

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6520091号
(P6520091)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int. Cl.			F I		
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/031	(2006.01)	G03F	7/031	
C07C	69/54	(2006.01)	C07C	69/54	Z
C07C	43/178	(2006.01)	C07C	43/178	Z

請求項の数 10 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-249021 (P2014-249021)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成26年12月9日 (2014.12.9)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2015-135476 (P2015-135476A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成27年7月27日 (2015.7.27)	(74) 代理人	110000084
審査請求日	平成29年7月21日 (2017.7.21)		特許業務法人アルガ特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2013-259318 (P2013-259318)	(74) 代理人	100077562
(32) 優先日	平成25年12月16日 (2013.12.16)		弁理士 高野 登志雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、着色硬化膜及び表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 着色剤、

(B) バインダー樹脂、

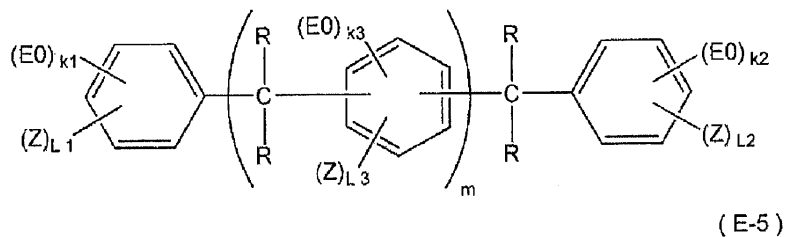
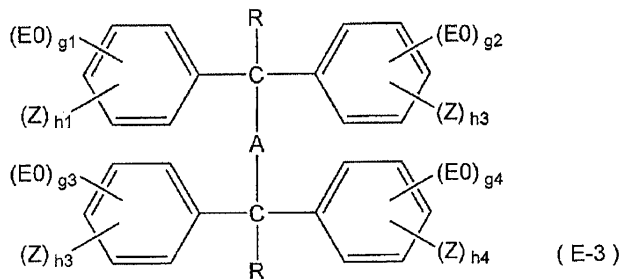
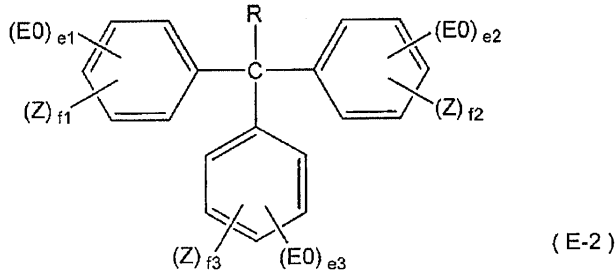
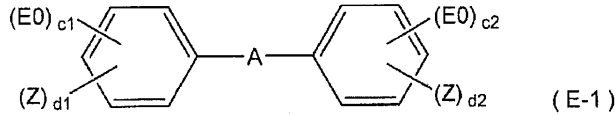
(C) ラジカル重合性化合物、

(D) 光ラジカル発生剤、及び

(E) 下記式(E-1)~(E-3)及び(E-5)で表される化合物よりなる群から選
択される少なくとも1種の化合物

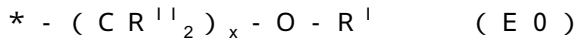
を含有することを特徴とする、ネガ型着色組成物

【化1】



〔式(E-1)～(E-3)及び(E-5)中、

E0は、それぞれ独立に、下記式(E0)；



(式(E0)中、

R^Iは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

R^{II}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

xは、1又は2であり、

「*」は、芳香環に直接結合する結合手であることを表す。))

で表される基であり、

Zは、それぞれ独立に、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシアルコキシ基又は炭素数2～6のアシルオキシ基であり、

Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、

Aは、それぞれ独立に、単結合又は - CR₂ - (但し、Rは前記と同義である。) であり、

c₁、c₂、d₁及びd₂は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、c₁ + d₁ = 0～5及びc₂ + d₂ = 0～5の条件を満たし、かつc₁及びc₂のうち少なくとも1つは0ではなく；

e₁～e₃及びf₁～f₃は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、e₁ + f₁ = 0～5、e₂ + f₂ = 0～5及びe₃ + f₃ = 0～5の条件を満たし、かつe₁～e

10

20

30

40

50

3のうちの少なくとも1つは0ではなく；

$g_1 \sim g_4$ 及び $h_1 \sim h_4$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、 $g_1 + h_1 = 0 \sim 5$ 、 $g_2 + h_2 = 0 \sim 5$ 、 $g_3 + h_3 = 0 \sim 5$ 及び $g_4 + h_4 = 0 \sim 5$ の条件を満たし、かつ $g_1 \sim g_4$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

k_1 、 k_2 、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、

k_3 及び L_3 は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、但し、 $k_1 + L_1 = 0 \sim 5$ 、 $k_2 + L_2 = 0 \sim 5$ 、及び $k_3 + L_3 = 0 \sim 4$ の条件を満たし、かつ $k_1 \sim k_3$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

m は、1～5の整数である。

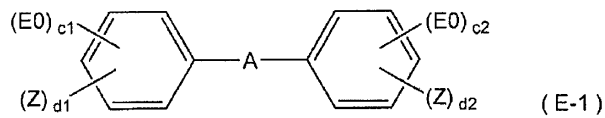
但し、複数存在するZのうちの少なくとも1つは、水酸基である。]

10

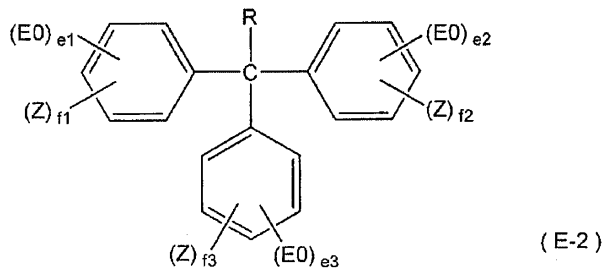
【請求項2】

- (A) 着色剤、
 (B) バインダー樹脂、
 (C) ラジカル重合性化合物、
 (D) 光ラジカル発生剤、及び
 (E) 下記式 (E-1)～(E-5) のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物
 を含有することを特徴とする、ネガ型着色組成物。

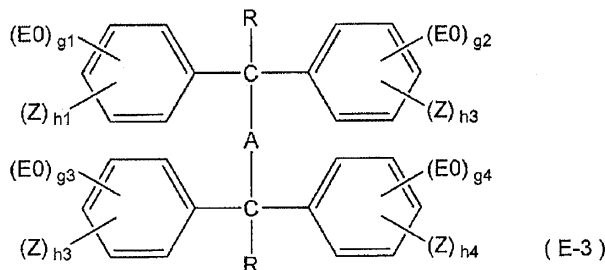
【化2】



20

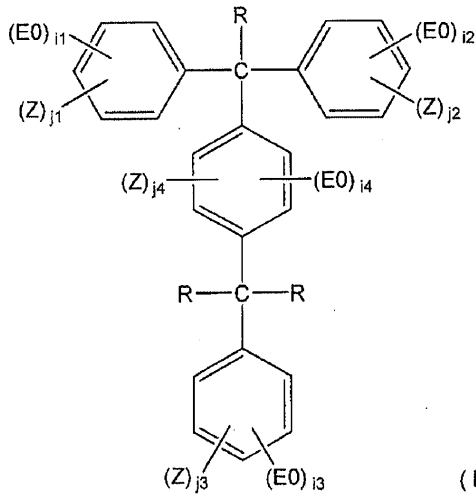


30



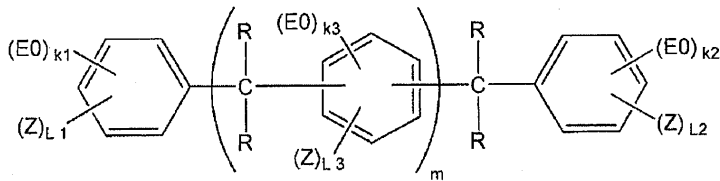
40

【化3】



(E-4)

10



(E-5)

20

〔式(E-1)~(E-5)中、

E0は、それぞれ独立に、下記式(E0)；



(式(E0)中、

R'は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、

R''は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であり、

xは、1又は2であり、

「*」は、芳香環に直接結合する結合手であることを表す。)

30

で表される基であり、

Zは、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~8のアルコシアルコキシ基又は炭素数2~6のアシルオキシ基であり、

Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基であり、

Aは、それぞれ独立に、単結合又は-CR₂- (但し、Rは前記と同義である。)であり、

c₁、c₂、d₁及びd₂は、それぞれ独立に、0~5の整数であり、但し、c₁+d₁=0~5及びc₂+d₂=0~5の条件を満たし、かつc₁及びc₂のうちの少なくとも1つは0ではなく；

40

e₁~e₃及びf₁~f₃は、それぞれ独立に、0~5の整数であり、但し、e₁+f₁=0~5、e₂+f₂=0~5及びe₃+f₃=0~5の条件を満たし、かつe₁~e₃のうちの少なくとも1つは0ではなく；

g₁~g₄及びh₁~h₄は、それぞれ独立に、0~5の整数であり、但し、g₁+h₁=0~5、g₂+h₂=0~5、g₃+h₃=0~5及びg₄+h₄=0~5の条件を満たし、かつg₁~g₄のうちの少なくとも1つは0ではなく；

i₁~i₃及びj₁~j₃は、それぞれ独立に、0~5の整数であり、

i₄及びj₄は、それぞれ独立に、0~4の整数であり、但し、i₁+j₁=0~5、i₂+j₂=0~5、i₃+j₃=0~5、及びi₄+j₄=0~4の条件を満たし、かつi₁~i₄のうちの少なくとも1つは0ではなく；

50

k₁、k₂、L₁及びL₂は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、
 k₃及びL₃は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、但し、k₁+L₁=0～5、
 k₂+L₂=0～5、及びk₃+L₃=0～4の条件を満たし、かつk₁～k₃のうちの
 少なくとも1つは0ではなく；
 mは、1～5の整数である。]

【請求項3】

前記(E)式(E-1)～(E-3)及び(E-5)で表される化合物の含有割合が(B)バインダー樹脂100質量部に対して0.1～50質量部である、請求項1に記載のネガ型着色組成物。

【請求項4】

前記(E)式(E-1)～(E-5)で表される化合物の含有割合が(B)バインダー樹脂100質量部に対して0.1～50質量部である、請求項2に記載のネガ型着色組成物。

【請求項5】

前記(D)光ラジカル発生剤がO-アシルオキシム系化合物を含むものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のネガ型着色組成物。

【請求項6】

前記(A)着色剤の含有割合が、着色組成物の固形分の合計を基準として15～45質量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のネガ型着色組成物。

