げられる。

[0233] 本発明で用いることができる光重合開始剤の具体的な例を以下に列挙する。

2-(4-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-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体；

[0234] 2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-(6"-ベンゾフリル)ビニル)]-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体；

2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾール誘導体；

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；

2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体；

[0235] ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノ

ン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)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、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体；

チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；

[0236] p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体；

9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体；

9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；

ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体；

ジシクロペンタジェニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジェニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジェニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジェニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジェニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジェニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジェニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジェニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジェニル-Ti-ビス

ー2, 6-ジフルオロフェニール、ジシクロペンタジェニル-1-
2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニール等のチタ
ノセン誘導体；

[0237] 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-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、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、4-ジメチルアミノエチ
ルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、4-ジエチ
ルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-エチ
ルヘキシル-1、4-ジメチルアミノベンゾエート、2, 5-ビス(4-ジ
エチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-
ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコン
等の α -アミノアルキルフェノン系化合物；

1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-
(O-ベンゾイルオキシム)エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチ
ルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオ
キシム)等のオキシムエステル系化合物。

[0238] これらの中でも、感度の観点から、オキシムエステル系化合物であること
が好ましい。

[0239] 光重合開始系成分を構成する加速剤としては、例えば、N, N-ジメチル
アミノ安息香酸エチルエステル等のN, N-ジアルキルアミノ安息香酸アル
キルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオ
キサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカ
プト化合物又は脂肪族多官能メルカプト化合物等が用いられる。

[0240] これら光重合開始剤及び加速剤は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、
2種以上を混合して用いてもよい。

具体的な光重合開始系成分としては、例えば、「ファインケミカル」(1
991年、3月1日号、vol. 20、No. 4)の第16~26頁に記載

されている、ジアルキルアセトフェノン系、ベンゾイン、チオキサントン誘導体等のほか、日本国特開昭58-403023号公報、日本国特公昭45-37377号公報等に記載されている、ヘキサアリアルビミダゾール系、S-トリハロメチルトリアジン系、日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4-219756号公報等に記載されている、チタノセンとキサンテン色素、アミノ基又はウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組み合わせた系、等が挙げられる。

[0241] 上記光重合開始剤の配合割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、40質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。前記下限値以上とすることで露光光線に対する感度を十分に確保できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで未露光部分の現像液に対する溶解性の低下を抑制し、現像不良を防止することができる傾向がある。

[0242] 一方で、本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物は、(E)光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物を含むことを特徴とする。

特許文献1～11に記載の公知のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いる場合には、光重合開始剤としては、着色樹脂組成物の用途等に応じて適宜選択して用いることができ、ビミダゾールや α -アミノアルキルフェノンなどを用いることでも十分に光硬化することができる。

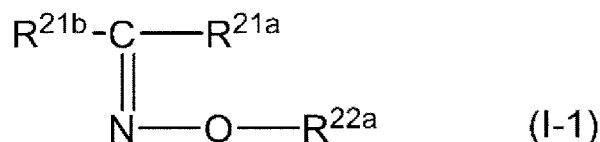
しかしながら、一分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いる場合には、水素原子を多く含むことによる透過スペクトル変化によって高着色となる反面、塗膜の低波長領域の吸収が強くなることで、露光量が減衰するため、ビミダゾールや α -アミノアルキルフェノンなどを用いた場合には十分に光硬化ができず、微細なパターンを形成することが困難となる傾向がある。これに対して、光重合開始剤として低波長領域により大きな吸収を持つオキシムエステル系化合物を用い

ることで、十分に光硬化ができるため、微細なパターンを形成することができると考えられる。

[0243] オキシムエステル系化合物は、その構造の中に紫外線を吸収する構造と光エネルギーを伝達する構造とラジカルを発生する構造を併せ持っているために、少量で感度が高く、かつ熱反応に対しては安定であり、少量で高感度な感光性樹脂組成物の設計が可能である。特に、露光光源の i 線 (365 nm) に対する光吸収性の観点から、置換基を有していてもよいカルバゾール環を有するオキシムエステル系化合物が好ましい。

[0244] オキシムエステル系化合物としては、例えば、下記一般式 (I-1) で表される化合物が挙げられる。

[0245] [化19]



[0246] 上記式 (I-1) 中、 R^{21a} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。

R^{21b} は芳香環又はヘテロ芳香環を含む任意の置換基を示す。

R^{22a} は、置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は、置換基を有していてもよいアリーロイル基を示す。

[0247] R^{21a} におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や露光に対する感度の観点から、通常 1 以上、好ましくは 2 以上、また、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 5 以下である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチルエチル基、プロピル基等が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、4-(2-メトキシ-1-メチル)エトキシ-2-メチルフェニル基又は N-アセチル-N-アセトキシアミノ基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であるこ

とが好ましい。

[0248] R^{21a} における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色組成物への溶解性の観点から5以上であることが好ましい。また、現像性の観点から30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、12以下であることがさらに好ましく、8以下であることが特に好ましい。

[0249] 芳香族環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などが挙げられ、これらの中でも現像性の観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、現像性の観点から水酸基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。また、置換基を有していてもよいアルキル基や置換基を有していてもよいアルコキシ基における置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。

これらの中でも、現像性の観点から、 R^{21a} が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、無置換のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

[0250] また、 R^{21b} は芳香環又はヘテロ芳香環を含む任意の置換基であるが、溶媒への溶解性や露光に対する感度の観点から、置換基を有していてもよいカルバゾリル基、置換基を有していてもよいチオキサントニル基又は置換基を有していてもよいジフェニルスルフィド基が好ましく挙げられる。これらの中でも、露光光源のi線(365nm)に対する光吸収性の観点から、置換基を有していてもよいカルバゾリル基が好ましい。

[0251] また、 R^{22a} におけるアルカノイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、通常2以上、好ましくは3以上、また、通常

20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下である。アルカノイル基の具体例としては、アセチル基、エチロイル基、プロパノイル基、ブタノイル基等が挙げられる。

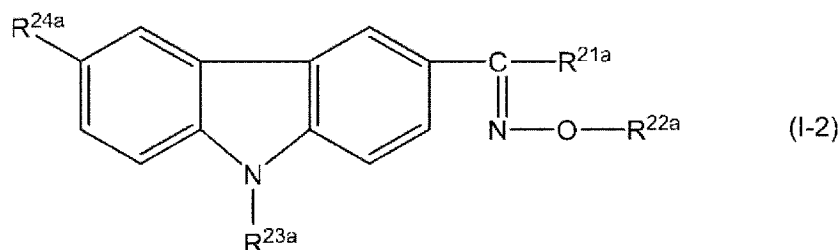
アルカノイル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

[0252] また、 R^{22a} におけるアリーロイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、通常7以上、好ましくは8以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下である。アリーロイル基の具体例としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

アリーロイル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

[0253] 前記一般式(1-1)で表される化合物の中でも、露光光源のi線(365nm)に対する光吸収性の観点から、下記一般式(1-2)で表される化合物が挙げられる。

[0254] [化20]



[0255] 上記式(1-2)中、 R^{21a} 及び R^{22a} は、前記一般式(1-1)と同義である。

R^{23a} は、置換基を有していてもよいアルキル基を示す。

R^{24a} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリーロイル基、置換基を有していてもよいヘテロアリーロイル基、又はニトロ基を示す。

カルバゾール環を構成するベンゼン環は、さらに芳香族環によって縮合されて多環芳香族環となってもよい。

- [0256] R^{23a} におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性の観点から、通常1以上、好ましくは2以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、又はニトロ基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

- [0257] R^{23a} におけるアリーロイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性の観点から、通常7以上、好ましくは8以上、より好ましくは9以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは9以下である。アリーロイル基の具体例としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

アリーロイル基が有していてもよい置換基としては、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、又はニトロ基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、エチル基であることが好ましい。

- [0258] R^{23a} におけるヘテロアリーロイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性の観点から、通常7以上、好ましくは8以上、より好ましくは9以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは9以下である。ヘテロアリール基の具体例としては、フルオロベンゾイル基、クロロベンゾイル基、ブロモベンゾイル基、フルオロナフトイル基、クロロナフトイル基、ブロモナフトイル基等が挙げられる。

ヘテロアリーロイル基が有していてもよい置換基としてはカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル

ル基、又はニトロ基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

これらの中でも R^{23a} としては、溶媒への溶解性と合成容易性の観点から、アルキル基であることが好ましく、エチル基であることがより好ましい。

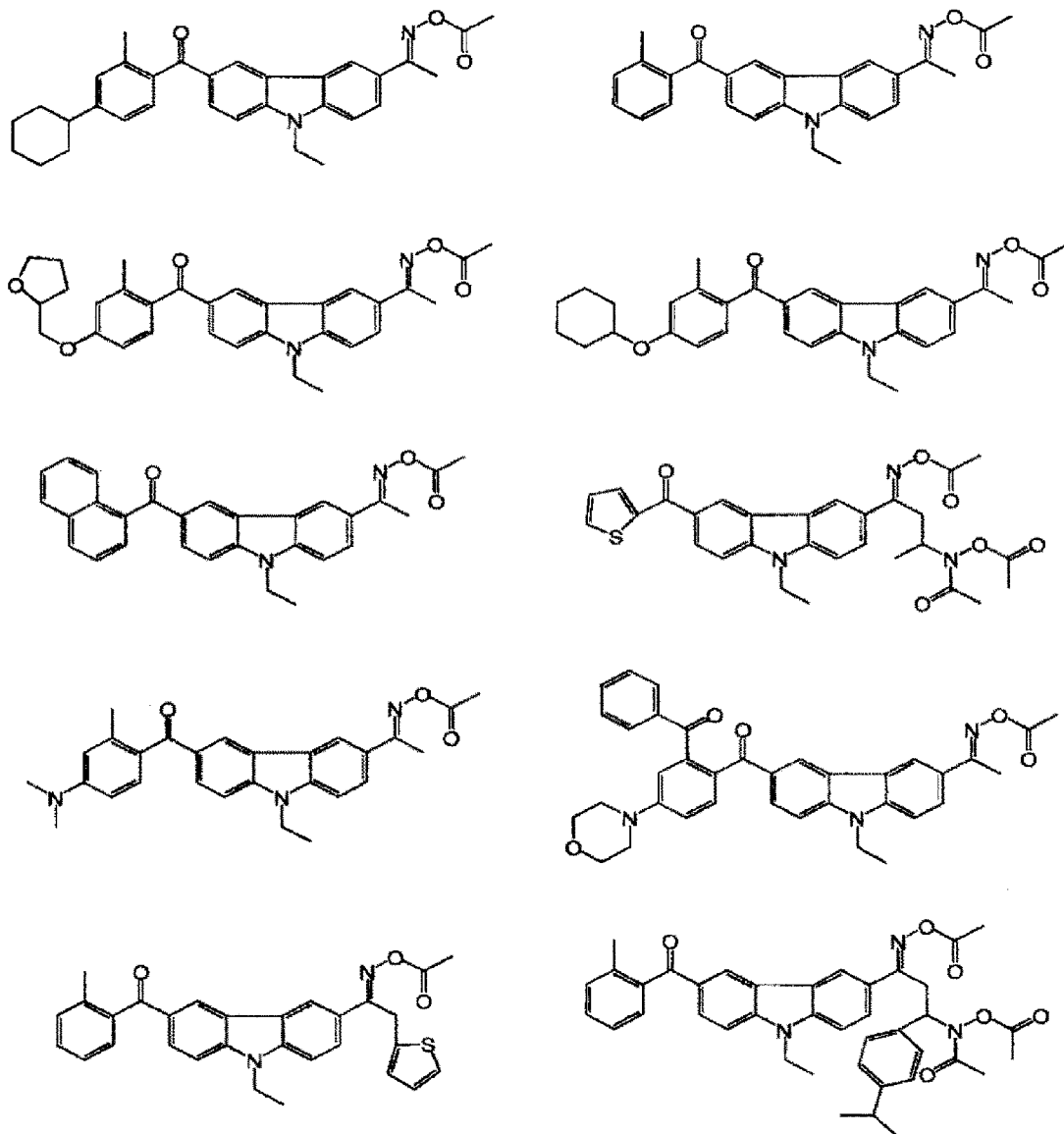
[0259] カルバゾール環を構成するベンゼン環は、さらに芳香族環によって縮合されて多環芳香族環となってもよい。

[0260] このようなオキシムエステル系化合物の市販品として、BASF社製のOXE-02、OXE-03、常州強力電子社製のTR-PBG-304、TR-PBG-314又はADEKA社製NCI-831などがある。