【請求項7】

前記(A)着色剤が染料を含むものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のネガ型着色組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載のネガ型着色組成物を用いて形成されたことを特徴とする、着色硬化膜。

【請求項9】

画素、ブラックマトリックス又はブラックスペーサーである、請求項8に記載の着色硬化膜。

【請求項10】

請求項8又は9に記載の着色硬化膜を具備することを特徴とする、表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色組成物、着色硬化膜及び表示素子に関する。詳しくは、透過型又は反射型のカラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等の表示素子、及びCMOSイメージセンサ等の固体撮像素子に好適な着色硬化膜の形成に用いられる着色組成物、該着色組成物から形成された着色硬化膜及び該着色硬化膜を具備する表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

着色組成物を用いてカラーフィルタを製造するには、基板上に、顔料分散型の感放射線性着色組成物を塗布して塗膜を形成した後、該塗膜を所望するパターン形状に露光して現像することにより、各色のパターン状画素を得る方法が知られている(特許文献1及び2)。ブラックマトリックスの製造方法としては、カーボンブラック分散型の感放射線性着色組成物を用いて同様の操作を行ってパターン状ブラックマトリックスを形成する方法が知られている(特許文献3)。更に、顔料分散型の着色組成物をインクジェット方式によって塗布・硬化することにより、各色のパターン状画素を形成する方法も知られている(特許文献4)。

上記一連の操作において、塗膜をパターン状に露光するには、所望のパターンを有するフォトマスクを介して塗膜に光を照射する方法によることが通常である。このとき、塗膜とフォトマスクとの間には所定のプロキシミティギャップ(露光ギャップ)が設けられる

10

20

30

40

50

。ここで理想的には、フォトマスクの開口部は照射した光が直接通過し、閉口部は光を遮断することになる。しかしながら、フォトマスクのエッジ部において光が回折するため、閉口部のうちの開口部近傍にある塗膜には所定露光量よりも弱い強度の光（漏れ光）が照射されることになる。

塗膜のうち、上記漏れ光が照射される中間領域について、開口部領域（露光領域）と同じ挙動を求めるか、閉口部領域（暗領域）と同じ挙動を求めるかは、プロセスの構成、製品の目的等によって異なる。つまり、例えばネガ型の着色組成物を例に挙げると、上記中間領域が露光部と同様に硬化する、光感度の高い着色組成物が求められる場合がある一方、上記中間領域が非露光部と同様に硬化しない（即ち現像される）、マスクバイアスが小さい（形成パターンのマスクサイズ再現性が高い）着色組成物が求められる場合もある。光感度の高さとはマスクバイアスの小ささは相反する特性であり、両立させることは通常困難である。

10

【0003】

従来知られている着色組成物は、これが光感度の高いタイプかマスクバイアスの小さいタイプかを知るには試行錯誤によるしかなく、他の特性についての同等性を維持しながら高光感度型の着色組成物と低マスクバイアス型の着色組成物とを作り分けることは困難であった。

ところで特許文献5は、着色組成物に特定のフェノール化合物を含有する着色組成物に関し、該組成物を用いると、優れたパターン形状を有し、基板との密着性が高い着色硬化膜を高精度に形成することできると説明されている。この技術は、確かに密着性及びパターン形状の面での改善が見られる優れた技術であるが、本発明者らの検討により、形成される着色硬化膜の耐溶剤性が不足していることが明らかとなった。

20

そのため当業界において、密着性及び耐溶剤性の双方に優れた着色硬化膜を形成し得る着色組成物の必要性が認識されてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平2 - 144502号公報

【特許文献2】特開平3 - 53201号公報

【特許文献3】特開平6 - 35188号公報

【特許文献4】特開2000 - 310706号公報

【特許文献5】特開2009 - 204895号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の現状を打開しようとしなされたものである。

従って本発明の目的は、密着性及び耐溶剤性の双方に優れた着色硬化膜、該着色硬化膜を与える着色組成物及び該硬化膜を具備する表示素子を提供することである。

上記着色組成物は、光感度が高いタイプ及びマスクバイアスが小さいタイプのいずれかを選択して任意に作り分けることができるものであることが望ましい。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によると、本発明の上記目的及び利点は、第1に、

(A) 着色剤、

(B) バインダー樹脂、

(C) ラジカル重合性化合物、

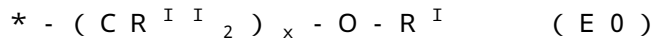
(D) 光ラジカル発生剤及び

(E) 下記式(E0)で表される基が芳香環に直結した構造を有する化合物

を含有する着色組成物によって達成される。

【0007】

50



【0008】

〔式(E0)中、

R^Iは、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

R^{II}は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

xは、1又は2であり、

「*」は、芳香環に直接結合する結合手であることを表す。〕

【0009】

本発明の上記目的及び利点は、第2に、

上記の着色組成物を用いて形成された着色硬化膜によって達成される。

10

【0010】

本発明の上記目的及び利点は、第3に、

上記の着色硬化膜を具備する表示素子によって達成される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によると、密着性及び耐溶剤性の双方に優れる着色硬化膜、該着色硬化膜を与える着色組成物及び該硬化膜を具備する表示素子が提供される。

上記着色組成物は、上記(E)化合物の選択により、光感度が高いタイプ及びマスクバリアスが小さいタイプのいずれかを作り分けることができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0012】

<(A)着色剤>

本発明の着色組成物に含有される(A)着色剤は、特に限定されることなく使用することが可能である。(A)着色剤は、本発明の着色組成物の用途に応じてその色彩、材質等を適宜に選択して選択して使用される。

(A)着色剤としては、顔料及び染料のうちから選択される1種以上を使用することができる。

本発明の着色組成物をカラーフィルタを構成する各色画素の形成に用いる場合、(A)着色剤としては、輝度、コントラスト及び色純度の高い画素を容易に得られることから、有機顔料及び有機染料よりなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。一方、着色組成物をブラックマトリックス又はブラックスペーサーの形成に用いる場合、(A)着色剤としては、無機顔料を使用することが好ましい。

30

顔料としては、有機顔料及び無機顔料を挙げることできる。

【0013】

有機顔料の好ましい例としては、例えばC.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド224、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントレッド254、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、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントブルー80、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー211、C.I.ピグメントオレンジ38、C.I.ピグメントバイオレット23等のカラーインデックス(C.I.)名が付された顔料；

レーキ顔料等を挙げることできる。レーキ顔料としては、例えば特開2011-186043号公報等が開示されているような、トリアリールメタン系染料をイソポリ酸、ヘテロポリサン酸等でレーキ化して得られるトリアリールメタン系レーキ顔料；

特開2010-191304号公報等が開示されているような、キサンテン系染料をイソポリ酸、ヘテロポリサン酸等でレーキ化して得られるキサンテン系レーキ顔料等を挙げることできる。

40

無機顔料の好ましい例としては、例えばカーボンブラック、チタンブラック等を挙げる

50

ことができる。

【0014】

顔料は、例えば再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法等、又はこれらの組み合わせによって精製したうえで使用してもよく；

その粒子表面を樹脂で改質して使用してもよく；

例えば特開平08-179111号公報等に記載されているようなソルトミリングにより、その一次粒子を微細化したうえで使用してもよい。

【0015】

また顔料は、必要に応じて分散剤、分散助剤等と共に使用してもよい。分散剤としては、例えばカチオン系、アニオン系、ノニオン系等の適宜の分散剤を使用することができるが、ポリマー分散剤又は顔料誘導体を使用することが好ましい。ポリマー分散剤としては、例えばアクリル系共重合体（アクリル系分散剤）、ポリウレタン（ウレタン系分散剤）、ポリエステル系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤等を挙げることができる。

10

【0016】

上記ポリマー分散剤は商業的に入手することができる。その具体例としては、

上記アクリル系分散剤として、例えばDisperbyk-2000、Disperbyk-2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116、BYK-LPN22102（以上、ビッケミー（BYK）社製）等を；

上記ウレタン系分散剤として、例えばDisperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182（以上、ビッケミー（BYK）社製）、ソルスパス76500（日本ルーブリゾール（株）製）等を；

20

上記ポリエステル系分散剤として、例えばアジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB880、アジスパーPB881（以上、味の素ファインテクノ（株）製）等を；

上記ポリエチレンイミン系分散剤として、例えばソルスパス24000（日本ルーブリゾール（株）製）等の他、BYK-LPN21324（ビッケミー（BYK）社製）を、それぞれ挙げることができる。

上記顔料誘導体としては、例えば顔料のスルホン酸誘導体等を挙げることができる。具体的には、例えば銅フタロシアニンスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロールスルホン酸誘導体、キノフタロンのスルホン酸誘導体等を例示することができる。

30

【0017】

上記のような分散剤の使用量は、（A）着色剤中の顔料100質量部に対して、60質量部以下とすることが好ましく、5～50質量部とすることがより好ましく、特に10～40質量部とすることが好ましい。

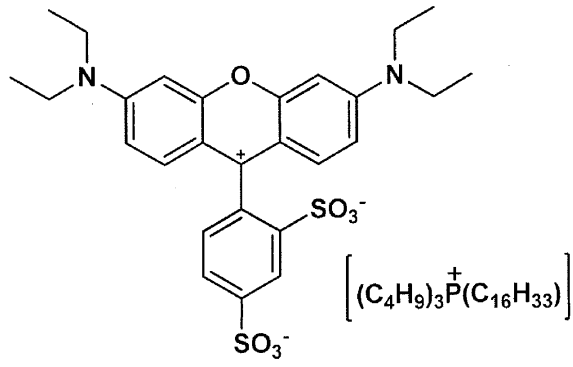
【0018】

上記染料としては有機染料を使用することが好ましく、例えばキサンテン系染料、トリアリールメタン系染料、シアニン系染料、アントラキノン系染料、アゾ系染料等を好ましい例として挙げることができる。より具体的には、例えば特開2010-32999号公報、特開2010-254964号公報、特開2011-138094号公報、国際公開第2010/123071号パンフレット、特開2011-116803号公報、特開2011-117995号公報、特開2011-133844号公報、特開2011-174987号公報等に記載された有機染料が好適である。具体的には、例えば下記式（A-2-1）～（A-2-9）のそれぞれで表される化合物等を挙げることができる。