[0261] オキシムエステル系化合物として、具体的には以下に例示されるような化合物が挙げられるが、何らこれらの化合物に限定されるものではない。

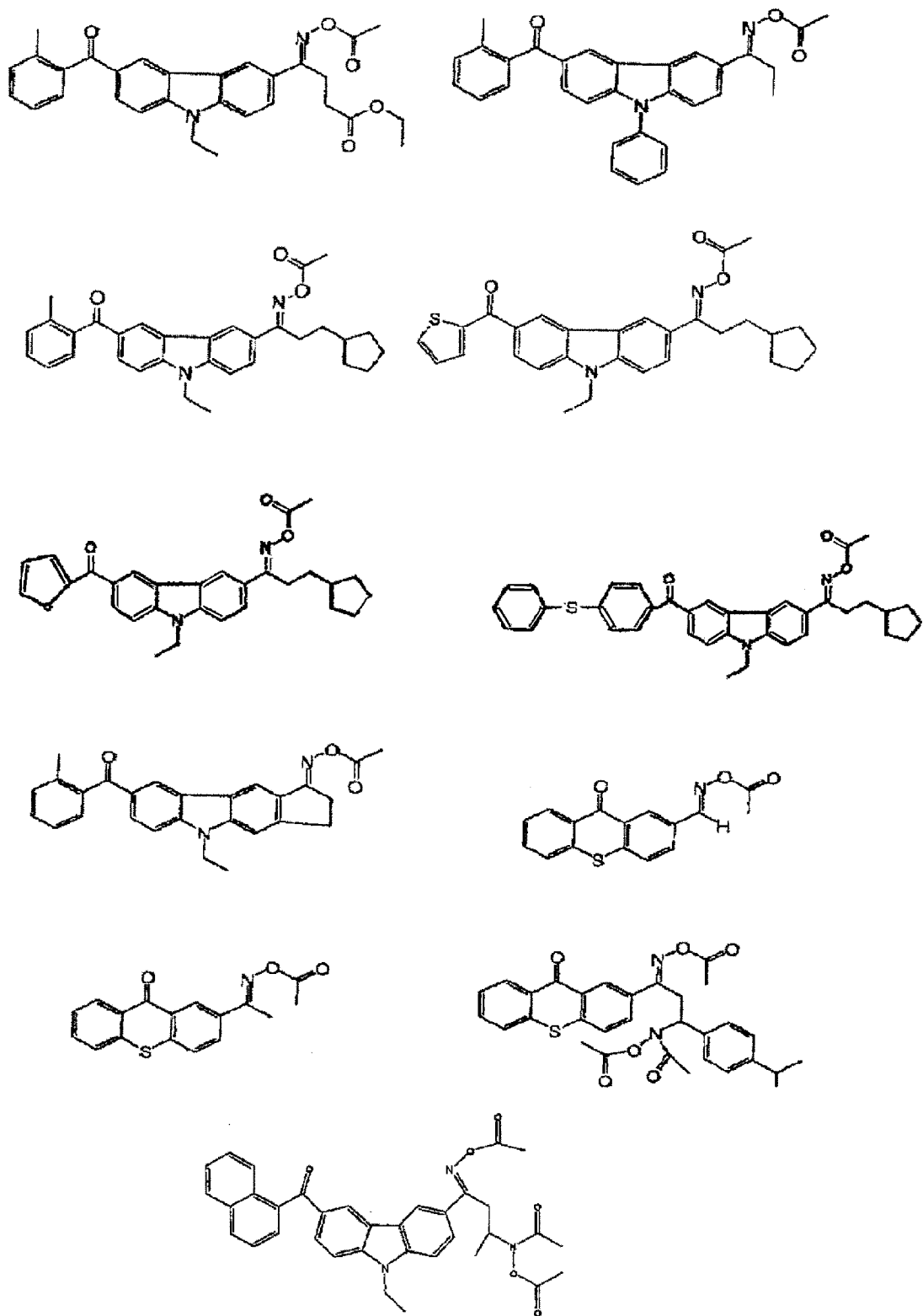
[0262]

[化21]



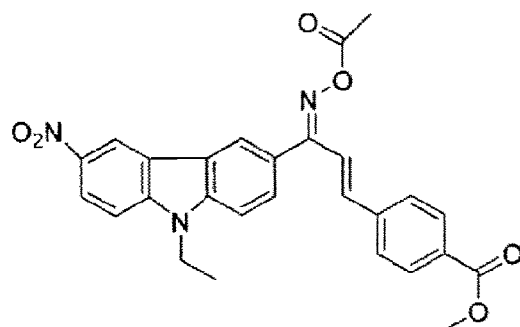
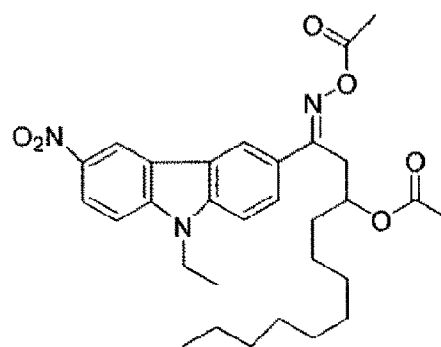
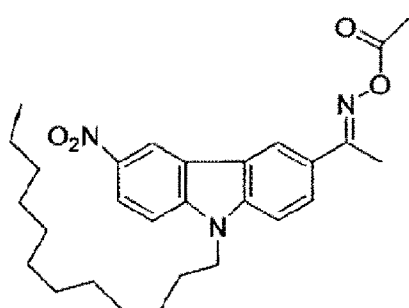
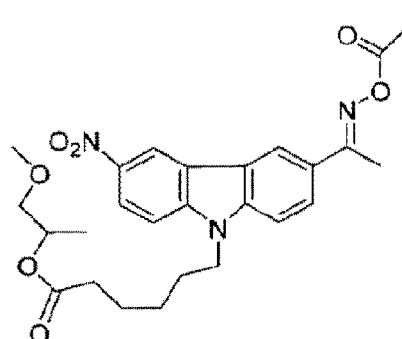
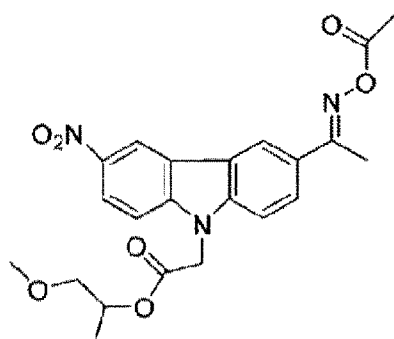
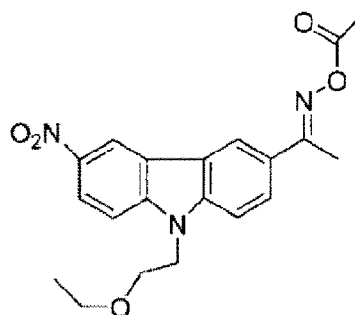
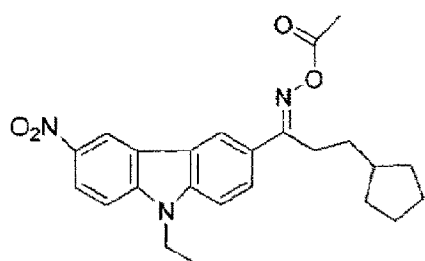
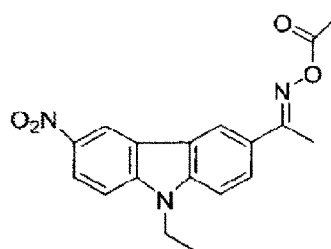
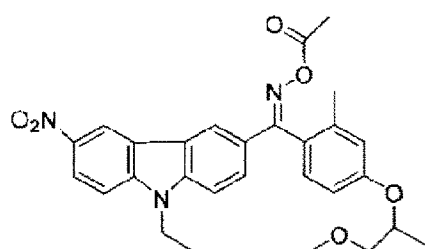
[0263]

[化22]



[0264]

[化23]



- [0265] 本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物は（E）光重合開始剤としてオキシムエステル系化合物を含むものであるが、オキシムエステル系化合物以外の光重合開始剤を含んでいてもよい。例えば、日本国特開昭59-152396号、日本国特開昭61-151197号各公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物や、日本国特開平10-39503号公報記載のヘキサリールビイミダゾール誘導体、ハロメチル-s-トリアジン誘導体、N-フェニルグリシン等のN-アリール- α -アミノ酸類、N-アリール- α -アミノ酸塩類、N-アリール- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 α -アミノアルキルフェノン系化合物等が挙げられる。
- [0266] また、光重合開始系成分を構成する加速剤としては、例えば、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のN, N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物又は脂肪族多官能メルカプト化合物等が用いられる。
- [0267] これら光重合開始剤及び加速剤は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。
- [0268] 本発明の第3の態様に係る着色樹脂組成物において、上記光重合開始剤の配合割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上、特に好ましくは2.0質量%以上であり、通常40質量%以下、好ましくは30質量%以下で、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。前記下限値以上とすることで露光光線に対する感度を十分に確保できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで未露光部分の現像液に対する溶解性の低下を抑制し、現像不良を防止することができる傾向がある。
- [0269] 一方で、光重合開始系成分には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素を配合させることができる。これら増感色素としては、日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4

－ 2 1 9 7 5 6 号公報に記載のキサンテン色素、日本国特開平 3－2 3 9 7 0 3 号公報、日本国特開平 5－2 8 9 3 3 5 号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、日本国特開平 3－2 3 9 7 0 3 号公報、日本国特開平 5－2 8 9 3 3 5 号公報に記載の 3－ケトクマリン化合物、日本国特開平 6－1 9 2 4 0 号公報に記載のピロメテン色素、その他、日本国特開昭 4 7－2 5 2 8 号公報、日本国特開昭 5 4－1 5 5 2 9 2 号公報、日本国特公昭 4 5－3 7 3 7 7 号公報、日本国特開昭 4 8－8 4 1 8 3 号公報、日本国特開昭 5 2－1 1 2 6 8 1 号公報、日本国特開昭 5 8－1 5 5 0 3 号公報、日本国特開昭 6 0－8 8 0 0 5 号公報、日本国特開昭 5 9－5 6 4 0 3 号公報、日本国特開平 2－6 9 号公報、日本国特開昭 5 7－1 6 8 0 8 8 号公報、日本国特開平 5－1 0 7 7 6 1 号公報、日本国特開平 5－2 1 0 2 4 0 号公報、日本国特開平 4－2 8 8 8 1 8 号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

[0270] これらの増感色素のうち好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、更に好ましいものは、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。特に、好ましいのは、例えば、4，4'－ジメチルアミノベンゾフェノン、4，4'－ジエチルアミノベンゾフェノン、2－アミノベンゾフェノン、4－アミノベンゾフェノン、4，4'－ジアミノベンゾフェノン、3，3'－ジアミノベンゾフェノン、3，4－ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2－（p－ジメチルアミノフェニル）ベンゾオキサゾール、2－（p－ジエチルアミノフェニル）ベンゾオキサゾール、2－（p－ジメチルアミノフェニル）ベンゾ[4，5]ベンゾオキサゾール、2－（p－ジメチルアミノフェニル）ベンゾ[6，7]ベンゾオキサゾール、2，5－ビス（p－ジエチルアミノフェニル）1，3，4－オキサゾール、2－（p－ジメチルアミノフェニル）ベンゾチアゾール、2－（p－ジエチルアミノフェニル）ベンゾチアゾール、2－（p－ジメチルアミノフェニル）ベンズイミダゾール、2－（p－ジエチルアミノフェニル）ベンズイミダゾール、2，5－ビス（p－ジエチルアミノフェニル）1，3，4－チアジア

ゾール、（p-ジメチルアミノフェニル）ピリジン、（p-ジエチルアミノフェニル）ピリジン、（p-ジメチルアミノフェニル）キノリン、（p-ジエチルアミノフェニル）キノリン、（p-ジメチルアミノフェニル）ピリミジン、（p-ジエチルアミノフェニル）ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等である。このうち最も好ましいものは、4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

[0271] 増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に係る着色樹脂組成物中に占める増感色素の配合率は、着色樹脂組成物の全固形分中、通常0質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、また、通常20質量%以下、好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下の範囲である。

[0272] [1-8] その他の固形分

本発明の着色樹脂組成物には、更に、必要に応じ上記成分以外の固形分を配合できる。このような成分としては、光重合性モノマー、有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物、界面活性剤、熱重合防止剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、密着向上剤、現像改良剤、染料等が挙げられる。

[0273] [1-8-1] 光重合性モノマー

光重合性モノマーは、重合可能な低分子化合物であれば特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する付加重合可能な化合物（以下、「エチレン性化合物」と称す）が好ましい。エチレン性化合物とは、本発明の着色樹脂組成物が活性光線の照射を受けた場合、後述の光重合開始系の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性二重結合を有する化合物である。なお、本発明における単量体は、いわゆる高分子物質に相對する概念を意味し、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーも含有する概念を意味する。

[0274] エチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、それとモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン

酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物等が挙げられる。

[0275] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステルが挙げられる。また、これらアクリレートのアクリル酸部分を、メタクリル酸部分に代えたメタクリル酸エステル、イタコン酸部分に代えたイタコン酸エステル、クロトン酸部分に代えたクロトン酸エステル、又は、マレイン酸部分に代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

[0276] 芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルは、必ずしも単一物ではなく、混合物であってもよい。代表例としては、例えば、アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げ

られる。

[0277] ポリイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等と、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、3-ヒドロキシ（1，1，1-トリアクリロイルオキシメチル）プロパン、3-ヒドロキシ（1，1，1-トリメタクリロイルオキシメチル）プロパン等の（メタ）アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

[0278] その他、本発明に用いられるエチレン性化合物としては、例えば、エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等も有用である。

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

[0279] これらのモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

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

モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣る傾向がある。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

[0280] 本発明において、より好ましい酸基を有する多官能モノマーは、東亜合成（株）製T O 1 3 8 2として市販されているジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物である。この多官能モノマーの他の多官能モノマーを組み合わせで使用することもできる。また、日本国特開2 0 1 3 - 1 4 0 3 4 6号公報の段落[0 0 5 6]や[0 0 5 7]に記載のものを使用することもできる。