40

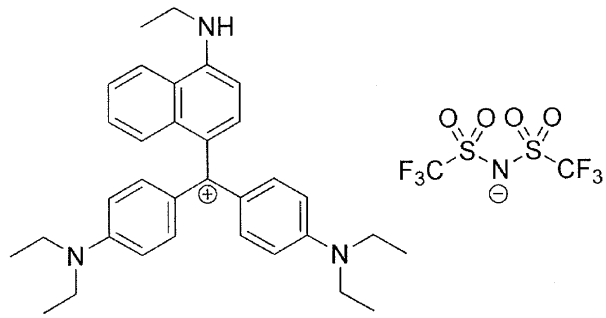
【0019】

【化1】



(A-2-1)

10

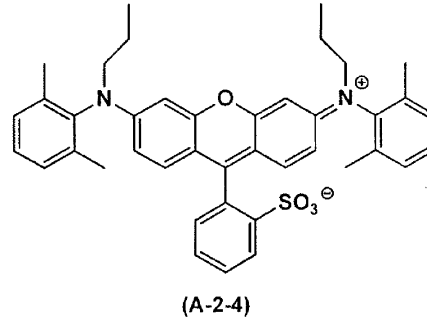
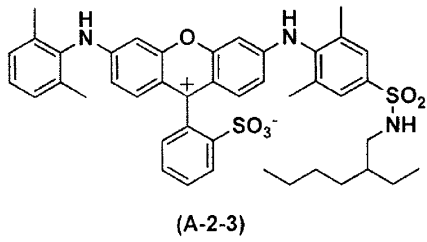


(A-2-2)

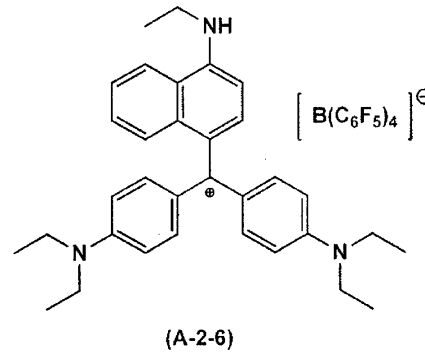
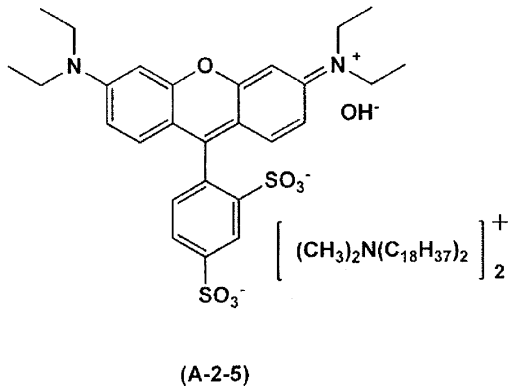
20

【0020】

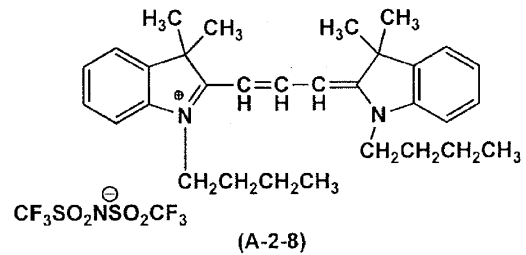
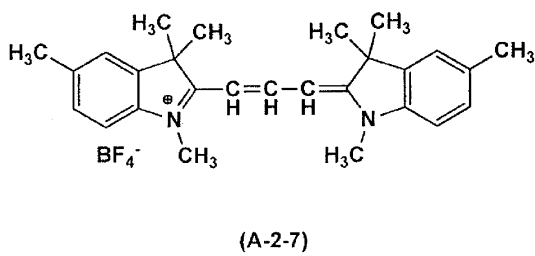
【化2】



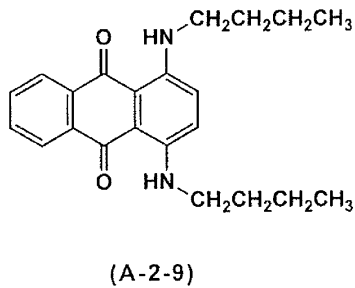
10



20



30



40

【0021】

上記のうち、(A-2-1)及び(A-2-3)～(A-2-5)のそれぞれで表される化合物はキサントン系染料であり；

(A-2-2)及び(A-2-6)のそれぞれで表される化合物はトリアリールメタン系染料であり；

(A-2-7)及び(A-2-8)のそれぞれで表される化合物はシアニン系染料であり；そして

(A-2-9)で表される化合物はアントラキノン系染料である。

50

【0022】

本発明の着色組成物における(A)着色剤としての顔料及び染料は、それぞれ、1種単独で使用してもよいし任意の2種以上を混合して使用してもよい。また、顔料と染料とを混合して使用してもよい。

【0023】

当該技術分野においては、一般に、染料を含む着色組成物を用いて形成された着色硬化膜は耐溶剤性に乏しいと認識されている。しかしながら、本発明の着色組成物は、(A)着色剤として染料を含有する場合であっても、耐溶剤性に優れる着色硬化膜を形成することが可能である。この場合の(A)着色剤における染料の含有量は、(A)着色剤の全量に対して、10質量%以上とすることができ、更には20質量%以上とすることができ、
10 特には30質量%以上としても、耐溶剤性に優れる着色硬化膜を得ることができる。

【0024】

本発明の着色組成物における(A)着色剤の含有割合は、着色組成物の固形分(着色組成物中の溶媒以外の成分をいう。以下同じ。)の合計を基準として、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましく、20質量%以上がより更に好ましく、そして80質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下が更に好ましく、50質量%以下が更に好ましく、45質量%以下が更に好ましく、40質量%以下がより更に好ましい。本発明の着色組成物中の(A)着色剤の含有割合の範囲としては、着色組成物の固形分の合計を基準として、好ましくは5~80質量%であり、より好ましくは5~60質量%であり、更に好ましくは10~50質量%
20 %であり、特に好ましくは15~45質量%である。(A)着色剤の含有割合を上記の範囲にすることにより、形成される着色硬化膜が画素である場合には、輝度が高く、色純度及び耐熱性に優れるものとなり、形成される着色硬化膜がブラックマトリクス又はブラックスペーサーである場合には、耐熱性及び遮光性に優れるものとなる点で、好ましい。

また、より一層感度の優れる着色組成物を得るとの観点から、本発明の着色組成物中の(A)着色剤の含有割合は、着色組成物の固形分の合計を基準として、好ましくは10~50質量%であり、より好ましくは15~45質量%であり、更に好ましくは20~40質量%である。

一方、マスクバイアスのより小さな着色組成物を得るとの観点から、本発明の着色組成物中の(A)着色剤の含有割合は、着色組成物の固形分の合計を基準として、好ましくは
30 5~50質量%であり、より好ましくは10~50質量%であり、更に好ましくは15~45質量%である。

本発明の着色組成物は、着色剤の含有割合が高くても耐溶剤性及び密着性に優れる着色硬化膜を形成できるので、一般に着色剤の含有割合が高くなる傾向にある緑色画素、赤色画素の形成に好ましく用いることができ、特に緑色画素の形成に好ましく用いることができる。

【0025】

<(B)バインダー樹脂>

本発明の着色組成物における(B)バインダー樹脂は、特に限定されるものではないが、酸性官能基を有する樹脂であることが好ましい。より好ましくはカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する樹脂であり、更に好ましくはカルボキシル基を有する樹脂である。
40

【0026】

本発明における(B)バインダー樹脂として特に好ましくは、
(b1)1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、
(b2)他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体(カルボキシル基含有重合体(1));

カルボキシル基と、重合性不飽和結合と、を有する重合体(カルボキシル基含有重合体(2))等を挙げることができる。

【0027】

10

20

30

40

50

カルボキシル基含有重合体(1)の原料である不飽和単量体(b1)としては、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、 γ -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、*p*-ビニル安息香酸等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体(b1)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0028】

不飽和単量体(b2)としては、例えばN-位置換マレイミド、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエーテル、マクロモノマー等を挙げることができる。これらの具体例としては、

上記N-位置換マレイミドとして、例えばN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を；

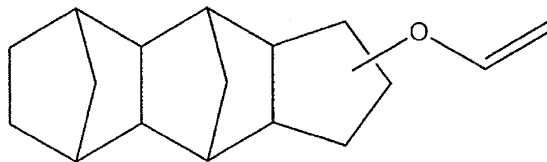
上記芳香族ビニル化合物として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレン等を；

上記(メタ)アクリル酸エステルとして、例えばメチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デカン-8-イル(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デセン-8-イル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、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、3-〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕オキセタン、3-〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕-3-エチルオキセタン等を；

上記ビニルエーテルとして、例えばシクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デカン-8-イルビニルエーテル、3-(ビニルオキシメチル)-3-エチルオキセタン、下記式

【0029】

【化3】



【0030】

で表される化合物等を；

上記マクロモノマーとして、例えばポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-*n*-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等を、それぞれ挙げることができる。

これらの不飽和単量体(b2)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0031】

カルボキシル基含有重合体(1)における不飽和単量体(b1)の共重合割合は、不飽

10

20

30

40

50

和単量体 (b 1) 及び不飽和単量体 (b 2) の合計に基づいて、好ましくは 5 ~ 50 質量 % であり、より好ましくは 10 ~ 40 質量 % である。不飽和単量体 (b 1) を上記の共重合割合で共重合して得られたカルボキシル基含有重合体 (1) を含有する着色組成物は、保存安定性及びアルカリ現像性に優れる点で好ましい。

カルボキシル基含有重合体 (1) の具体例は、例えば特開平 7 - 140654 号公報、特開平 8 - 259876 号公報、特開平 10 - 31308 号公報、特開平 10 - 300922 号公報、特開平 11 - 174224 号公報、特開平 11 - 258415 号公報、特開 2000 - 56118 号公報、特開 2004 - 101728 号公報等に掲載されている。

カルボキシル基含有重合体 (2) としては、例えば特開平 5 - 19467 号公報、特開平 6 - 230212 号公報、特開平 7 - 207211 号公報、特開平 9 - 325494 号公報、特開平 11 - 140144 号公報、特開 2008 - 181095 号公報等に掲載されている重合体を使用することができる。

【 0032 】

本発明の着色組成物における (B) バインダー樹脂につき、テトラヒドロフランを溶出溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは 1,000 ~ 100,000 であり、より好ましくは 3,000 ~ 50,000 である。このような Mw の (B) バインダー樹脂を使用することにより、塗布時の乾燥異物の発生を可及的に抑制することができ、良好な形状を有するパターン状の硬化膜を高い解像度及び高い残膜率で形成することができ、しかも得られる硬化膜の耐熱性、電気特性、耐溶剤性、密着性等がより一層高められる点で好ましい。