[0281] また本発明において、画素の耐薬品性や画素のエッジの直線性を良好にするとの観点からは、日本国特開2 0 1 3 - 1 9 5 9 7 1号公報に記載の重合性モノマーを用いることが好ましい。塗布膜の感度及び現像時間の短縮を両立するとの観点からは、日本国特開2 0 1 3 - 1 9 5 9 7 4号公報に記載の重合性モノマーを用いることが好ましい。

[0282] これらの光重合性モノマーの含有割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは1 0質量%以上、さらに好ましくは1 5質量%以上であり、通常8 0質量%以下、好ましくは7 0質量%以下、より好ましくは5 0質量%以下、さらに好ましくは4 0質量%以下、よりさらに好ましくは3 0質量%以下、特に好ましくは2 0質量%以下である。また、（A）顔料1 0 0質量部に対する比率は、通常0質量部以上、好ましくは5質量部以上、更に好ましくは1 0質量部以上、特に好ましくは2 0質量部以上であり、通常2 0 0質量部以下、好ましくは1 0 0質量部以下、更に好ましくは8 0質量部以下である。

[0283] [1 - 8 - 2] 有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物

本発明の着色樹脂組成物は、分子量1 0 0 0以下の有機カルボン酸および

／または有機カルボン酸無水物を含有していてもよい。

有機カルボン酸化合物としては、具体的には、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、グリコール酸、アクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸、トリカルバリル酸、アコニット酸などのトリカルボン酸などが挙げられる。また、芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸などのフェニル基に直接カルボキシル基が結合したカルボン酸、およびフェニル基から炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸類が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量500～500のもの、具体的には、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、イタコン酸が好ましい。

[0284] 有機カルボン酸無水物としては、脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、具体的には無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸などが挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量500～500のもの、具体的には無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸が好ましい。

[0285] これらの有機カルボン酸及び／又は有機カルボン酸無水物の添加量は、通常、全固形分中0.01質量%以上、好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上であり、10質量%以下、好ましくは5質

量%以下、より好ましくは3質量%以下の範囲である。

これら分子量1000以下の有機カルボン酸及び／又は有機カルボン酸無水物を添加することによって、高いパターン密着性を保ちながら、着色樹脂組成物の未溶解物の残存をより一層低減することが可能である。

[0286] [1-8-3] 界面活性剤

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性界面活性剤等、各種のものをを用いることができるが、諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤の濃度範囲としては、全固形分に対して通常0.001質量%以上、好ましくは0.005質量%以上、更に好ましくは0.01質量%以上、最も好ましくは0.03質量%以上、また、通常10質量%以下、好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.3質量%以下の範囲が用いられる。

[0287] [1-8-4] 熱重合防止剤

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-t-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール等が用いられる。熱重合防止剤の配合量は、組成物の全固形分に対し3質量%以下の範囲であることが好ましい。

[0288] [1-8-5] 可塑剤

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が用いられる。これら可塑剤の配合量は、組成物の全固形分に対し、通常10質量%以下の範囲であることが好ましい。

[0289] [2] 着色樹脂組成物の調製

次に、本発明に係る着色樹脂組成物（以下、レジストと称することがある）を調製する方法を説明する。

[0290] まず、顔料、溶剤および分散剤を各所定量秤量し、分散処理工程において

、塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む顔料を分散させて顔料分散液を調製する。この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザーなどを使用することができる。この分散処理を行なうことによって色材が微粒子化されるため、着色樹脂組成物の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタ基板における画素の透過率が向上する。

[0291] 顔料を分散処理する際には、上述の通り、分散助剤又は分散樹脂などを適宜併用するのが好ましい。

又、顔料としては上述の塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む顔料を含有することが必須ではあるが、調色用に他の顔料と混合して分散を行ってもよい。

サンドグラインダーを用いて分散処理を行なう場合は、0.1から数mm径のガラスビーズ、又は、ジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常0℃以上、好ましくは室温以上、また、通常100℃以下、好ましくは80℃以下の範囲に設定する。なお、分散時間は、顔料分散液の組成、及びサンドグラインダーの装置の大きさなどにより適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

[0292] 上記分散処理によって得られた顔料分散液に、溶剤、バインダー樹脂、光重合開始剤、場合によっては、所定量の光重合性モノマー、及び上記以外の成分などを混合し、均一な分散溶液とする。なお、分散処理工程及び混合の各工程においては、微細なゴミが混入することがあるため、得られた顔料分散液をフィルタなどによって、ろ過処理することが好ましい。

[0293] [3] カラーフィルタ基板の製造

次に、本発明に係るカラーフィルタについて説明する。

本発明に係るカラーフィルタは、上述の着色樹脂組成物を用いて形成した画素を有する。

[3-1] 透明基板（支持体）

カラーフィルタの透明基板としては、透明で適度の強度があれば、その材

質は特に限定されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂などの熱硬化性樹脂シート、又は各種ガラスなどが挙げられる。この中でも、耐熱性の観点からガラスまたは耐熱性樹脂が好ましい。

[0294] 透明基板及びブラックマトリクス形成基板には、接着性などの表面物性の改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤や、ウレタン系樹脂などの各種樹脂の薄膜形成処理などを行なってもよい。透明基板の厚さは、通常0.05 mm以上、好ましくは0.1 mm以上、また、通常1.0 mm以下、好ましくは7 mm以下の範囲とされる。また、各種樹脂の薄膜形成処理を行なう場合、その膜厚は、通常0.01 μ m以上、好ましくは0.05 μ m以上、また、通常10 μ m以下、好ましくは5 μ m以下の範囲である。

[0295] [3-2] ブラックマトリクス

上述の透明基板上にブラックマトリクスを設け、更に通常は赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより、本発明に係るカラーフィルタを製造することができる。上記着色樹脂組成物は、赤色、緑色、青色の画素のうち、緑色の画素（レジストパターン）形成用塗布液として使用される。当該緑色レジストを用い、透明基板上に形成された樹脂ブラックマトリクス形成面上、又は、クロム化合物その他の遮光金属材料を用いて形成した金属ブラックマトリクス形成面上に、塗布、加熱乾燥、画像露光、現像及び熱硬化の各処理を行なって画素画像を形成する。

[0296] ブラックマトリクスは、遮光金属薄膜又はブラックマトリクス用着色樹脂組成物を利用して、透明基板上に形成される。遮光金属材料としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロムなどのクロム化合物、ニッケルとタングステン合金などが用いられ、これらを複数層状に積層させたものであってもよ

い。

これらの金属遮光膜は、一般にスパッタリング法によって形成され、ポジ型フォトリソグレイにより、膜状に所望のパターンを形成した後、クロムに対しては硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸及び／又は硝酸とを混合したエッチング液を用い、その他の材料に対しては、材料に応じたエッチング液を用いて蝕刻され、最後にポジ型フォトリソグレイを専用の剥離剤で剥離することによって、ブラックマトリクスを形成することができる。

[0297] この場合、まず、蒸着又はスパッタリング法などにより、透明基板上にこれら金属又は金属・金属酸化物の薄膜を形成する。次いで、この薄膜上に着色樹脂組成物の塗布膜を形成した後、ストライプ、モザイク、トライアングルなどの繰り返しパターンを有するフォトマスクを用いて、塗布膜を露光・現像し、レジスト画像を形成する。その後、この塗布膜にエッチング処理を施してブラックマトリクスを形成することができる。

[0298] ブラックマトリクス用感光性着色樹脂組成物を利用する場合は、黒色の色材を含有する着色樹脂組成物を使用して、ブラックマトリクスを形成する。例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラックなどの黒色色材単独又は複数、もしくは、無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤色、緑色、青色などの混合による黒色色材を含有する着色樹脂組成物を使用し、下記の赤色、緑色、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリクスを形成することができる。

[0299] [3-3] 画素の形成

画素の形成方法は、使用する着色樹脂組成物の種類により異なるが、ここでは着色樹脂組成物として光重合性組成物を用いた場合を例に説明する。

ブラックマトリクスを設けた透明基板上に、赤色、緑色、青色のうち一色の着色樹脂組成物を塗布し、乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化又は光硬化により画素画像を形成させ、着色層を作成する。この操作を、赤色、緑色

、青色の三色の着色樹脂組成物について各々行なうことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

[0300] カラーフィルタ用の着色樹脂組成物の塗布は、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法などによって行なうことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピンコート法によった際に付着するミストなどの影響が全くなく、更には異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

[0301] 塗布膜の厚さは、大き過ぎるとパターン現像が困難となるとともに、液晶セル化工程でのギャップ調整が困難となることがある一方で、小さ過ぎると顔料濃度を高めることが困難となり、所望の色発現が不可能となることがある。塗布膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.8\ \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $20\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である。

[0302] [3-4] 塗布膜の乾燥

基板に着色樹脂組成物を塗布した後の塗布膜の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱させて乾燥させる。予備乾燥の条件は、前記溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて適宜選択することができる。乾燥温度及び乾燥時間は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて選択されるが、具体的には、乾燥温度は通常 40°C 以上、好ましくは 50°C 以上、また、通常 80°C 以下、好ましくは 70°C 以下の範囲であり、乾燥時間は通常15秒以上、好ましくは30秒以上、また、通常5分間以下、好ましくは3分間以下の範囲である。

[0303] 再加熱乾燥の温度条件は、予備乾燥温度より高い温度が好ましく、具体的には、通常 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上、また、通常 200°C 以下、好ましくは 160°C 以下、特に好ましくは 130°C 以下の範囲である。また、乾燥時間は、加熱温度にもよるが、通常10秒以上、中でも15秒以上、

また、通常10分以下、中でも5分の範囲とするのが好ましい。乾燥温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高過ぎるとバインダー樹脂が分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。なお、この塗布膜の乾燥工程としては、温度を高めず減圧チャンバー内で乾燥を行なう減圧乾燥法を用いてもよい。

[0304] [3-5] 露光工程

画像露光は、着色樹脂組成物の塗布膜上に、ネガのマトリクスパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線又は可視光線の光源を照射して行なう。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール層などの酸素遮断層を形成した後に露光を行なってもよい。上記の画像露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプなどのランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザーなどのレーザー光源などが挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルタを利用することもできる。

[0305] [3-6] 現像工程

本発明に係るカラーフィルタは、本発明に係る着色樹脂組成物を用いた塗布膜に対し、上記の光源によって画像露光を行なった後、有機溶剤、又は、界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を用いて現像を行なうことによって、基板上に画像を形成して製造することができる。この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料又は顔料を含ませることができる。

[0306] アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリ

ウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウムなどの無機アルカリ性化合物や、モノー・ジー又はトリエタノールアミン、モノー・ジー又はトリメチルアミン、モノー・ジー又はトリエチルアミン、モノー又はジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノー・ジー又はトリエチルアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

[0307] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤が挙げられる。

[0308] 有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

現像処理の条件には特に制限はないが、現像温度は通常10℃以上、中でも15℃以上、更には20℃以上、また、通常50℃以下、中でも45℃以下、更には40℃以下の範囲が好ましい。現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法などの何れかの方法によることができる。

[0309] [3-7] 熱硬化処理

現像後のカラーフィルタには、熱硬化処理を施す。この際の熱硬化処理条件は、温度は通常100℃以上、好ましくは150℃以上、また、通常280℃以下、好ましくは250℃以下の範囲で選ばれ、時間は5分間以上、

60分間以下の範囲で選ばれる。これら一連の工程を経て、一色のパターンニング画像形成は終了する。この工程を順次繰り返し、ブラック、赤色、緑色、青色をパターンニングし、カラーフィルタを形成する。なお、4色のパターンニングの順番は、上記した順番に限定されるものではない。

[0310] なお、本発明に係るカラーフィルタは、上記した製造方法の他に、（１）溶剤、色材としての塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料、バインダー樹脂としてのポリイミド系樹脂を含む硬化性着色樹脂組成物を、基板に塗布し、エッチング法により画素画像を形成する方法によっても製造することができる。また、（２）塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む着色樹脂組成物を着色インキとして用い、印刷機によって、透明基板上に直接画素画像を形成する方法や、（３）塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む着色樹脂組成物を電着液として用い、基板をこの電着液に浸漬させ所定パターンにされたITO電極上に、着色膜を析出させる方法などが挙げられる。更に、（４）塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む着色樹脂組成物を塗布したフィルムを、透明基板に貼りつけて剥離し、画像露光、現像し画素画像を形成する方法や、（５）塩素化臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む着色樹脂組成物を着色インキとして用い、インクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法、などが挙げられる。カラーフィルタの製造方法は、着色樹脂組成物の組成に応じ、これに適した方法が採用される。

[0311] [3-8] 透明電極の形成

本発明に係るカラーフィルタは、このままの状態画像上にITOなどの透明電極を形成して、カラーディスプレイ、液晶表示装置などの部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるため、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミドなどのトップコート層を設けることもできる。また一部、平面配向型駆動方式（IPSモード）などの用途においては、透明電極を形成しないこともある。

[0312] [4] 画像表示装置（パネル）

次に、本発明の画像表示装置について説明する。本発明の画像表示装置は

、前述のカラーフィルタを有する。以下、画像表示装置として、液晶表示装置及び有機EL（Electro Luminescence）表示装置について詳述する。

[0313] [4-1] 液晶表示装置

本発明に係る液晶表示装置の製造方法について説明する。本発明に係る液晶表示装置は、通常、上記本発明に係るカラーフィルタ上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサを散布した後、対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成し、形成した液晶セルに液晶を注入し、対向電極に結線して完成する。配向膜は、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法及び／又はフレキソ印刷法が採用され、配向膜の厚さは数10nmとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行なった後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調整する表面状態に加工される。