(B) バインダー樹脂の Mw と数平均分子量 Mn との比 (Mw / Mn) は、好ましくは 1.0 ~ 5.0 であり、より好ましくは 1.0 ~ 3.0 である。ここで Mn は、テトラヒドロフランを溶出溶媒として GPC で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

上記のような (B) バインダー樹脂は、適当な不飽和単量体又はその混合物を原料として、公知の方法により製造することができる。例えば特開 2003 - 222717 号公報、特開 2006 - 259680 号公報、国際公開第 2007 / 029871 号パンフレット等に掲載されている方法により、構造、Mw / Mn 等を適宜に制御されたバインダー樹脂を製造することができる。

本発明の着色組成物における (B) バインダー樹脂として、上記のような重合体を単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0033 】

本発明の着色組成物における (B) バインダー樹脂の含有量は、(A) 着色剤 100 質量部に対して、好ましくは 10 ~ 1,000 質量部であり、より好ましくは 20 ~ 500 質量部である。(B) バインダー樹脂を上記の範囲で含有する着色組成物は保存安定性に優れ、塗膜のアルカリ現像性が良好であり、得られる硬化膜の耐溶剤性、密着性、色度特性がより一層高くなる点で好ましい。

【 0034 】

< (C) ラジカル重合性化合物 >

本発明の着色組成物における (C) ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能な基を分子内に 2 個以上有する化合物である。ラジカル重合可能な基としては、例えばエチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N - アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。上記エチレン性不飽和基としては (メタ) アクリロイル基が好ましい。

本発明における (C) ラジカル重合性化合物としては、(メタ) アクリロイル基を分子内に 2 個以上有する化合物及び N - アルコキシメチルアミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物よりなる群から選択して使用することが好ましい。

【 0035 】

上記 (メタ) アクリロイル基を分子内に 2 個以上有する化合物としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と (メタ) アクリル酸を反応させて得られる多官能 (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性された多官能 (メタ) アクリレート、アルキレンオキサイド

10

20

30

40

50

変性された多官能(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

上記脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如き2価の脂肪族ポリヒドロキシ化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの如き3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物等を挙げることができる。

【0036】

上記水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールジメタクリレート等を；

上記多官能イソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を、それぞれ挙げることができる。

上記酸無水物としては、例えば二塩基酸の無水物、四塩基酸の二無水物等を挙げることができる、これらの具体例としては、

上記二塩基酸の無水物として、例えば無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等を；

上記四塩基酸の二無水物として、例えば無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等を、それぞれ挙げることができる。

【0037】

上記カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば特開平11-44955号公報の段落[0015]～[0018]に記載されている化合物等を挙げることができる。上記アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたイソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、

エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0038】

上記N-アルコキシメチルアミノ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えばメラミン構造、ベンゾグアナミン構造又はウレア構造を有する化合物等を挙げることができる。ここでメラミン構造とはトリアジン環の1個以上を、ベンゾグアナミン構造とはフェニル基置換トリアジン環の1個以上を、それぞれ基本骨格として有する化学構造をいい、メラミン、ベンゾグアナミン及びこれらの縮合物を包含する概念である。N-アルコキシメチルアミノ基を分子内に2個以上有する化合物の具体例としては、例えばN,N,N

10

20

30

40

50

’ , N ’ , N ” , N ” - ヘキサ (アルコキシメチル) メラミン、 N , N , N ’ , N ’ - テトラ (アルコキシメチル) ベンゾグアナミン、 N , N , N ’ , N ’ - テトラ (アルコキシメチル) グリコールウリル等を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

本発明における (C) ラジカル重合性化合物としては、上記のうち、3 価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と (メタ) アクリル酸とを反応させて得られる多官能 (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性された多官能 (メタ) アクリレート、多官能ウレタン (メタ) アクリレート、カルボキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレート、 N , N , N ’ , N ’ , N ” , N ” - ヘキサ (アルコキシメチル) メラミン及び N , N , N ’ , N ’ - テトラ (アルコキシメチル) ベンゾグアナミンが好ましい化合物群である。3 価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と (メタ) アクリルと酸を反応させて得られる多官能 (メタ) アクリレートの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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が；

カルボキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレートの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水こはく酸とを反応させて得られる化合物及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートと無水コハク酸とを反応させて得られる化合物が、形成される着色硬化物が高強度で表面平滑性に優れ、且つ未露光部の基板上及び遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で、特に好ましい。

本発明の着色組成物において、(C) ラジカル重合性化合物は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の着色組成物における (C) ラジカル重合性化合物の含有量は、(A) 着色剤 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 0 ~ 1 , 0 0 0 質量部であり、より好ましくは 2 0 ~ 7 0 0 質量部であり、更に好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 質量部である。

(C) ラジカル重合性化合物を上記の範囲で含有する着色組成物は、塗膜の現像性に優れ、未露光部の基板上又は遮光層上に地汚れ、膜残り等の不具合が発生することを可及的に抑制することができるとともに、塗膜の硬化性にも優れることとなり、好ましい。

【 0 0 4 1 】

< (D) 光ラジカル発生剤 >

本発明の着色組成物に含有される (D) 光ラジカル発生剤は、可視光線、紫外線、塩紫外線、電子線、X 等の光を照射することにより、上記 (C) ラジカル重合性化合物のラジカル重合を開始し得る活性種としてラジカルを発生する化合物である。

このような (D) 光ラジカル発生剤としては、例えばチオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O - アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 - ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物等を挙げることができる。

本発明の着色組成物において、(D) 光ラジカル発生剤は単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 2 】

本発明における (D) 光ラジカル発生剤としては、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物及び O - アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種を使用することが好ましく、特に O - アシルオキシム系化合物を含むものであることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

(D) 光ラジカル発生剤の具体例は、以下のとおりである。

上記チオキサントン系化合物として、例えばチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジクロロチオキサントン、2 , 4 - ジメチルチオキサントン、2

10

20

30

40

50

、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を；
 上記アセトフェノン系化合物として、例えば2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、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、2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン等を；
 上記ピイミダゾール系化合物として、例えば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、2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール等を；

10

【0044】

上記トリアジン系化合物として、例えば2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (フラン - 2 - イル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - n - ブトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン系化合物等を；

20

上記O - アシルオキシム系化合物として、例えば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) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフランメトキシベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル } - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) 等を、それぞれ挙げる事ができる。O - アシルオキシム系化合物の市販品として、例えばNCI - 831、NCI - 930 (以上、(株) ADEKA社製)、DFI - 020、DFI - 091 (以上、ダイソーケミックス(株)製)等を例示することができる。

30

【0045】

本発明における(D)光ラジカル発生剤としてピイミダゾール系化合物を使用する場合には、該化合物とともに水素供与体を使用することが、光感度をより高くすることができる点で好ましい。ここで「水素供与体」とは、照射によってピイミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して水素原子を供与することができる化合物である。このような水素供与体としては、例えば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等のメルカプタン系水素供与体；及び4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン系水素供与体を挙げることができる。これらの水素供与体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、メルカプタン系水素供与体の少なくとも1種とアミン系水素供与体の少なくとも1種とを組み合わせ使用することが、光感度を極めて高くすることができる点で好ましい。

40

【0046】

一方、本発明における(D)光ラジカル発生剤として、ピイミダゾール系化合物以外の光ラジカル発生剤、好ましくはチオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、トリアジン系化合物及びO - アシルオキシム系化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を使用する場合、これらの光ラジカル発生剤とともに増感剤を使用してもよい。このよ

50

うな増感剤としては、例えば4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、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、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、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)カルコン等を挙げることができ、これらのうちから選択される少なくとも1種を使用することができる。

【0047】

本発明の着色組成物における(D)光ラジカル発生剤の含有割合は、(C)ラジカル重合性化合物100質量部に対して、好ましくは0.01~120質量部であり、より好ましくは1~100質量部である。(D)光ラジカル発生剤の含有割合を上記の範囲に設定することにより、着色組成物の硬化性をより良好にすることができる点で、好ましい。

10

(D)光ラジカル発生剤としてビイミダゾール系化合物を使用し、該ビイミダゾール系化合物とともに水素供与体を使用する場合、水素供与体の含有量は、ビイミダゾール系化合物100質量部に対して、好ましくは500質量部以下であり、より好ましくは50~300質量部であり；

(D)光ラジカル発生剤としてビイミダゾール系化合物以外の光ラジカル発生剤を使用し、該光ラジカル発生剤とともに増感剤を使用する場合、増感剤の含有量は、ビイミダゾール系化合物以外の光ラジカル発生剤100質量部に対して、好ましくは300質量部以下であり、より好ましくは50~150質量部である。

20

【0048】

<(E)化合物>

本発明における(E)化合物は、上記式(E0)で表される基が芳香環に直結した構造を有する化合物である。

上記式(E0)におけるR^Iのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。R^Iは、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。

R^{II}は、それぞれ独立に、水素原子及びR^Iのアルキル基として上記に例示した基のうちいずれかであることができるが、水素原子であることが好ましい。

30

xは、1であることが好ましい。

【0049】

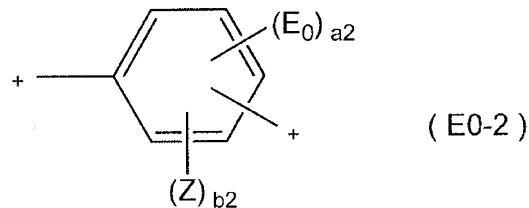
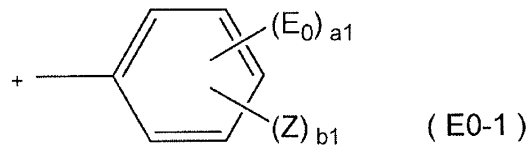
本発明における(E)化合物は、分子内に、上記式(E0)で表される基を2個以上有する化合物であることが好ましく、4個以上有する化合物であることがより好ましい。特に好ましくは6~10個である。1つの芳香族環に、上記式(E0)で表される基が2つ以上結合していてもよい。

本発明における(E)化合物は、下記式(E0-1)で表される1価の基及び下記式(E0-2)で表される2価の基よりなる群から選択される少なくとも1種の基を有する化合物であることが好ましい。

【0050】

40

【化4】



10

【0051】

〔式(E0-1)及び(E0-2)中のE0は、それぞれ、上記式(E0)で表される基であり、

Zは、それぞれ独立に、水酸基又は1価の有機基であり、

「+」は、それぞれ、結合手であることを表し；

式(E0-1)中、a1は1～5の整数であり、b1は0～4の整数であり、但し、a1 + b1 = 1～5の関係を満たし；そして

(E0-2)中、a2は1～4の整数であり、b2は0～3の整数であり、但し、a2 + b2 = 1～4の関係を満たす。〕

【0052】

上記式(E0-1)におけるa1及び上記式(E0-2)におけるa2は、それぞれ独立に、1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

上記式(E0-1)及び(E0-2)におけるZは、水酸基又は1価の有機基である。この有機基としては、例えば炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコシアルコキシ基、炭素数2～6のアシルオキシ基、グリシジルオキシ基、2,3-ジヒドロキシプロポキシ基等を挙げることができる。Zとしては、得られる着色組成物の安定性をより高くするとの観点から、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～6のアルコシアルコキシ基又は炭素数2～4のアシルオキシ基であることが好ましい。これらの具体例としては、アルコキシ基として、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を；

30

アルコシアルコキシ基として、例えば1-メトキシエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、1-ブトキシエトキシ基等を；アシルオキシ基として、例えばアセチルオキシ基等を、それぞれ挙げることができる。

上記式(E0-1)におけるb1及び上記式(E0-2)におけるb2は、それぞれ独立に、0又は1であることが好ましい。

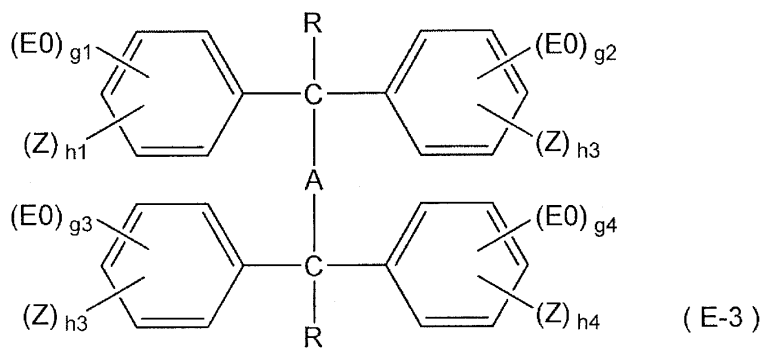
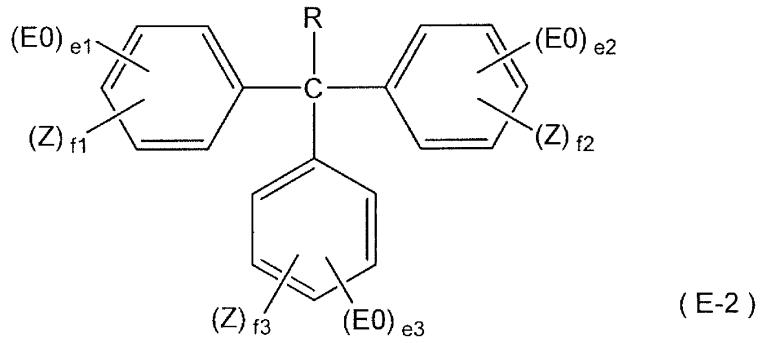
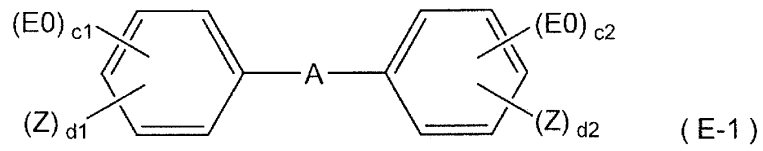
【0053】

上記のような基を有する本発明における(E)化合物は、下記式(E-1)～(E-5)のそれぞれで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

40

【0054】

【化5】



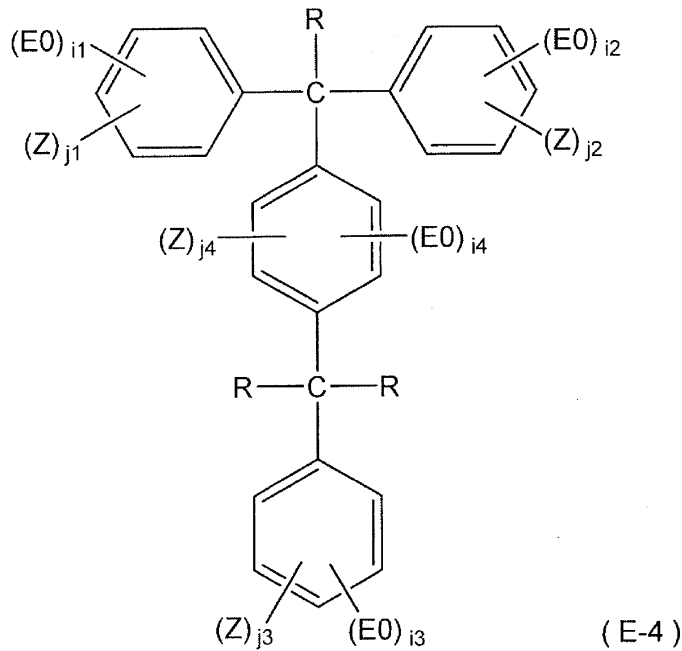
10

20

30

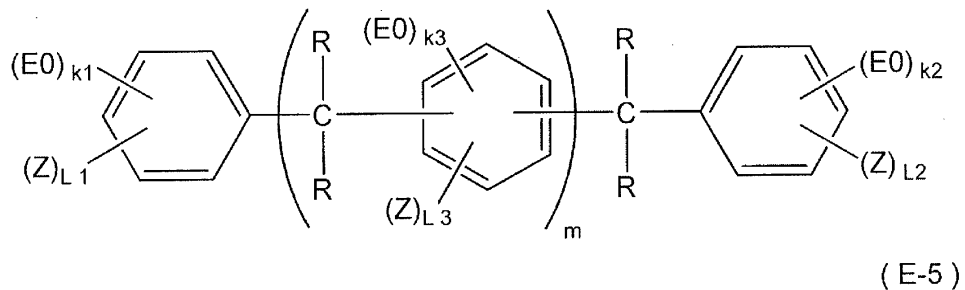
【0055】

【化6】



10

20



30

【0056】

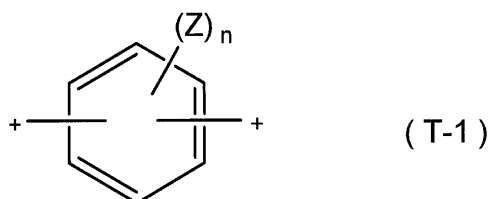
〔式(E-1)～(E-5)中のE0及びZは、それぞれ、上記式(E0-1)及び(E0-2)におけるE0及びZと同じ意味であり、

Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアシル基、フェニル基又はナフチル基であり、

Aは、それぞれ独立に、単結合、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO-、-SO₂-、-CR₂- (ただし、Rは上記と同じ意味である。)又は下記式(T-1)

【0057】

【化7】



40

【0058】

(上記式(T-1)中、Zは上記式(E0-1)及び(E0-2)におけるZと同じ意味であり、nは0～4の整数であり、「+」は結合手であることを表す。)

50

で表される基であり；

【0059】

式(E-1)中の c_1 、 c_2 、 d_1 及び d_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、 $c_1 + d_1 = 0 \sim 5$ 及び $c_2 + d_2 = 0 \sim 5$ の条件を満たし、かつ c_1 及び c_2 のうちの少なくとも1つは0ではなく；

式(E-2)中の $e_1 \sim e_3$ 及び $f_1 \sim f_3$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、 $e_1 + f_1 = 0 \sim 5$ 、 $e_2 + f_2 = 0 \sim 5$ 及び $e_3 + f_3 = 0 \sim 5$ の条件を満たし、かつ $e_1 \sim e_3$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

式(E-3)中の $g_1 \sim g_4$ 及び $h_1 \sim h_4$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、但し、 $g_1 + h_1 = 0 \sim 5$ 、 $g_2 + h_2 = 0 \sim 5$ 、 $g_3 + h_3 = 0 \sim 5$ 及び $g_4 + h_4 = 0 \sim 5$ の条件を満たし、かつ $g_1 \sim g_4$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

式(E-4)中の $i_1 \sim i_3$ 及び $j_1 \sim j_3$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、 i_4 及び j_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、但し、 $i_1 + j_1 = 0 \sim 5$ 、 $i_2 + j_2 = 0 \sim 5$ 、 $i_3 + j_3 = 0 \sim 5$ 、及び $i_4 + j_4 = 0 \sim 4$ の条件を満たし、かつ $i_1 \sim i_4$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

式(E-5)中の k_1 、 k_2 、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、 k_3 及び L_3 は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、但し、 $k_1 + L_1 = 0 \sim 5$ 、 $k_2 + L_2 = 0 \sim 5$ 、及び $k_3 + L_3 = 0 \sim 4$ の条件を満たし、かつ $k_1 \sim k_3$ のうちの少なくとも1つは0ではなく；

m は1～5の整数である。]

【0060】

上記式(E-2)～(E-5)におけるRとしては、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、特に好ましくは水素原子である。

Aとしては、単結合、メチレン基、プロパン-2,2-ジイル基又は上記式(T-1)で表される基であることが好ましい。

上記式(E-1)～(E-5)における c_1 、 c_2 、 $e_1 \sim e_3$ 、 $g_1 \sim g_4$ 、 $i_1 \sim i_3$ 及び $k_1 \sim k_3$ は、それぞれ、1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましく；

i_4 は、0であることが好ましく；

d_1 、 d_2 、 $f_1 \sim f_3$ 、 $h_1 \sim h_4$ 、 $j_1 \sim j_3$ 及び $L_1 \sim L_3$ は、それぞれ、0又は1であることが好ましく、1であることがより好ましく；

j_4 は、0であることが好ましい。

【0061】

このような(E)化合物の具体例としては、上記化合物(E-1)として、例えば下記式(E-1-1)～(E-1-3)のそれぞれで表される化合物等を；

上記化合物(E-2)として、例えば下記式(E-2-1)及び(E-2-2)のそれぞれで表される化合物等を；

上記化合物(E-3)として、例えば下記式(E-3-1)で表される化合物等を；

上記化合物(E-4)として、例えば下記式(E-4-1)～(E-4-8)のそれぞれで表される化合物等を；そして

上記化合物(E-5)として、例えば下記式(E-5-1)で表される化合物等を、それぞれ挙げることができる。

【0062】

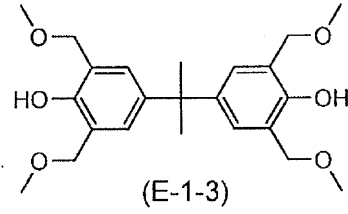
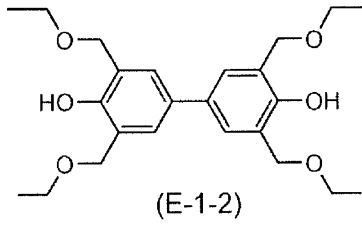
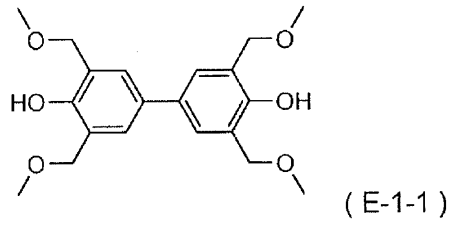
10