[0314] スペーサは、対向基板とのギャップ（隙間）に応じた大きさのものが用いられ、通常2～8μmのものが好適である。カラーフィルタ基板上に、フォトリソグラフィ法によって透明樹脂膜のフォトスペーサ（PS）を形成し、これをスペーサの代わりに活用することもできる。対向基板としては、通常、アレイ基板が用いられ、特にTFT（薄膜トランジスタ）基板が好適である。

[0315] 対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常2μm以上、8μm以下の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。シール材は、UV照射及び／又は加熱することによって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

周辺をシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶を液晶セル内に注入する。液晶セル内の減圧度は、通常 1×10^{-2} Pa以上、好ましくは 1×10^{-3} Pa以上、また、通常1

$\times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下の範囲である。また、減圧時に液晶セルを加温するのが好ましく、加温温度は通常 30°C 以上、好ましくは 50°C 以上、また、通常 100°C 以下、好ましくは 90°C 以下の範囲である。

[0316] 減圧時の加温保持は、通常 10 分間以上、60 分間以下の範囲とされ、その後、液晶中に浸漬される。液晶を注入した液晶セルは、液晶注入口を、UV 硬化樹脂を硬化させて封止することによって、液晶表示装置（パネル）が完成する。

液晶の種類には特に制限がなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物等、従来から知られている液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶等の何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメスティック液晶及びコレステリック液晶等が知られているが、何れであってもよい。

[0317] [4-2] 有機 EL 表示装置

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

[0318] 有機発光体 500 の積層方法としては、カラーフィルタ上面へ透明陽極 50、正孔注入層 51、正孔輸送層 52、発光層 53、電子注入層 54、及び陰極 55 を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体 500 を無機酸化膜 40 上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機 EL 素子 100 は、パッシブ駆動方式の有機 EL 表示装置にもアクティブ駆動方式の有機 EL 表示装置にも適用可能である。

実施例

[0319] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお

、下記実施例において「部」は「質量部」を表わす。

[0320] <緑色顔料>

実施例及び比較例では、表 1 に記載の緑色顔料 A 及び B を用いた。

なお、表 1 中の平均塩素原子数、平均臭素原子数は、蛍光 X 線ファンダメンタルパラメーター法（F P 法）によって測定した値であり、亜鉛フタロシアン 1 分子が有する 16 個の置換サイトに占める塩素原子数、臭素原子数の平均値である。また、塩素化臭素化亜鉛フタロシアンは、亜鉛フタロシアン 1 分子にある 16 個の水素原子の全部又は一部を塩素原子や臭素原子で置換したものであるため、16 から平均塩素原子数と平均臭素原子数との和を減ずることにより、平均水素原子数を算出した。また、平均塩素原子数及び平均臭素原子数は、F P 法で測定した亜鉛原子、塩素原子及び臭素原子の質量比から、亜鉛原子 1 個当たりの相対値として算出した。なお、蛍光 X 線評価装置は、理学電機工業株式会社製 R I X-3000 を使用し、X 線管球は R h 50 k V / 50 m A で使用し、測定径 30 m m ϕ、真空雰囲気下にて測定した。測定試料の量は 2 g とし、加圧成型（30 m m ϕ、200 k N）して用いた。また、1 分子中の平均塩素原子数及び平均臭素原子数は、該測定試料全体における平均値とした。R I X-3000 の画面上で設定したその他の詳細条件を表 2 に示す。また、緑色顔料 B は C. I. ピグメントグリーン 58 である。

[0321] [表1]

表 1

	種類	平均塩素原子数 [個/16個]	平均臭素原子数 [個/16個]	平均水素原子数 [個/16個]
緑色顔料 A	塩素化臭素化亜鉛 フタロシアン	2.0	9.3	4.7
緑色顔料 B	塩素化臭素化亜鉛 フタロシアン	2.0	12.6	1.4

[0322]

[表2]

表2

	スペクトル	スリット	分光結晶	検出器	1次フィルタ	アッテネーター
Br	Kb1	COARSE	LIF1	シンチレーションカウンタ	OUT	1/1
Zn	Ka	COARSE	LIF1	シンチレーションカウンタ	OUT	1/1
C	Ka	5 S	RX60	プロポーションカウンタ	OUT	1/1
N	Ka	5 S	RX40	プロポーションカウンタ	OUT	1/1
Cl	Ka	FINE	GE	プロポーションカウンタ	OUT	1/1

[0323] また、表3には、表1と同一の緑色顔料A及びBについて燃焼イオンクロマトグラフィーにて測定した塩素原子含有割合と臭素原子含有割合を記載した。具体的には、各顔料を安息香酸エチルに溶解後、燃焼装置にて燃焼し、その燃焼ガスを過酸化水素吸収液に吸収させ、その吸収液中のイオンをイオンクロマトグラフィーにて測定した。

なお、表3中に記載した、緑色顔料A及びBの一分子中に含まれる平均水素原子数は、レーザー脱離イオン化法 (Laser Desorption / Ionization、LDI) ー質量分析法 (Mass Spectrometry、MS) にて測定した値である。測定は、顔料1～3mgを100mgのTHF (テトラヒドロフラン) もしくはNMP (N-メチルピロリドン) に溶解させ、超音波をかけてから、その溶液を数μLプレートヘマウントし、BRUKER社製autoflex speedにて反射モード、Positiveモードにて、レーザーパワー：約40%～60%、500shots×3、m/z=300～3000の条件にて行った。また、緑色顔料Aのマススペクトルを図2に、緑色顔料Bのマススペクトルを図3に示す。一分子中に含まれる平均水素原子数は以下の手順で測定した。

まず、マススペクトルにおける最大ピーク強度を基準とし、その40%強度を閾値とした。次いで、該閾値以上のピークを計算対象のピークとし、各々のピークごとにピークトップにおける分子量から水素原子数を算出し、それらを平均することで、平均水素原子数を算出した。

[0324]

[表3]

表3

	種類	塩素原子含有割合 [質量%]	臭素原子含有割合 [質量%]	一分子中に含まれる平均 水素原子数
緑色顔料A	塩素化臭素化亜鉛 フタロシアニン	4.2	54	6
緑色顔料B	塩素化臭素化亜鉛 フタロシアニン	3.3	58	0

[0325] <分散樹脂A>

以下の手順にて分散樹脂Aを合成した。

まず、反応槽として冷却管を付けたセパラブルフラスコを準備し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400質量部を仕込み、窒素置換したあと、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を90℃まで昇温した。

[0326] 一方、モノマー槽中にジメチルー2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート30質量部、メタクリル酸60質量部、メタクリル酸シクロヘキシル110質量部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5.2質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40質量部を仕込み、連鎖移動剤槽に*n*-ドデシルメルカプタン5.2質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27質量部を仕込み、反応槽の温度が90℃に安定してからモノマー槽および連鎖移動剤槽から滴下を開始し、重合を開始させた。温度を90℃に保ちながら滴下をそれぞれ135分かけて行い、滴下が終了して60分後に昇温を開始して反応槽を110℃にした。

[0327] 3時間、110℃を維持した後、セパラブルフラスコにガス導入管を付け、酸素/窒素=5/95 (v/v) 混合ガスのバブリングを開始した。次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル39.6質量部、2, 2' -メチレンビス (4-メチルー6-*t*-ブチルフェノール) 0.4質量部、トリエチルアミン0.8質量部を仕込み、そのまま110℃で9時間反応させた。

室温まで冷却し、分散樹脂Aとして、重量平均分子量8000、酸価10

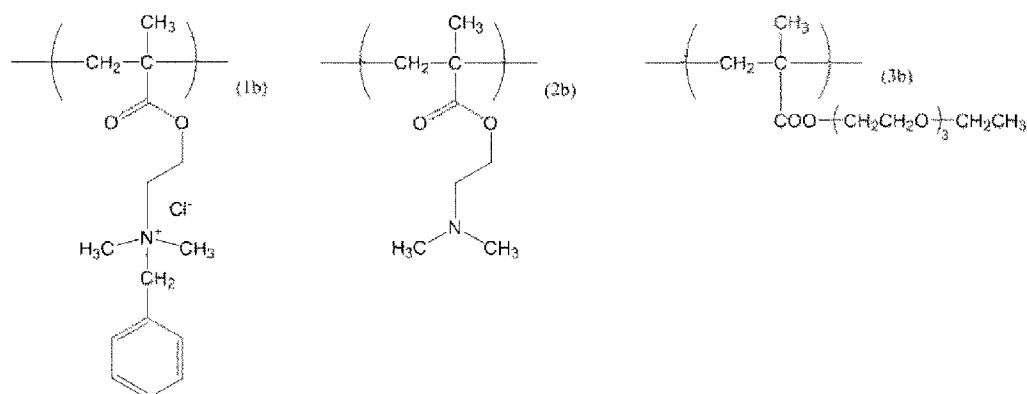
1 mg KOH / g の重合体溶液を得た。

[0328] <分散剤A：ビックケミー社製分散剤「BYK-LPN6919」>

窒素原子含有官能基を有するAブロックと、親溶媒性を有するBブロックからなるメタクリル酸系ABブロック共重合体。下記式(2b)及び(3b)の繰り返し単位を有し、かつ、下記式(1b)の繰り返し単位を有さない。アミン価は120 mg KOH / g、酸価は1 mg KOH / g 以下である。

[0329] Aブロックの全繰り返し単位中における下記式(2b)の含有割合は100モル%であり、Bブロックの全繰り返し単位中における(3b)の含有割合はそれぞれ、11モル%である。

[0330] [化24]



[0331] <バインダー樹脂A>

以下の手順にてバインダー樹脂Aを合成した。

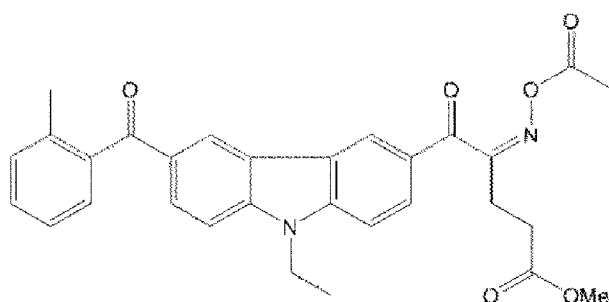
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145質量部を窒素置換しながら攪拌し120℃に昇温した。ここにスチレン20質量部、グリシジルメタクリレート57質量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート(日立化成(株)製FA-513M)82質量部を滴下し、更に120℃で2時間攪拌し続けた。次ぎに反応容器内を空気置換に変え、アクリル酸27質量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.7質量部およびハイドロキノン0.12質量部を投入し、120℃で6時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸(THPA)52質量部、トリエチルアミン0.7質量部を加え、120℃3.5時間反応させた。こうして

得られたバインダー樹脂AのGPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量M_wは約15000であった。

[0332] <光重合開始剤1>

実施例及び比較例では、光重合開始剤として、下記構造を有する、[9-エチル-6-(1-アセトキシイミノ-4-メチルオキシカルボニルブチル)カルバゾール-3-イル](2-メチルフェニル)ケトンを用いた。

[0333] [化25]



[0334] 上記構造式中の「Me」はメチル基を表す。

[0335] <界面活性剤A>

メガファック F-559 (DIC社製、フッ素系界面活性剤)

[0336] (実施例1～5、比較例1～3)

緑色顔料及び溶剤を表4に記載の種類及び量で用い、分散剤として分散剤Aを固形分換算で4.0質量部、分散樹脂として分散樹脂Aを固形分換算で4.0質量部、直径0.5mmのジルコニアビーズ225質量部を用い、それらをステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて6時間分散させて、実施例1～5及び比較例1～3の緑色顔料分散液を調製した。なお、表4中の沸点は1013.25hPaにおける値、蒸気圧は20℃における値である。また、表4中の溶剤1の配合量は、緑色顔料分散液中に含まれる総量である。

[0337]

[表4]

表 4

	緑色顔料		溶剤						
	緑色 顔料種	配合量 [質量部]	溶剤 1			溶剤 2			
			種類	配合量 [質量部]	沸点 [℃]	種類	配合量 [質量部]	沸点 [℃]	蒸気圧 [Pa]
実施例 1	A	12	PGMEA	64	146	DEGEA	16	217	5.6
実施例 2	A	12	PGMEA	64	146	DEGBEA	16	247	5.3
実施例 3	A	12	PGMEA	64	146	1,3-BGDA	16	232	0.026
実施例 4	A	12	PGMEA	64	146	EETP	16	170	200
実施例 5	A	12	PGMEA	64	146	MBA	16	171	369
比較例 1	A	12	PGMEA	64	146	BA	16	126	1200
比較例 2	A	12	PGMEA	64	146	PGMEA	16	146	500
比較例 3	B	12	PGMEA	64	146	PGMEA	16	146	500

- [0338] DEGEA : ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
 DEGBEA : ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート
 1, 3-BGDA : 1, 3-ブチレングリコールジアセテート
 EETP : 3-エトキシプロピオン酸エチル
 MBA : 3-メトキシブチルアセテート
 BA : 酢酸ブチル (ブチルアセテート)
 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0339] <着色樹脂組成物の調製>