20

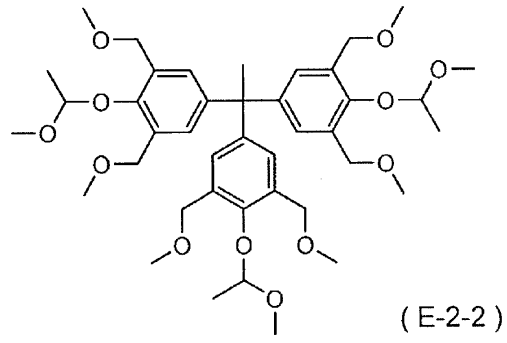
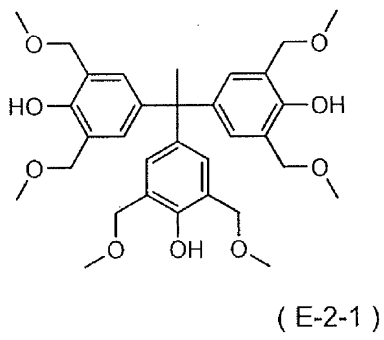
30

40

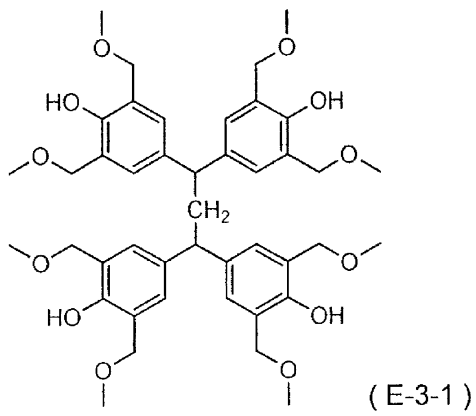
【化 8】



10



20

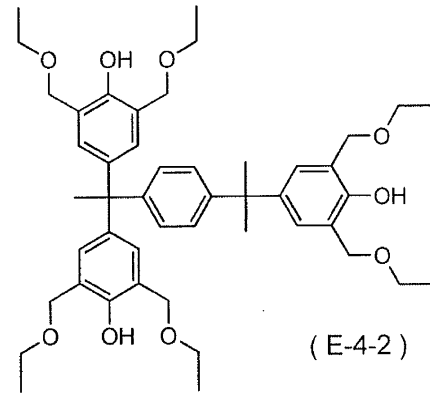
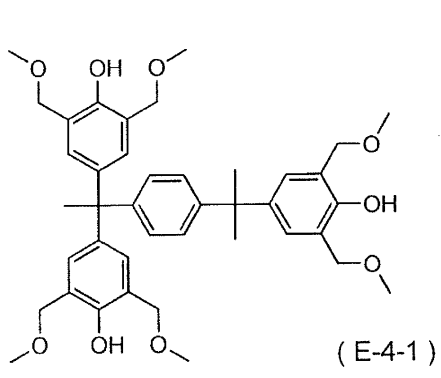


30

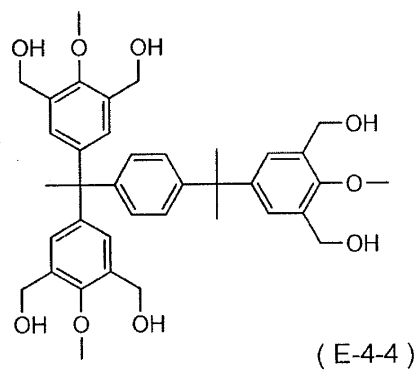
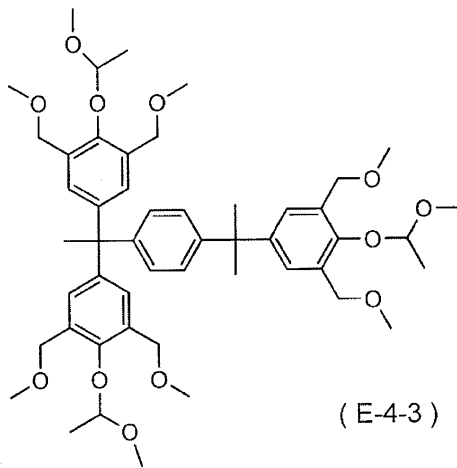
【 0 0 6 3 】

40

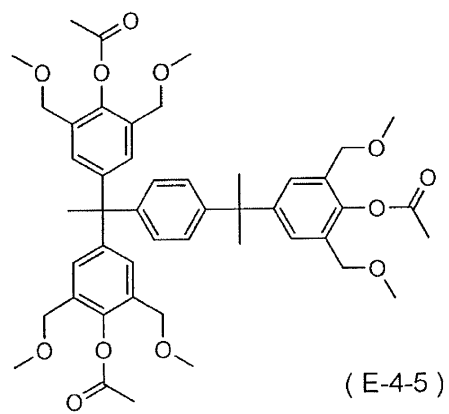
【化9】



10



20

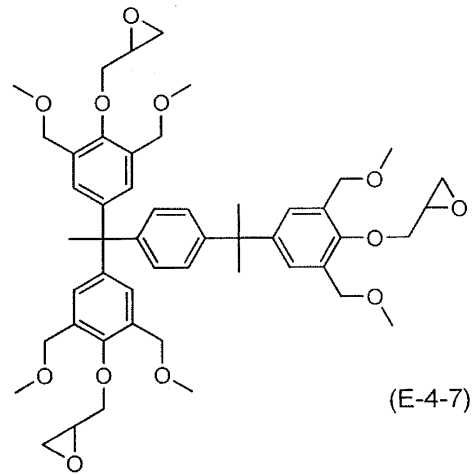
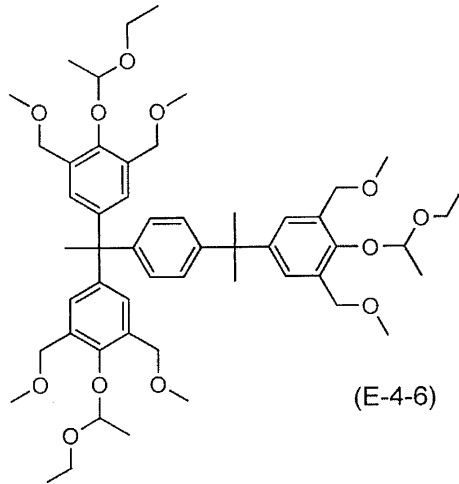


30

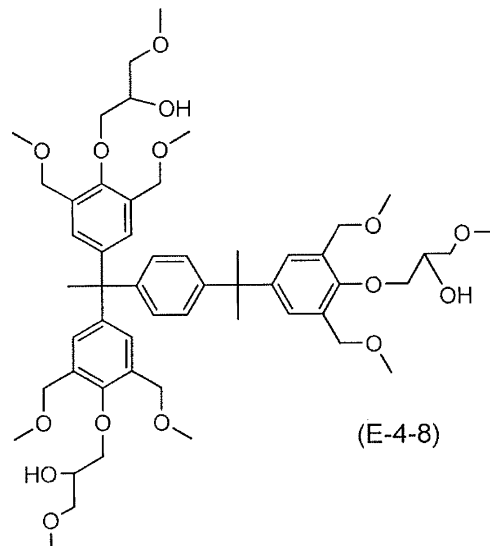
【0064】

40

【化10】



10

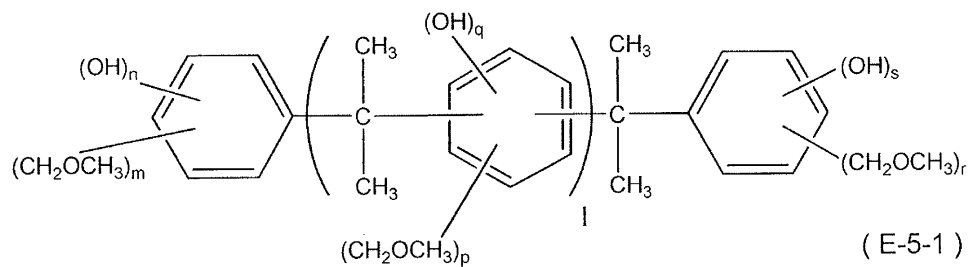


20

30

【0065】

【化11】



40

【0066】

〔式(E-5-1)中、

m、n、r及びsはそれぞれ独立に0～5の整数であり、

p及びqはそれぞれ独立に0～4の整数であり、

lは、0又は繰り返し単位数を表す任意の自然数であり、

但し、m+n及びr+sはそれぞれ0～5の範囲内であり、p+qは0～4の範囲内であり、かつm、r及びpのうち少なくとも1つは0ではない。〕

【0067】

50

本発明の着色組成物における(E)化合物の使用量は、(B)バインダー樹脂100質量部に対して、0.1~50質量部とすることが好ましく、1~45質量部とすることがより好ましく、3~40質量部とすることが好ましい。

上記したとおり、本発明における好ましい(E)化合物は、上記式(E0)で表される基及び基Zの双方を有する。ここで、(E)化合物として、基Zが水酸基である化合物を用いると、マスクバイアスが小さい着色組成物を得ることができる。この場合の(E)化合物の使用量は、(B)バインダー樹脂100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましく、5質量部以上がより更に好ましく、そして40質量部以下が好ましく、35質量部以下がより好ましく、30質量部以下が更に好ましい。本発明の着色組成物中の(E)化合物の含有量の範囲としては、(B)バインダー樹脂100質量部に対して、好ましくは1~40質量部、より好ましくは2~35質量部、更に好ましくは3~30質量部である。

一方、(E)化合物として、基Zが1価の有機基である化合物を用いると、光感度の高い着色組成物を得ることができる。この場合の(E)化合物の使用量は、(B)バインダー樹脂100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましく、そして45質量部以下が好ましく、43質量部以下がより好ましく、40質量部以下が更に好ましく、35質量部以下がより更に好ましい。本発明の着色組成物中の(E)化合物の含有量の範囲としては、(B)バインダー樹脂100質量部に対して、好ましくは1~45質量部、より好ましくは2~40質量部、更に好ましくは3~35質量部であり、また20~45質量部、更には25~43質量部、更には30~40質量部とすることもできる。

【0068】

<その他の成分>

本発明の着色組成物は、上記(A)~(E)成分を必須の成分として含有するが、本発明の効果を損なわない範囲で、任意的にその他の成分を含有してもよい。このようなその他の成分としては、例えばガラス、アルミナ等の充填材；

ポリビニルアルコール、ポリ(フルオロアルキルアクリレート)等の高分子化合物；

フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の界面活性剤；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；

【0069】

2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサ-スピロ[5.5]ウンデカン、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等の酸化防止剤；

2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；

ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；

マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、4-アミノ-

10

20

30

40

50

1, 2 - ブタンジオール等の残渣改善剤；

こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイロキシエチル〕、 - カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の現像性改善剤等を挙げることができる。

【0070】

<溶媒>

本発明の着色組成物は、必須の成分として上記(A)～(E)成分を含有し、任意的にその他の成分を含有するものであるが、好ましくは更に溶媒を含有する液状組成物として調製される。

ここで溶媒としては、上記の成分を分散又は溶解し、これらの成分と反応せず、しかも適度の揮発性を有するものが好ましく、このような特性を有する溶媒の中から適宜に選択して使用することができる。

【0071】

本発明の着色組成物に含有される溶媒としては、例えば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 - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - 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 - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、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、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 - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリ

コールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、t - ブタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、シクロヘキサノール等の

(シクロ)アルキルアルコール類；

ジアセトンアルコール等のケトアルコール類；

【0072】

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、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、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート等の(ポリ)アルキ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等のケトン類；

プロピレングリコールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサジオールジアセテート等のジアセテート類；

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 - 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、エトキシ酢酸エチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート等のアルコキシカルボン酸エステル類；

【0073】

酢酸エチル、酢酸n - プロピル、酢酸i - プロピル、酢酸n - ブチル、酢酸i - ブチル、

10

20

30

40

50

ギ酸 n - アミル、酢酸 i - アミル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n - プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシブタン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド又はラクタム類

等を挙げることができる。

【0074】

これらの溶媒のうち、溶解性、塗布性等、および含有する場合には顔料の分散性の観点から、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、他のエーテル類、ケトン類、ジアセテート類、アルコキシカルボン酸エステル類、他のエステル類が好ましく、特に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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサンジオールジアセテート、酪酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、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 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、ギ酸 n - アミル、酢酸 i - アミル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ピルビン酸エチル等を使用することがより好ましい。

本発明の着色組成物において、溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0075】

本発明の着色組成物の溶媒として最も好ましくは、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類及び(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類よりなる群から選択される少なくとも1種であるか、あるいは(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類と、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類の混合物を含む場合である。

【0076】

本発明の着色組成物における溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、着色組成物の固形分濃度(着色組成物の溶媒以外の成分の合計質量が該着色組成物の全質量に占める割合)が、5 ~ 50 質量%となる量とすることが好ましく、10 ~ 40 質量%となる量とすることがより好ましい。溶媒を上記の量で含有する着色組成物は、含有する各成分の分散性に優れ、従って組成物としての安定性に優れるほか、塗布性に優れることとなる点で好ましい。

【0077】

<着色組成物の調製方法>

本発明の着色組成物は、適宜の方法によって調製することができる。例えば上記の(A) ~ (E)成分及び任意的にその他の成分を溶媒とともに混合することにより、調製することができる。

例えば、本発明の着色組成物における(A)着色剤が顔料を含有するものである場合には、(A)着色剤を、好ましくは分散剤の存在下、場合により(B)バインダー樹脂の一部とともに、溶媒中において、例えばビーズミル、ロールミル等を使用して粉碎しつつ混合・分散して顔料分散液とし、次いでこの顔料分散液に(B)バインダー樹脂の残分及び(C) ~ (E)成分並びに任意的にその他の成分を添加して混合することによって調製す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0078】

<着色硬化膜の形成方法>

上記のような本発明の着色組成物を用いて着色硬化膜を形成することができる。本発明における着色硬化膜とは、表示素子及び固体撮像素子に用いられる各色の画素；ブラックマトリックス；ブラックスペーサー等を包含する概念である。

本発明の着色組成物を用いて着色硬化膜を形成するには、以下のいずれかの方法によることが好ましい。

第一の方法は、基板上に、本発明の着色組成物を塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜の少なくとも一部に光照射した後、現像し、好ましくは更に加熱（ポストバーク）する方法であり；

10

第二の方法は、基板上に、インクジェット方式によって本発明の着色組成物をパターン状に塗布して塗膜を形成し、任意的に該塗膜に光照射した後、好ましくは更に加熱（ポストバーク）する方法である。

上記いずれの方法においても、レッド、グリーン及びブルー三色又はシアン、マゼンダ及びイエロー三色の着色組成物を用いて各色の画素となる着色硬化膜を順次に形成することにより、カラーフィルタを形成することができる。一方、黒色の着色組成物を用いて黒色の着色硬化膜を形成することにより、ブラックマトリックス又はブラックスペーサーを形成することができる。

上記基板としては、例えばガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等からなる基板を挙げることができる。これらの基板に対して、必要に応じて、薬品（例えばシランカップリング剤）処理、プラズマ処理、イオンプレーティング処理、スパッタリング処理、気相反応法による処理、真空蒸着法による処理等の適宜の前処理を施しておいてもよい。

20

【0079】

本発明の着色組成物をカラーフィルタの画素を形成するために用いる場合に使用される基板には、画素領域を区画するようにブラックマトリックスが形成されていることが好ましい。このブラックマトリックスは、所望のパターンを有する金属（例えばクロム等）の薄膜、着色組成物から形成された着色硬化膜等であることができる。パターン状の金属薄膜は、例えば基板上にスパッタ法、蒸着法等によって形成した金属薄膜にフォトリソグラフィを適用することによって形成することができる。着色組成物から形成されたパターン状の着色硬化膜は、黒色の着色組成物を用いて本発明と同様の方法によって形成することができる。インクジェット方式を用いる第二の方法においては、上記ブラックマトリックスは、遮光機能のほかにインクジェット方式によって吐出された各色組成物が混色しないための障壁の機能をも果たす。従って、この場合のブラックマトリックスは一定以上の膜厚を有していることが好ましく、従ってこの場合のブラックマトリックスは、黒色の着色組成物を用いて形成された黒色硬化膜であることが好ましい。

30

本発明の着色組成物をブラックマトリックスの形成に用いる場合に使用される基板には、画素領域を区画するブラックマトリックスが未だ形成されていない基板であることが好ましい。

40

更に、本発明の着色組成物をブラックスペーサーの形成に用いる場合に使用される基板は、画素領域を区画するブラックマトリックス及び画素の双方が形成された基板であることが好ましい

【0080】

上記第一の方法において、基板上に着色組成物を塗布する方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピコート法）、スリットダイ塗布法（スリット塗布法）、バー塗布法等を挙げることができる。これらのうち、スピコート法又はスリットダイ塗布法を採用することが好ましい。

上記のような方法又はインクジェット方式によって塗布した後、これを塗膜をするには、好ましくは塗布後の着色組成物を加熱（プレバーク）して溶媒を除去する方法によるこ

50

とができる。このプレベークの条件は、好ましくは70～110において、好ましくは1～10分程度である、プレベークは、減圧下に行うことが好ましい。減圧度としては、到達圧力（絶対圧）が50～200Paとなるように設定することが好ましい。

塗膜の厚さは、溶媒除去後の厚さとして、好ましくは0.6～12μm、より好ましくは1.2～10μmである。

【0081】

形成された塗膜に光照射する際に使用される光源としては、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、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、XeClエキシマーレーザー、窒素レーザー、紫外線LED等を挙げることができる。照射する光としては、190～450nmの範囲に輝線を有する光であることが好ましい。照射量は、10～10,000J/m²であることが好ましく、50～5,000J/m²であることがより好ましい。

10

【0082】

上記の現像は、アルカリ現像液を用いて行われる。現像処理によって、塗膜のうちの未露光部が除去され、パターン状の塗膜となる。このアルカリ現像液としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液を使用することが好ましい。該水溶液には、必要に応じて、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤；界面活性剤等を、適当な範囲で添加して使用してもよい。

20

現像方法としては、例えばシャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温において、5～300秒とすることが好ましい。現像後の塗膜は、水洗することが好ましい。

上記ポストベークは、例えば180～280の温度において、例えば10～60分間行うことができる。

【0083】

上記のようにして形成される着色硬化膜の膜厚は、その用途に応じて以下のとおりである。

画素：好ましくは0.5～5μm、より好ましくは1～3μm

30

ブラックマトリックス：好ましくは0.5～10μm、より好ましくは0.8～5μm

ブラックスペーサー：好ましくは0.5～10μm、より好ましくは1～7μm

【0084】

上記のようにして各色の画素を形成して得られた画素パターンは、この上に必要に応じて保護膜を形成した後、透明導電膜及びスペーサーをこの順で形成することにより、表示素子のカラーフィルタとして使用することができる。

【0085】

<表示素子>

本発明における表示素子は、上記のようにして形成された画素及びカラーフィルタ、ブラックマトリックス並びにブラックスペーサーよりなる群から選択される少なくとも1種の着色硬化膜を具備するものである。上記表示素子としては、例えばカラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等を挙げることができる。

40

上記カラー液晶表示素子には、TN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型、IPS（In-Plane Switching）型、VA（Vertical Alignment）型、OCB（Optically Compensated Birefringence）型等の、公知の適宜の液晶モードを適用することができる。

【0086】

上記カラー液晶表示素子は、透過型でも反射型でもよく、適宜の構造の液晶セルを有することができる。液晶セルの構造としては、例えば薄膜トランジスター（TFT）が配置

50

された駆動用基板と、カラーフィルタが形成された対向基板と、を一对として用い、これら一对の基板間に液晶層を挟持した構造；

薄膜トランジスタ（TFT）及びカラーフィルタの双方を有する基板と、ITO（錫をドーブした酸化インジウム）電極を形成した基板と、を一对として用い、これら一对の基板間に液晶層を挟持した構造

等を例示することができる。

カラー液晶表示装置は、上記の液晶セルのほかにバックライトユニットを具備することができる。バックライトユニットにおける光源としては、例えば冷陰極蛍光管、白色LED等を挙げることができる。