前記の各顔料分散液に表 5 に示す他の成分を混合して、着色樹脂組成物を調製した。なお、表 5 中のバインダー樹脂及び光重合性モノマーの配合量は固形分換算値であり、溶媒の配合量は、バインダー樹脂及び光重合性モノマーに含まれる溶媒量を含む値である。

[0340] [表5]

表 5

成分の種類	成分の詳細	配合量 [質量部]
色材	表 2 の緑色顔料分散液	49.78
溶媒	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	44.18
バインダー樹脂	バインダー樹脂 A	3.15
光重合性モノマー	ジペンタエリスリトールとアクリル酸の反応物の無水琥珀酸変性物	2.64
光重合開始剤	光重合開始剤 1	0.25

[0341] <付着物評価>

日本国特開2007-270147号公報の実施例に記載の〔塗布適正評価方法(1)〕に準じて評価を実施した。

前述の手順により得られた着色樹脂組成物を、以下に記載する(1)～(4)の工程を経て評価するに当たって、アクチュエータのアームに試験片を取り付け、瓶に満たした着色樹脂組成物にその先端を繰り返し出し入れする操作を、自動的に行う制御装置を使用した。

(1) 雰囲気温度23℃で、長さ100mm×幅5mm×厚み0.6mmのガラス試験片の縦方向の先端部分20mmを、12.5mm/秒の速度で着色樹脂組成物中に浸漬し、その後4秒間維持した。

(2) 該ガラス試験片を、12.5mm/秒の速度で着色樹脂組成物から取り出し、該ガラス試験片の先端を下にして垂直に保持した後、雰囲気温度23℃、湿度55%、風速0.5±0.2m/秒の条件下で56秒間乾燥させた。

(3) 工程(1)及び(2)を合計120回繰り返し、該ガラス試験片に着色樹脂組成物由来の付着物を形成させた。

(4) ガラス片の付着物を顕微鏡にて観察した。その結果を表6に示す。なお、付着物の評価基準は以下のとおりである。また、表6中の()内の数値は、ガラス片全浸漬面積に対して、付着物で被覆された面積割合(%)を示す。

[0342] ○：ガラス片全浸漬面積に対して、付着物で被覆された面積割合が0%

△：ガラス片全浸漬面積に対して、付着物で被覆された面積割合が0%を超え、かつ、10%未満

×：ガラス片全浸漬面積に対して、付着物で被覆された面積割合が10%以上

[0343]

[表6]

表 6

	緑色 顔料種	溶剤 1 種	溶剤 2 種	付着物 評価結果
実施例 1	A	PGMEA	DEGEA	○ (0)
実施例 2	A	PGMEA	DEGBEA	○ (0)
実施例 3	A	PGMEA	1,3-BGDA	△ (1)
実施例 4	A	PGMEA	EEP	△ (3)
実施例 5	A	PGMEA	MBA	△ (4)
比較例 1	A	PGMEA	BA	× (30)
比較例 2	A	PGMEA	PGMEA	× (20)
比較例 3	B	PGMEA	PGMEA	○ (0)

[0344] 表 6 より、緑色顔料 A を用い、かつ、沸点が 217℃である DEGEA を用いた実施例 1 や、沸点が 247℃である DEGBEA を用いた実施例 2 は、ガラス片に付着物がほとんど見られず非常に良好である。また、沸点が 232℃である 1,3-BGDA を用いた実施例 3、沸点が 170℃である EEP を用いた実施例 4 や沸点が 171℃である MBA を用いた実施例 5 も、ガラス片に付着物がわずかにしか見られず良好である。このように、沸点が 150℃以上の高沸点溶剤を用いることで、付着物評価の (2) 工程中の 56 秒間の乾燥時により乾燥しにくくなり湿潤状態を保ちやすくなり、次に実施する (1) 工程中の 4 秒間の浸漬時に着色樹脂組成物により再度溶解しやすくなって、ガラス片に残存する付着物の量が低減されたものと思われる。

他方、沸点が 126℃である BA を用いた比較例 1 や、沸点が 146℃である PGMEA のみを用いた比較例 2 では、ガラス片に付着物が非常に多くみられた。

また、緑色顔料 B を用いた比較例 3 では、沸点が 150℃以上の高沸点溶剤を含まないにも関わらず、ガラス片に付着物がほとんど見られないことが確認された。詳細な理由は不明であるが、緑色顔料 B は一分子中に含まれる平均水素原子数が非常に少なく、顔料の濡れ性や吸着性が良好であり、分散剤や分散樹脂の顔料からの脱離が少なく、顔料表面を十分に被覆している為に、溶剤への溶解性が良好であるからだと考えられる。

[0345] 表 6 の結果を総合すると、緑色顔料 A を用いた場合において、比較的沸点

の高い溶媒を用いた実施例 1 ～ 5 の着色樹脂組成物は、比較的沸点の低い溶媒を用いた比較例 1 及び 2 の着色樹脂組成物と比較して、ガラス片の付着物が少ない傾向にあり、塗布特性が非常に高いと言える。

[0346] (実施例 6 ～ 11)

緑色顔料及び溶剤を表 7 の種類及び量で用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 ～ 11 の緑色顔料分散液を調製した。なお、表 7 中の沸点は 1013.25 hPa における値、蒸気圧は 20℃ における値である。また、表 7 中の溶剤 1 の配合量は、緑色顔料分散液中に含まれる総量である。

[0347] [表7]

表 7

	緑色顔料		溶剤										
	緑色顔料種	配合量 [質量部]	溶剤1			溶剤2				溶剤3			
			種類	配合量 [質量部]	沸点 [℃]	種類	配合量 [質量部]	沸点 [℃]	蒸気圧 [Pa]	種類	配合量 [質量部]	沸点 [℃]	蒸気圧 [Pa]
実施例6	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	40	232	0.026	—	—	—	—
実施例7	A	12	PGMEA	16	146	1,3-BGDA	64	232	0.026	—	—	—	—
実施例8	A	12	PGMEA	40	146	MBA	40	171	369	—	—	—	—
実施例9	A	12	PGMEA	16	146	MBA	64	171	369	—	—	—	—
実施例10	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	30	232	0.026	MBA	10	171	369
実施例11	A	12	PGMEA	40	146	1,3-BGDA	10	232	0.026	MBA	30	171	369

[0348] <着色樹脂組成物の調製>

表 7 の各顔料分散液に表 8 に示す他の成分を混合して、着色樹脂組成物を調製した。なお、表 8 中のバインダー樹脂及び光重合性モノマーの配合量は固形分換算値であり、溶媒の配合量は、バインダー樹脂及び光重合性モノマーに含まれる溶媒量を含む値である。

[0349] [表8]

表 8

成分の種類	成分の詳細	配合量 [質量部]
色材	表7の緑色顔料分散液	49.78
溶媒	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	44.18
バインダー樹脂	バインダー樹脂A	3.14
光重合性モノマー	ジベンタエリスリトールとアクリル酸の反応物の無水琥珀酸変性物	2.63
光重合開始系成分	光重合開始剤1	0.25
界面活性剤	界面活性剤A	0.02

[0350] 次に、実施例 1 と同様に、前述の方法で付着物評価を行った。その結果を

、実施例 3 及び実施例 5 の結果と共に表 9 に示す。

[0351] [表9]

表 9

	綠色 顔料種	溶劑						付着物 評価結果
		溶劑1		溶劑2		溶劑3		
		種類	配合量 [質量部]	種類	配合量 [質量部]	種類	配合量 [質量部]	
実施例3	A	PGMEA	64	1,3-BGDA	16	－	－	△ (1)
実施例6	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	40	－	－	○ (0)
実施例7	A	PGMEA	16	1,3-BGDA	64	－	－	○ (0)
実施例5	A	PGMEA	64	MBA	16	－	－	△ (4)
実施例8	A	PGMEA	40	MBA	40	－	－	△ (1)
実施例9	A	PGMEA	16	MBA	64	－	－	○ (0)
実施例10	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	30	MBA	10	○ (0)
実施例11	A	PGMEA	40	1,3-BGDA	10	MBA	30	○ (0)

[0352] 表 9 より、実施例 3、6 及び 7 の比較、並びに実施例 5、8 及び 9 の比較から、高沸点溶剤の含有割合を高くすることで、付着物で被覆された面積割合が小さくなる傾向がみられた。また、実施例 6、10 及び 11 の比較から、高沸点溶剤を 1 種用いた場合と、2 種以上用いた場合とで、付着物で被覆された面積割合に違いはないことが確認された。

[0353] <高温処理後の膜しわ評価>

次に、実施例 8、比較例 2、3 及び 4 の着色樹脂組成物を用いて、高温処理後の膜しわの評価を行った。なお、比較例 4 は、緑色顔料種を緑色顔料 B に換えた以外は実施例 8 と同様にして得たものである。

まず、50 mm 角、厚さ 0.6 mm のガラス基板（旭硝子社製、AN100）上に、着色樹脂組成物をスピンコーターで塗布した後、80℃で3分間乾燥した。なお、塗布膜厚は、ポストベーク後の色度（ s_x , s_y ）が C 光源で（0.250, 0.580）となるように設定した。次いで、2 kW 高圧水銀灯により、40 mJ/cm² の露光量で全面露光処理を行った。その後、230℃のオーブンにて30分間ポストベークを行った。

[0354] こうして得られた高温処理基板の膜表面について、 S_q （二乗平均平方根偏差粗さ、nm）、 S_a （算術平均粗さ、nm）、 S_z （粗さの最大高さ、nm）を、マイクロマップ（（株）菱化システム社製、三次元非接触表面形状計測システム）により測定した。測定は、50 倍の光学レンズを用い、F

ocusモードで12800nm×6400nmの視野において行った。なお、Sq、Sa及びSzはISO 25178に準拠して算出した。その結果を表10に示す。

また、測定にて得られたプロファイルを図4（実施例8）、図5（比較例2）、図6（比較例4）及び図7（比較例3）に示す。図4～7のプロファイルにおいて、横幅は12800nm、奥行きは6400nmである。なお、各図中に見られる数十個の凹凸が、膜しわに相当する。

[0355] [表10]

表10

	綠色 顏料種	溶劑				Sq [nm]	Sa [nm]	Sz [nm]
		溶劑1		溶劑2				
		種類	配合量 [質量部]	種類	配合量 [質量部]			
実施例8	A	PGMEA	40	MBA	40	2.8	2.2	41
比較例2	A	PGMEA	40	PGMEA	40	3.9	3.1	60
比較例4	B	PGMEA	40	MBA	40	4.8	3.5	86
比較例3	B	PGMEA	40	PGMEA	40	6.9	5.4	80

[0356] 表10より、緑色顔料Aを用い、かつ、高沸点溶剤を用いた実施例8は、Sq、Sa及びStのいずれも値が小さく、膜しわが効果的に抑制されていることが確認された。特に、SqとSaとの差が小さく、Stの値が小さいことから、しわに起因する表面の凹凸が少なく、また、測定視野におけるしわのバラツキもないことが確認された。近年の広色域化に伴いカラーフィルタ中の顔料濃度が高くなり、それに伴い膜しわが発生する傾向がある。膜しわが生じると、それに伴い色ムラが発生し、パネル形成時の断線不良等の問題も生じる。そこで、本発明の着色樹脂組成物や顔料分散液を用いることで、広色域化した場合でも膜しわの発生が抑制でき、さらに、色ムラやパネル形成時の断線不良等をも効果的に抑制できることが示唆された。

[0357] 一方で、緑色顔料Aを用い、かつ、高沸点溶剤を用いなかった比較例2は、Sq、Sa及びStのいずれも値が大きく、膜しわが発生していることが確認された。特に、SqとSaとの差が小さく、Stの値が大きいことから、測定視野において全面的にしわが発生していることが確認された。

[0358] 他方、緑色顔料Bを用いた比較例4及び3は、Sq、Sa及びStのいずれ

れも値が非常に大きく、膜しわが発生していることが確認された。特に、高沸点溶剤の使用によって S_q 及び S_a の値が改善しているものの、高沸点溶剤の使用有無に寄らず S_t の値が大きいことから、高沸点溶剤を使用することによって部分的に膜しわが改善されるものの、部分的には大きな膜しわが残ってしまっていることが確認された。

[0359] これらの結果の違いは、後述のとおり、緑色顔料 A は緑色顔料 B に比べて着色力が高いため、同一の色度の膜を得るために必要な膜厚が緑色顔料 A のほうが薄くできるため、揮発成分である溶剤量を相対的に少なくすることができ、また、熱変形に寄与する成分であるバインダー樹脂等の成分の量も相対的に少なくすることができているからだと考えられる。また、緑色顔料 B に比べて緑色顔料 A を用いた場合には、高沸点溶剤の使用によって S_t の値が大きく改善しているが、詳細な理由は不明であるが、緑色顔料 B に対して緑色顔料 A は平均水素原子数が所定値以上となっているため、溶媒との親和性が大きくなり、高沸点溶剤が膜全体に均一に存在しやすくなり、膜の全面において揮発成分の蒸発を抑制することができ、その結果として膜の全面において膜しわの発生を抑制できたものと考えられる。

[0360] <着色力評価>

表 4 に記載の比較例 2 又は比較例 3 の緑色顔料分散液と、以下に記載の黄色顔料分散液とを用い、顔料分散液の使用量を表 11 に記載の量に変更した以外は前記<着色樹脂組成物の調製>と同様の方法で、着色樹脂組成物を調製した。なお、顔料分散液の使用量は、膜厚 $2.00\ \mu\text{m}$ の塗膜を作製した際の、C 光源における色度が $s_x = 0.280$ 、 $s_y = 0.600$ となるように調整したものである。また、表 11 に記載の顔料濃度は、着色樹脂組成物の全固形分に対する全顔料の含有割合である。

[0361] <黄色顔料分散液の調製>

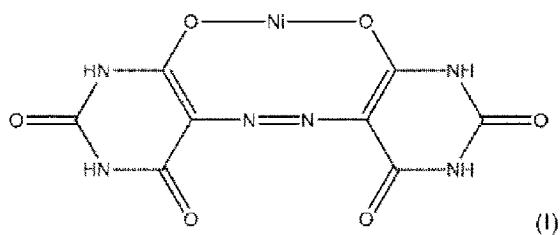
黄色顔料として黄色顔料 C を固形分換算で 12.0 質量部、分散剤として分散剤 A を固形分換算で 4.0 質量部、分散樹脂として分散樹脂 A を固形分換算で 4.0 質量部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルアセテ-

ト 80.0 質量部、直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 225 質量部を用い、それらをステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて 6 時間分散させて、黄色顔料分散液を調製した。

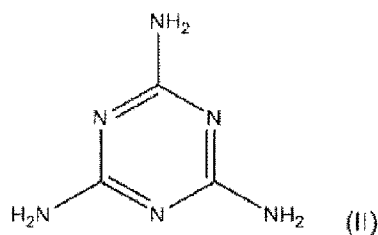
[0362] <黄色顔料 C>

黄色顔料 C として、下記式 (I) で表されるアゾバルビツール酸のニッケルとの 1 : 1 錯体又はその互換異性体に、下記式 (II) で表される化合物が挿入されてなるニッケルアゾ錯体 (E 4 G N-G T、ランクセス社製) を用いた。

[0363] [化 26]



[0364] [化 27]



[0365] [表 11]

表 1 1

	緑色顔料分散液		黄色顔料分散液		顔料濃度 [質量%]
	緑色 顔料種	配合量 [質量部]	黄色 顔料種	配合量 [質量部]	
参考例 1	A	9.2	C	13.8	23
参考例 2	B	29.7	C	13.3	43

[0366] 表 1 1 より緑色顔料 B を用いた参考例 2 に対して、緑色顔料 A を用いた参考例 1 は、顔料濃度が低く着色力が高いことが分かる。顔料濃度が小さいと、バインダー樹脂、光重合性モノマーや光重合開始剤等を、固形分換算でよ

り多く用いることができるため、現像性や信頼性等多くの特性に対して有利である。詳細な理由は不明であるが、同顔料濃度での透過スペクトルを比較した場合、一分子中に含まれる平均水素原子数の影響により、緑色顔料Aは緑色顔料Bに比べてピークの半値幅が狭く、赤色や青色の透過光を効果的に遮蔽しているからだと考えられる。

[0367] (実験例1～6、比較実験例1～5)

表12に記載の緑色顔料、黄色顔料C、分散剤A、分散樹脂A、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）と、直径0.5mmのジルコニアビーズ225質量部をステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて6時間分散させて、緑色顔料分散液A及びBを調製した。なお、表中の「溶剤」以外の成分の配合量は固形分換算値である。

[0368] [表12]

表12

	緑色顔料		黄色顔料C	分散剤A	分散樹脂A	溶剤
	種類	配合量 [質量部]	配合量 [質量部]	配合量 [質量部]	配合量 [質量部]	配合量 [質量部]
緑色顔料分散液A	緑色顔料A	7.4	5.2	3.2	4.2	80.0
緑色顔料分散液B	緑色顔料B	12.1	0.5	3.2	4.2	80.0

[0369] <着色樹脂組成物の調製>

前記の各顔料分散液に表13に示す他の成分を混合して、着色樹脂組成物を調製した。なお、緑色顔料種と光重合開始剤種の組み合わせは、表14に記載の通りとした。

なお、表13中のバインダー樹脂及び光重合性モノマーの配合量は固形分換算値であり、溶媒の配合量は、バインダー樹脂及び光重合性モノマーに含まれる溶媒量を含む値である。

[0370]

[表13]

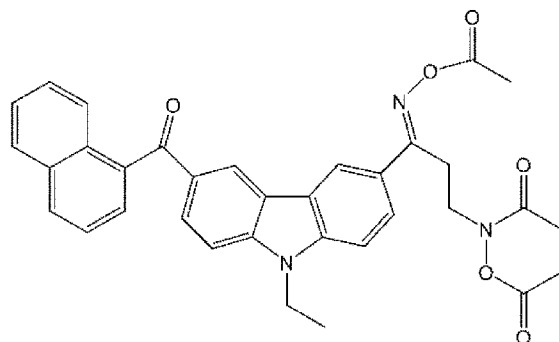
表 1 3

成分の種類	成分の詳細	配合量 [質量部]
顔料分散液	緑色顔料分散液A又はB	44.3
溶媒	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート	48.5
バインダー樹脂	バインダー樹脂A	2.5
光重合性モノマー	ジペンタエリスリトールとアクリル酸の反応物の無 水琥珀酸変性物	4.3
光重合開始剤	光重合開始剤A～I	0.4

[0371] 表 1 4 中の光重合開始剤 A～I は以下のとおりである。

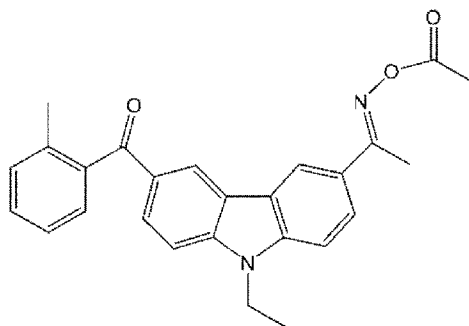
[0372] <光重合開始剤 A> 以下の化学構造を有するオキシムエステル系化合物

[0373] [化28]



[0374] <光重合開始剤 B> Irgacure OXE02 (BASF 社製)

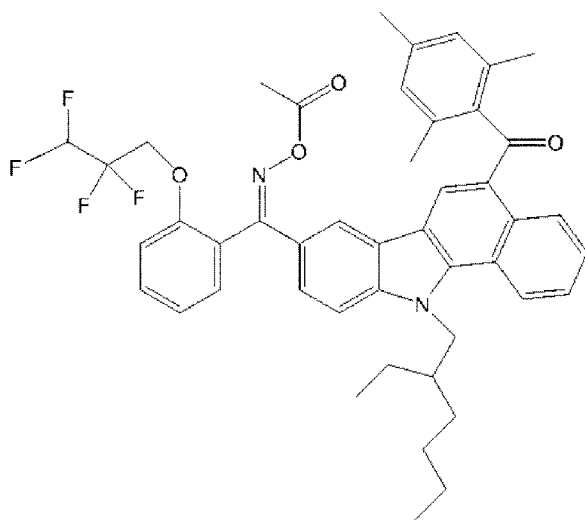
[0375] [化29]



[0376] <光重合開始剤 C> Irgacure OXE03 (BASF 社製)

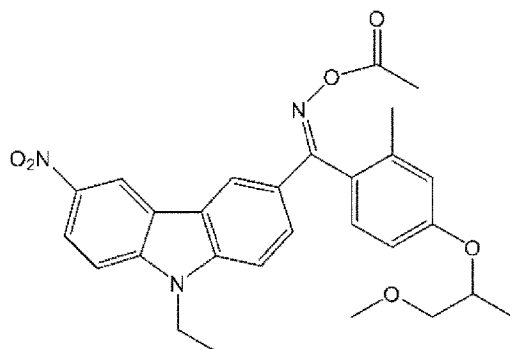
[0377]

[化30]



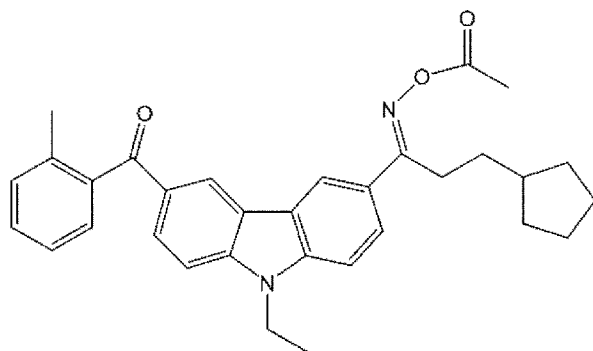
[0378] <光重合開始剤D> 以下の化学構造を有するオキシムエステル系化合物

[0379] [化31]



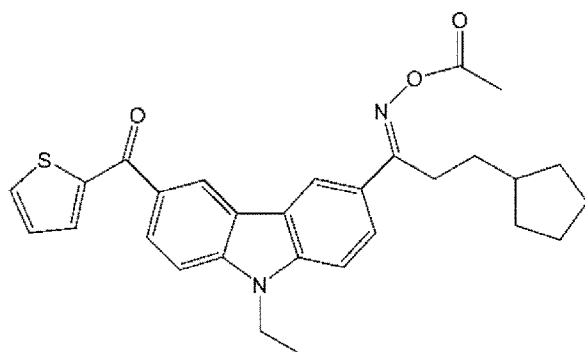
[0380] <光重合開始剤E> TR-PBG-304 (常州強力電子社製)

[0381] [化32]



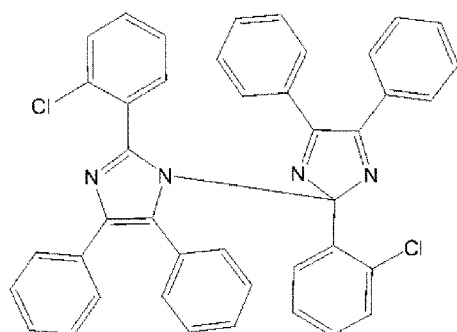
[0382] <光重合開始剤F> TR-PBG-314 (常州強力電子社製)

[0383] [化33]



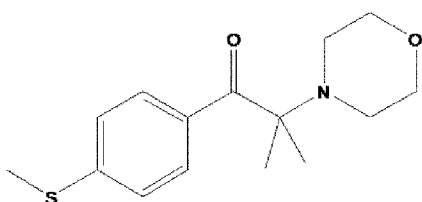
[0384] <光重合開始剤G> 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール (BCIM)

[0385] [化34]



[0386] <光重合開始剤H> Irgacure 907 (BASF社製)

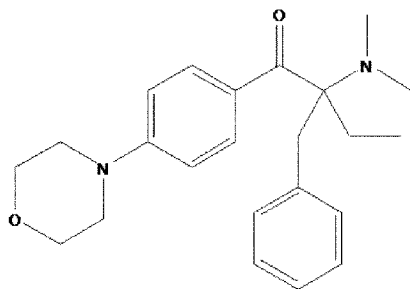
[0387] [化35]



[0388] <光重合開始剤I> Irgacure 369 (BASF社製)

[0389]

[化36]



[0390] <最小密着評価>

クロムが蒸着されたガラス基板上に、各着色樹脂組成物をそれぞれスピコート塗布し、80℃のホットプレートにて3分間プリベークを行った。塗布に際してはポストベーク後、塗膜の膜厚が2.0 μmとなるように回転数を調整した。

[0391] 次に、幅が1～50 μmの（1～10 μm：1 μmおき、15～50 μm：5 μmおき）直線状開口部を有するマスクパターンを150 μmギャップで設置し、これを通して高圧水銀灯によりサンプルを40 mJ/cm²で露光した後、0.04質量%水酸化カリウム水溶液を使用し、現像液温度23℃で0.25 MPa圧でスプレー現像した。現像した時間は、あらかじめ測定した着色樹脂組成物の溶解時間の2倍とした。基板は現像後、十分な水でリンスした後、クリーンエアで乾燥した。その後、230℃のオーブンにて30分間ポストベークを行った。

上記手順で得られた直線状パターンを光学顕微鏡で観測し、幅が異なる直線状マスクパターン中で、パターンが基板上に残存しているもののうち、対応するマスクの開口部の幅が最も小さいものを特定し、その開口部の幅を最小密着とした。その結果を表14に示す。

[0392] 表14より、比較実験例1や2のように緑色顔料Bを用いた場合には、光重合開始剤としてオキシムエステル系化合物を用いた場合と、オキシムエステル系化合物以外の開始剤を用いた場合の両方ともにおいて最小密着は良好であった。

一方で、比較実験例3～5のように緑色顔料Aを用いた場合には、光重合

開始剤としてオキシムエステル系化合物以外の開始剤を使用すると最小密着の値が大きく密着性が悪いと言える。他方、実験例 1～6 のように緑色顔料 A を用いた場合において、光重合開始剤としてオキシムエステル系化合物を使用することで最小密着の値が小さく密着性が良好であった。

緑色顔料 B に比べて、緑色顔料 A はその平均水素原子数が高く、それに伴う光吸収特性の違いに起因して塗膜内部まで十分に光硬化がしにくい傾向にあるが、光重合開始剤として、低波長領域により大きな吸収帯を有するオキシムエステル系化合物を用いることで、塗膜内部まで十分に光硬化ができ、微細なパターンを密着性良く形成することができたと考えられる。

[0393] <膜厚・着色力評価>

50 mm 角、厚さ 0.6 mm のガラス基板（旭硝子社製、AN100）上に、上記着色樹脂組成物をスピンコーターで塗布した後、80℃で3分間乾燥した。次いで、2 kW 高圧水銀灯により、40 mJ/cm²の露光量で全面露光処理を行った。

その後、230℃のオーブンにて30分間ポストベークを行った。

[0394] こうして得られた塗布基板について、日立製作所社製分光光度計 U-3310 により透過スペクトルを測定した。得られた透過スペクトルから、C 光源での色度を（ $s_x = 0.240$ 、 $s_y = 0.580$ ）とするために必要な膜厚を算出し、さらに膜厚を 2.00 μm とする為に必要な顔料濃度（全固形分に対する全顔料の質量%）を算出して着色力として評価した。その結果を表 14 に示す。

[0395] 表 14 より、緑色顔料 B を用いた比較実験例 1 や 2 に対して、緑色顔料 A を用いた実験例 1～6 は、必要顔料濃度が低く着色力が高いことが分かる。必要顔料濃度が小さいと、その分だけバインダー樹脂、光重合性モノマーや光重合開始剤等を固形分換算でより多く配合することができるため、現像性や信頼性等多くの特性に対して有利である。

着色力の差が生じる詳細な理由は不明であるが、同じ顔料濃度で透過スペクトルを比較した場合、緑色顔料 A は緑色顔料 B に比べてピークの半値幅が

狭くなっているため、赤色や青色の透過光を効果的に遮蔽している為であると考えられる。

[0396] [表14]

表 1 4

	顔料	開始剤	最少密着 [μ m]	膜厚 [μ m]	必要顔料濃度 [質量%]
実験例 1	緑色顔料A	開始剤A	5	2. 2 7	3 4
実験例 2	緑色顔料A	開始剤B	5	2. 2 0	3 3
実験例 3	緑色顔料A	開始剤C	4	2. 3 3	3 5
実験例 4	緑色顔料A	開始剤D	5	2. 2 7	3 4
実験例 5	緑色顔料A	開始剤E	4	2. 2 0	3 3
実験例 6	緑色顔料A	開始剤F	4	2. 2 0	3 3
比較 実験例 1	緑色顔料B	開始剤G	5	3. 3 3	5 0
比較 実験例 2	緑色顔料B	開始剤A	5	3. 4 7	5 2
比較 実験例 3	緑色顔料A	開始剤G	1 0	2. 0 7	3 1
比較 実験例 4	緑色顔料A	開始剤H	1 5	1. 9 4	2 9
比較 実験例 5	緑色顔料A	開始剤I	9	2. 0 0	3 0

[0397] 以上より、一分子中に含まれる平均水素原子数が所定量以上のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料とオキシムエステル系化合物を共用することで、着色力と密着性の両立を達成することができる。

[0398] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2015年3月27日出願の日本特許出願（特願2015-067187）、2015年10月20日出願の日本特許出願（特願2015-206474）、2015年10月21日出願の日本特許出願（特願2015-207298）及び2016年3月11日出願の日本特許出願（特願2016-048419）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0399] 100 有機EL素子

10 透明支持基板

- 2 0 画素
- 3 0 有機保護層
- 4 0 無機酸化膜
- 5 0 透明陽極

請求の範囲

- [請求項1] (A) 顔料、(B) 分散剤、(C) 溶剤、(D) バインダー樹脂、及び(E) 光重合開始剤を含有する着色樹脂組成物であって、
前記(A) 顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、
前記(C) 溶剤が、1013.25 hPaにおける沸点が150℃以上の高沸点溶剤を含む着色樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(C) 溶剤が、さらに1013.25 hPaにおける沸点が150℃未満の低沸点溶剤を含む、請求項1に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項3] 着色樹脂組成物に対する前記(C) 溶剤の含有割合が50質量%以上である、請求項1又は2に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(C) 溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合が0.5質量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項5] 前記高沸点溶剤の20℃における蒸気圧が400Pa以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(B) 分散剤が、窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(E) 光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物を用いて作成した画素を有する、カラーフィルタ。
- [請求項9] 請求項8に記載のカラーフィルタを有する、画像表示装置。
- [請求項10] (A) 顔料、(B) 分散剤、及び(C) 溶剤を含有する顔料分散液であって、
前記(A) 顔料が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、該ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一分子中に含まれる平均水素原子数が3以上であり、かつ、

前記（C）溶剤が、1013.25 hPaにおける沸点が150℃以上の高沸点溶剤を含む顔料分散液。

[請求項11] 前記（C）溶剤が、さらに1013.25 hPaにおける沸点が150℃未満の低沸点溶剤を含む、請求項10に記載の顔料分散液。

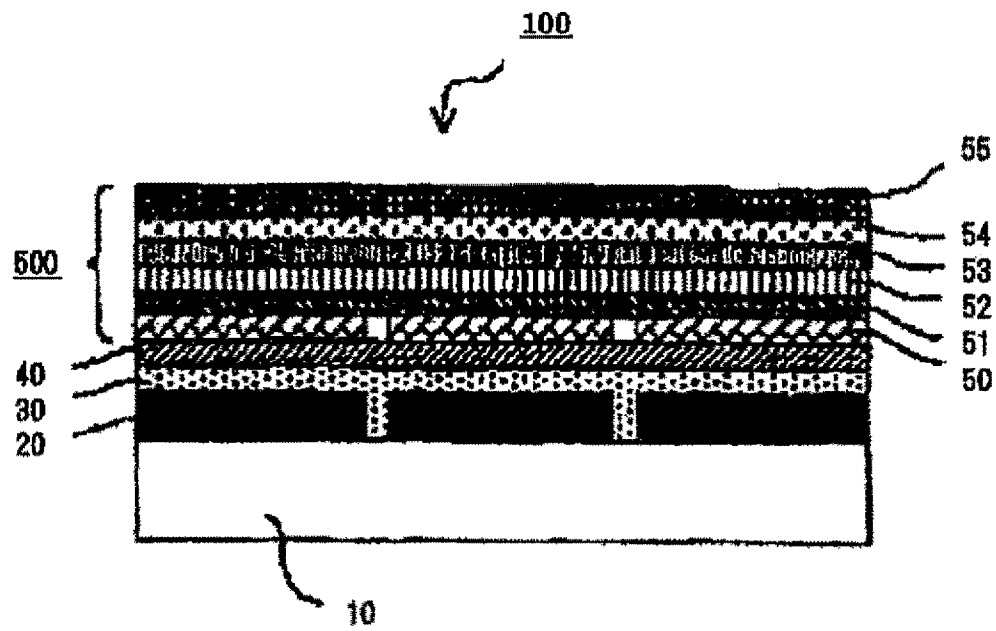
[請求項12] 顔料分散液に対する前記（C）溶剤の含有割合が50質量%以上である、請求項10又は11に記載の顔料分散液。

[請求項13] 前記（C）溶剤に対する前記高沸点溶剤の含有割合が1質量%以上である、請求項10～12のいずれか1項に記載の顔料分散液。

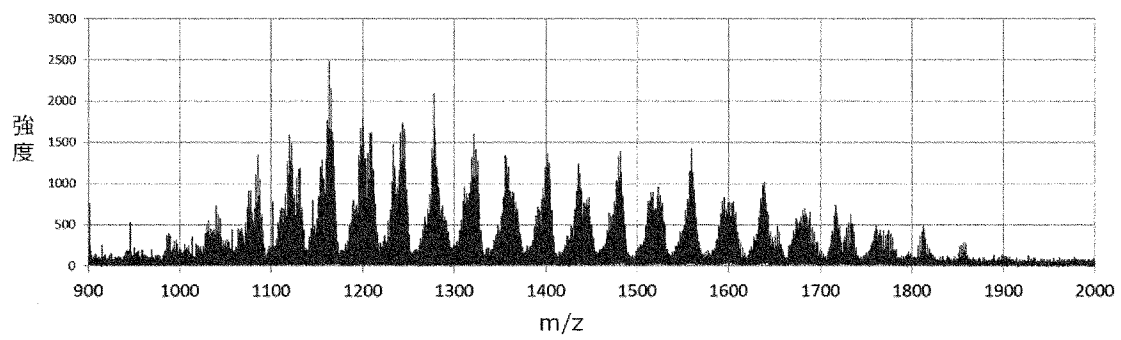
[請求項14] 前記高沸点溶剤の20℃における蒸気圧が400Pa以下である、請求項10～13のいずれか1項に記載の顔料分散液。

[請求項15] 前記（B）分散剤が、窒素原子を含む官能基を有するブロック共重合体を含む、請求項10～14のいずれか1項に記載の顔料分散液。

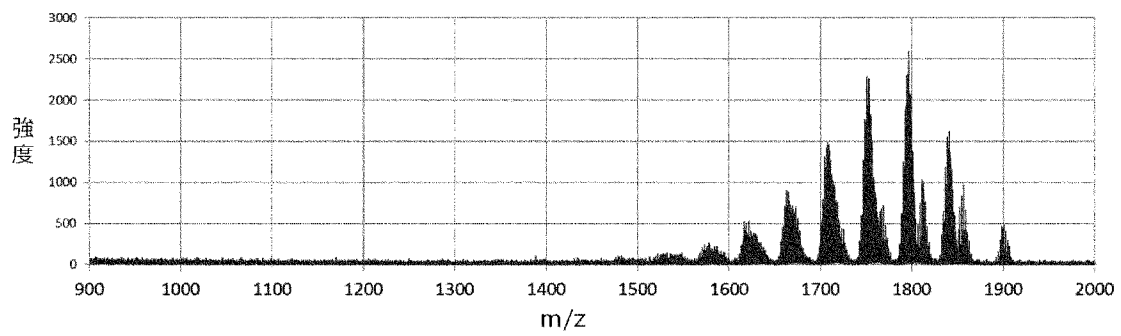
[図1]



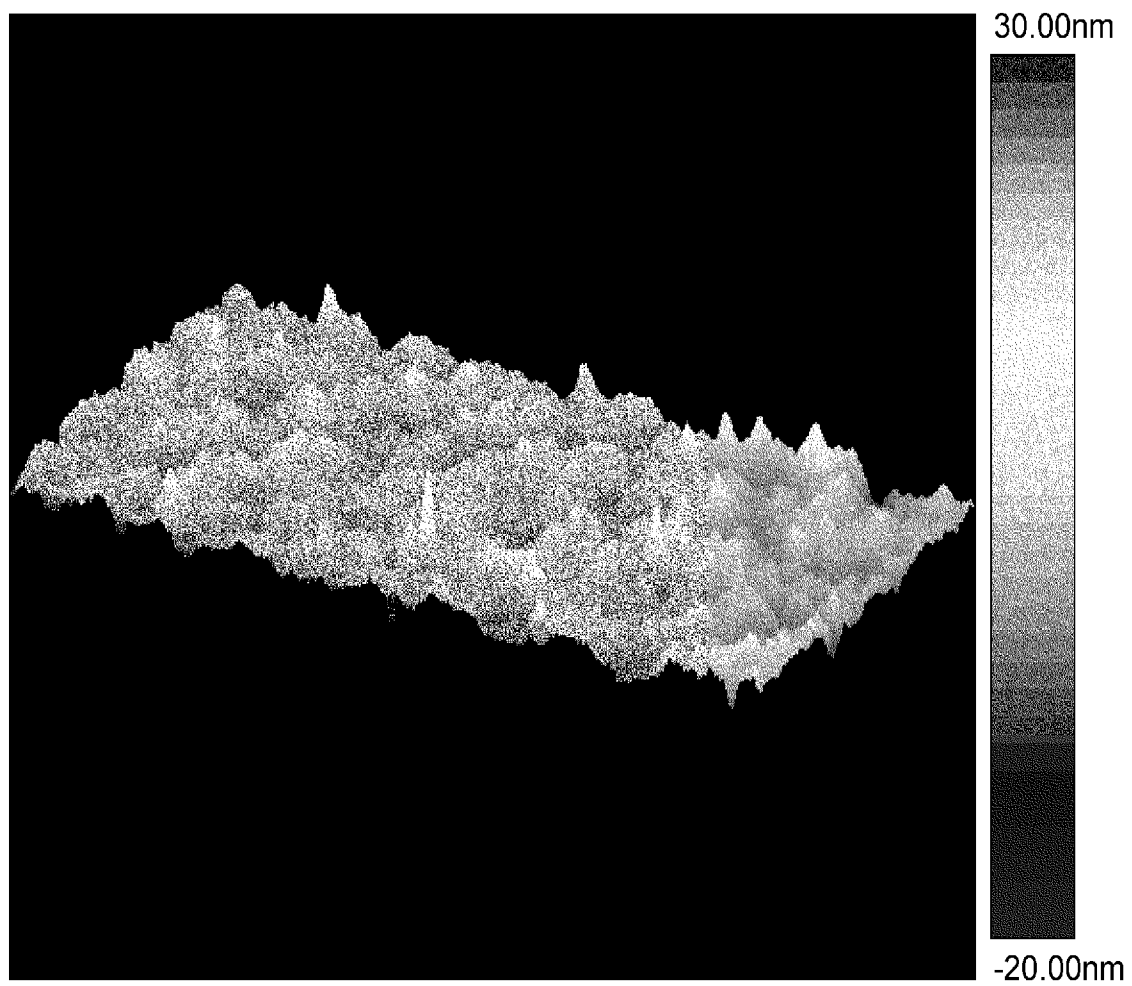
[図2]



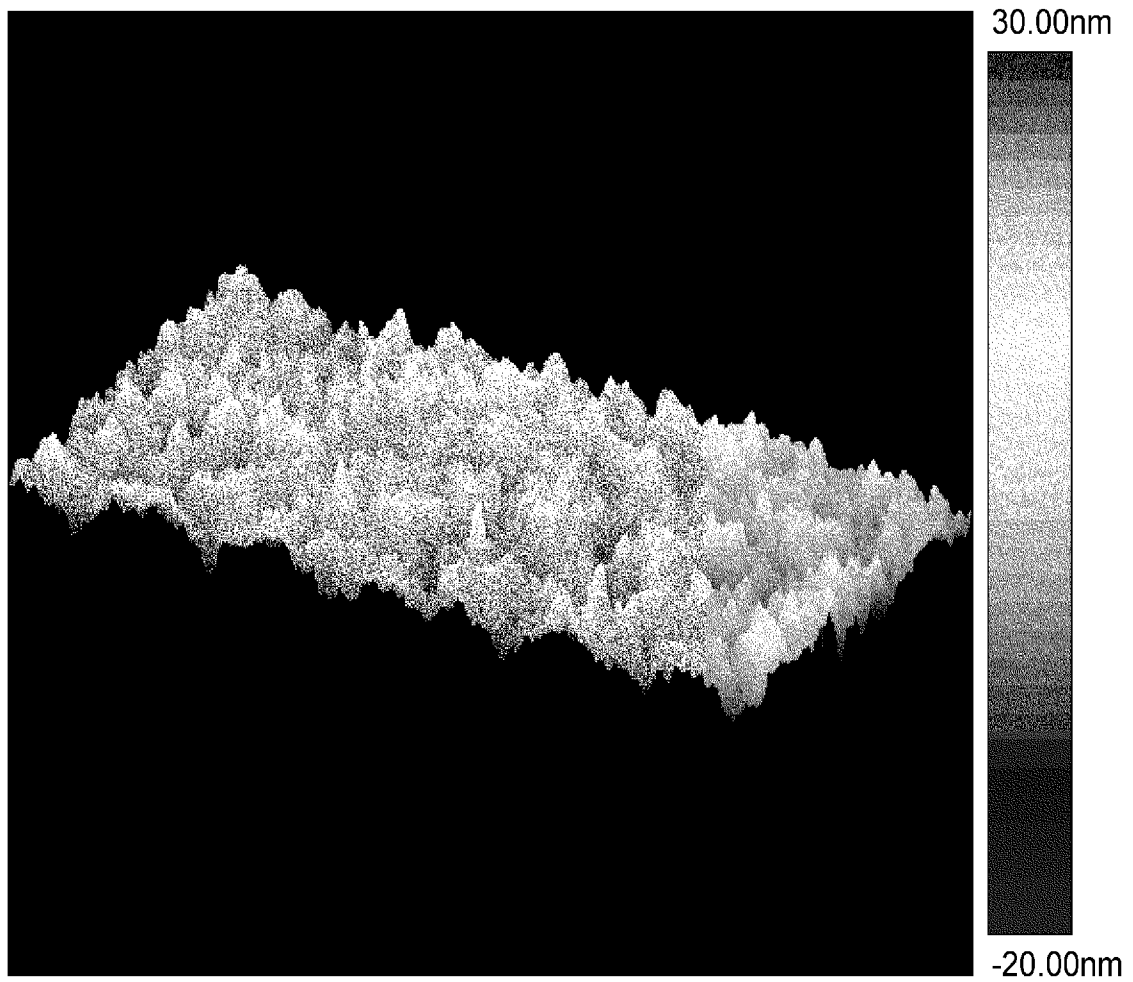
[図3]



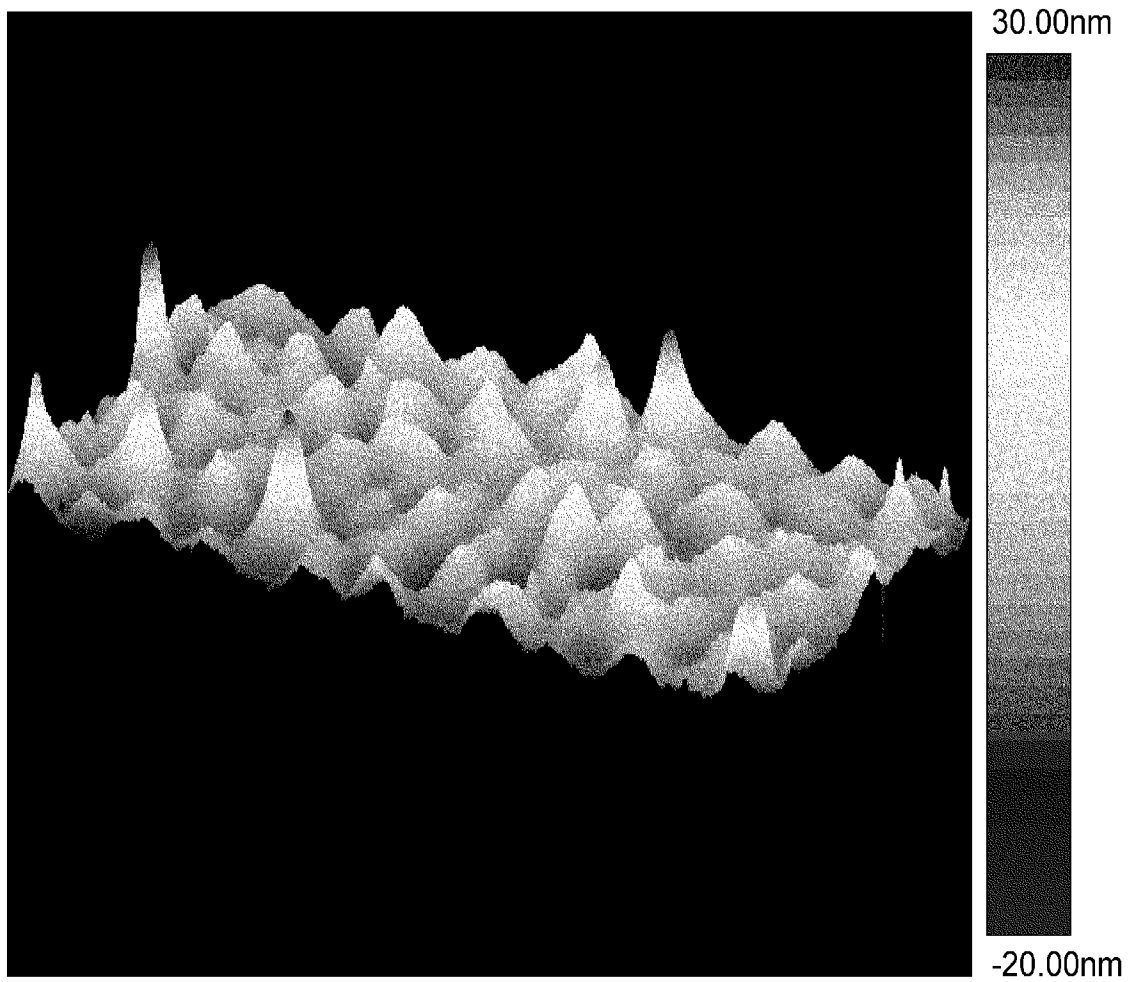
[図4]



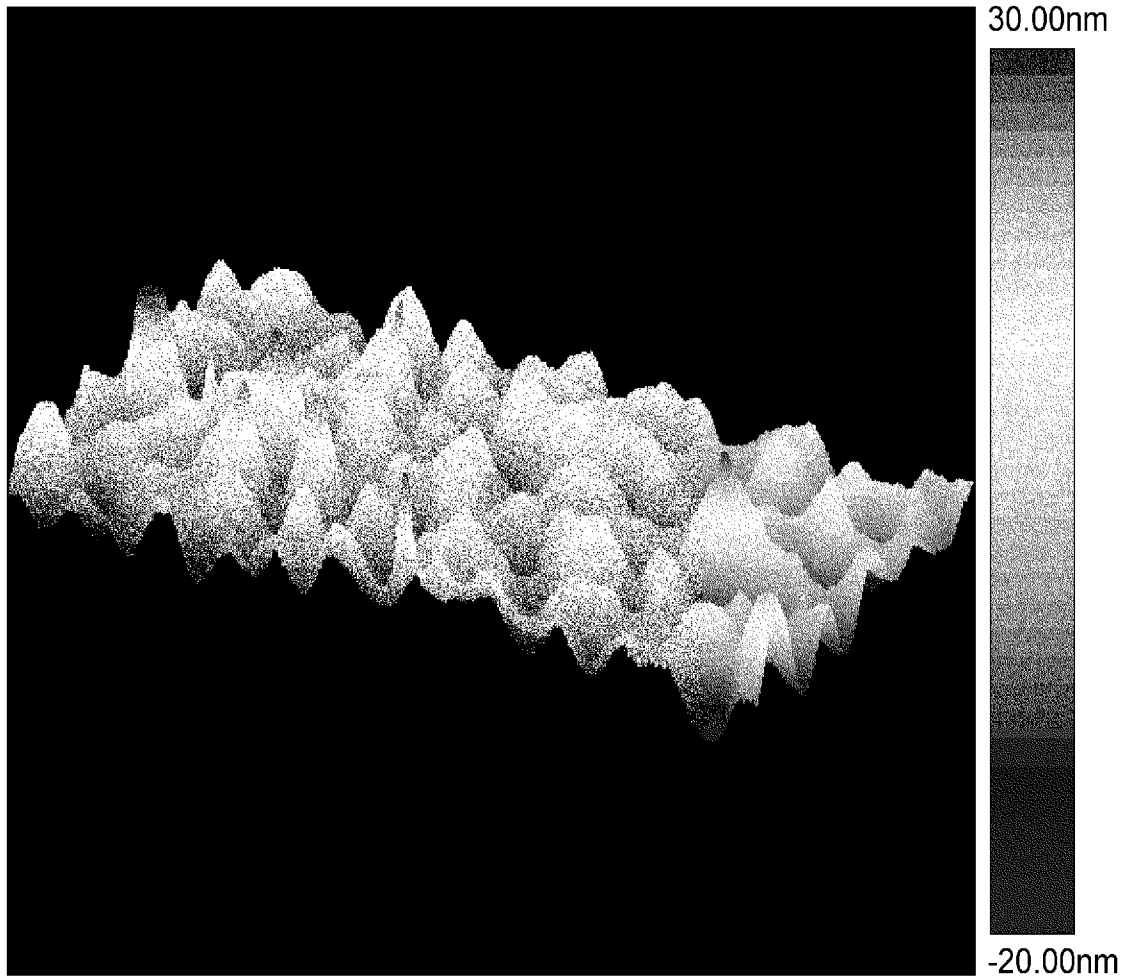
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/46(2006.01)i, C08K5/33(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09B47/04(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B67/46, C08K5/33, C08L101/00, C09B47/04, C09B67/20, C09D17/00, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/031, H01L51/50, H05B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2015-191208 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 November 2015 (02.11.2015), claims; paragraphs [0010] to [0016], [0040], [0041], [0042], [0043] (Family: none)	1-15
A	JP 2013-080204 A (JSR Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; paragraphs [0019] to [0023], [0030], [0031], [0063] to [0072], [0074] to [0082] & KR 10-2013-0031787 A & TW 201317285 A & CN 103412464 A	1-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2016 (11.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-197369 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims; paragraphs [0027], [0052], [0056], [0058] to [0065], [0072] to [0086] (Family: none)	1-15
A	JP 2010-163616 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0016], [0032] to [0046], [0047] to [0111], [0116] to [0192], [0199] to [0205] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-161821 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 June 2003 (06.06.2003), claims; paragraphs [0143], [0145], [0159] to [0171], [0180] to [0182], [0202] & WO 2002/052307 A1 & TW 548434 B	1-15
A	JP 2012-181512 A (Fujifilm Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; paragraphs [0029], [0039] to [0047], [0060] to [0064], [0065] to [0070] & WO 2012/108435 A1 & TW 201241100 A & CN 103339566 A & KR 10-2014-0006871 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059381

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H05B33/12(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B67/46(2006.01)i, C08K5/33(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09B47/04(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B67/46, C08K5/33, C08L101/00, C09B47/04, C09B67/20, C09D17/00, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/031, H01L51/50, H05B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2015-191208 A (株式会社日本触媒) 2015.11.02, 特許請求の範囲、[0010]-[0016]、[0040]、[0041]、[0042]、[0043] (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2013-080204 A (JSR株式会社) 2013.05.02, 特許請求の範囲、[0019]-[0023]、[0030]、[0031]、[0063]-[0072]、[0074]-[0082] & KR 10-2013-0031787 A & TW 201317285 A & CN 103412464 A	1 - 1 5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

6 1 9 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-197369 A (三菱化学株式会社) 2012. 10. 18, 特許請求の範囲、[0027]、[0052]、[0056]、[0058]-[0065]、[0072]-[0086] (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2010-163616 A (三菱化学株式会社) 2010. 07. 29, 特許請求の範囲、[0016]、[0032]-[0046]、[0047]-[0111]、[0116]-[0192]、[0199]-[0205] (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2003-161821 A (三菱化学株式会社) 2003. 06. 06, 特許請求の範囲、[0143]、[0145]、[0159]-[0171]、[0180]-[0182]、[0202] & WO 2002/052307 A1 & TW 548434 B	1 - 1 5
A	JP 2012-181512 A (富士フイルム株式会社) 2012. 09. 20, 特許請求の範囲、[0029]、[0039]-[0047]、[0060]-[0064]、[0065]-[0070] & WO 2012/108435 A1 & TW 201241100 A & CN 103339566 A & KR 10-2014-0006871 A	1 - 1 5