上記有機EL表示素子は、適宜の構造を採ることが可能であり、例えば特開平11-307242号公報に開示されている構造等を採ることができる。

上記電子ペーパーは、適宜の構造を採ることが可能であり、例えば特開2007-41169号公報に開示されている構造等を採ることができる。

上記固体撮像素子は、適宜の構造を採ることが可能であり、例えば特許第4480740号明細書に開示されている構造等を採ることができる。

【実施例】

【0087】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

< (B) バインダー樹脂の合成 >

合成例 B 1

冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部を仕込んで窒素置換した。フラスコ内容物を80 に加熱して、同温度におい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100質量部、メタクリル酸20質量部、スチレン10質量部、ベンジルメタクリレート5質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート23質量部、N-フェニルマレイミド12質量部、こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)15質量部及び2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)6質量部からなる混合溶液を1時間かけて滴下し、この温度を保持して2時間重合した。その後、反応溶液の温度を100 に昇温し、この温度を保持して更に1時間重合することにより、バインダー樹脂(B-1)を含有する溶液(固形分濃度33質量%)を得た。得られたバインダー樹脂(B-1)のMwは12, 200であり、Mnは6, 500であった。

【0088】

< 顔料分散液の調製 >

調製例 P 1

(A) 着色剤としてC.I.ピグメントグリーン58を9.1質量部及びC.I.ピグメントイエロー138を3.9質量部、分散剤としてBYK-LPN21116(ビッケミー社製、固形分濃度40質量%)を溶液で12.5質量部、(B)バインダー樹脂の一部として上記合成例B1で得られたバインダー樹脂(B-1)を含有する溶液を15.2質量部並びに溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート59.3質量部からなる混合液を、ビーズミルを用いて12時間混合・分散することにより、顔料分散液(A-1-1)を調製した。

【0089】

調製例 P 2 ~ P 6

上記調製例P1において、(A)着色剤として表1に記載した種類及び量の顔料を使用した以外は調製例P1と同様にして、顔料分散液(A-1-2)~(A-1-6)をそれぞれ調製した。

【0090】

【表 1】

	顔料の種類及び量(質量部)	顔料分散液名
調製例 P1	G58/Y138 = 9.1/3.9	A-1-1
調製例 P2	G58/G7/Y129 = 3.9/5.2/3.9	A-1-2
調製例 P3	G7/Y185 = 9.1/3.9	A-1-3
調製例 P4	R254/R177 = 6.5/6.5	A-1-4
調製例 P5	R254 = 13	A-1-5
調製例 P6	B15:6 = 13	A-1-6

10

【0091】

表 1 における顔料の略称はそれぞれ以下の意味である。

G 5 8 : C . I . ピグメントグリーン 5 8

Y 1 3 8 : C . I . ピグメントイエロー 1 3 8

G 7 : C . I . ピグメントグリーン 7

Y 1 2 9 : C . I . ピグメントイエロー 1 2 9

Y 1 8 5 : C . I . ピグメントイエロー 1 8 5

R 2 5 4 : C . I . ピグメントレッド 2 5 4

R 1 7 7 : C . I . ピグメントレッド 1 7 7

B 1 5 : 6 : C . I . ピグメントブルー 1 5 : 6

20

【0092】

< 染料の合成 >

合成例 S D 1

特開 2 0 1 3 - 1 9 0 7 7 6 号公報の合成例 1 に従って、上記式 (A - 2 - 1) で表される化合物 (化合物 (A - 2 - 1)) を合成した。

【0093】

合成例 S D 2

特開 2 0 1 2 - 1 0 8 4 6 9 号公報の着色剤合成例 3 に記載の方法に従って、上記式 (A - 2 - 2) で表される化合物 (化合物 (A - 2 - 2)) を合成した。

30

【0094】

< 染料溶液の調製 >

調製例 S D 1

上記合成例 S D 1 で得られた化合物 (A - 2 - 1) 1 0 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 9 0 質量部に溶解することにより、染料溶液 (A - 2 - 1) を調製した。

【0095】

調製例 S D 2

上記合成例 S D 2 で得られた化合物 (A - 2 - 2) 1 0 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 9 0 質量部に溶解することにより、染料溶液 (A - 2 - 2) を調製した。

40

【0096】

実施例 1

< 着色組成物の調製 >

上記調製例 P 1 で得た顔料分散液 (A - 1 - 1) 1 0 0 質量部、上記合成例 B 1 で得た (B) バインダー樹脂としてのバインダー樹脂 (B - 1) を含有する溶液 1 5 質量部、(C) ラジカル重合性化合物として K A Y A R A D D P H A (商品名、日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレ

50

ートの混合物) 13 質量部、(D) 光ラジカル発生剤として IRGACURE 369 (商品名、BASF 社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1) 0.7 質量部及びアデカアークルズ NCI-831 (商品名、O-アシルオキシム系化合物、(株)ADEKA 製) 0.6 質量部、(E) 化合物として上記式 (E-4-1) で表される化合物 1.0 質量部、並びにフッ素系界面活性剤としてメガファック F-554 (商品名、DIC (株) 製) 0.05 質量部を混合し、3-メトキシブチルアセテート (MBA) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を加えて、顔料分散液からの持ち込み分を含む溶媒組成が MBA : PGMEA = 15 : 85 (質量部)、固形分濃度が 17 質量% の着色組成物 (S-1) を調製した。

10

この着色組成物について、下記の手順に従って評価を行った。
評価結果は表 5 に示した。

【0097】

< 着色組成物評価 >

(1) 耐溶剤性の評価

ガラス基板の上にスピコートを用いて上記着色組成物 (S-1) を塗布した後、90 のホットプレートで 100 秒間プレベークを行って、膜厚 2.5 μm の塗膜を形成した。この塗膜付き基板を室温まで放冷した後、スリット幅 90 μm 及びスペース幅 210 μm のラインアンドスペースパターンを有するフォトマスクを介して該塗膜に露光量 400 J/m^2 にて高圧水銀ランプを照射した (露光ギャップ = 300 μm)。次いで、上記光照射後の塗膜付き基板に対して、温度 23 及び濃度 0.04 質量% のカリウム水溶液を現像液として、現像圧 110 kPa 及び現像液流量 1.2 リットル/分の条件で 60 秒間吐出してシャワー現像を行った。現像後の塗膜付き基板を超純水で洗浄して風乾した後、230 のクリーンオープン内で 30 分間ポストベークを行うことにより、基板上にラインアンドスペースパターンからなる画素パターンを形成した。

20

上記で画素パターンを形成した基板を 25 の N-メチルピロリドンに 30 分間浸漬し、浸漬前後の画素パターン形状及び膜厚を走査型電子顕微鏡で観察して以下の基準で評価した。

【0098】

評価基準

画素パターンに欠けが認められず、且つ浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚の 95% 以上であった場合：耐溶剤性「良好」

画素パターンの一部に欠けが認められたか、或いは浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚の 80% 以上 95% 未満であった場合：耐溶剤性「不良」

画素パターンの一部に欠けが認められ、且つ浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚の 80% 未満であった場合：耐溶剤性「不可」

30

【0099】

(2) 感度及びマスクバイアス性の評価

上記「(1) 耐溶剤性の評価」と同様に操作することにより、ガラス基板の上にラインアンドスペースパターンからなる画素パターンを形成した。

上記で得られた画素パターンにつき、光学顕微鏡を用いて観察してパターンエッジの欠けの有無を調べ、以下の基準で評価した。

40

【0100】

評価基準

パターンに欠けが認められなかった場合：感度「優良」

パターンにわずかながら欠けが認められた場合：感度「良好」

パターンに多数の欠けが認められた場合：感度「不良」

【0101】

また、上記で得られた画素パターンの線幅を測定し、該線幅測定値からフォトマスクのスリット幅 (90 μm) を減じた値を求め、この値に基づいてマスクバイアス性を評価し

50

た。

マスクバイアス性は、概ね以下の基準によって評価することができる。

【0102】

評価基準

減算値が負の値であった場合：硬化不良であり、感度が著しく劣る

減算値が0 μm以上10 μm未満であった場合：マスクバイアス性が小さい（マスクバイアス性に優れる）

減算値が10 μm以上であった場合：マスクバイアス性が大きい（マスクバイアス性に劣る）

【0103】

ここで、着色組成物の光感度が十分に高いと、硬化性及び基板への密着性に優れたパターン（着色硬化膜）が形成されるから、形成されたパターンに欠け及び剥れは観察されない。

一方、マスクバイアス性が小さいと、フォトマスクサイズを再現したサイズのパターンが形成される。

したがって、着色組成物は、上記光感度及びマスクバイアス性のいずれか一方の特性に優れていれば、採用するプロセス設計、液晶表示素子の用途等を選択のうえ、好適に使用することができる。

【0104】

実施例2～4、8～10及び12～15

上記実施例1において、(A)～(E)成分の種類及び量を表2に記載したとおりとしたほかは実施例1と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

評価結果は表5に示した。

【0105】

実施例5

上記調製例P5で得た顔料分散液(A-1-5)85質量部(顔料11質量部及びバインダー樹脂(B-1)4.2質量部を含有)及び上記調製例SD1で得た染料溶液(A-2-1)20質量部(染料2質量部を含有)、上記合成例B1で得た(B)バインダー樹脂としてのバインダー樹脂(B-1)を含有する溶液31質量部(バインダー樹脂(B-1)に換算して10.2質量部に相当)、(C)ラジカル重合性化合物としてKAYARAD-DPHA(商品名、日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)19質量部、(D)光ラジカル発生剤としてIRGACURE 369(商品名、BASF社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1)1.0質量部及びアダカークルズNCI-831(商品名、O-アシルオキシム系化合物、(株)ADEKA製)0.9質量部、(E)化合物として上記式(E-4-1)で表される化合物1.5質量部、並びにフッ素系界面活性剤としてメガファックF-554(商品名、DIC(株)製)0.05質量部を混合し、MBA、PGMEA及びプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)を加えて、顔料分散液からの持ち込み分を含む溶媒組成がMBA：PGMEA：PGME=15：75：10(質量部)、固形分濃度が17質量%の着色組成物を調製した。

この着色組成物に用いて実施例1と同様にして各種の評価を行った。

評価結果は表5に示した。

【0106】

実施例6

上記実施例5において、(A)成分の種類及び量を表2に記載したとおりとしたほかは実施例5と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

評価結果は表5に示した。

【0107】

実施例7

10

20

30

40

50

上記調製例SD2で得た染料溶液(A-2-2)130質量部(染料13質量部を含有)、上記合成例B1で得た(B)バインダー樹脂としてのバインダー樹脂(B-1)を含有する溶液62質量部(バインダー樹脂(B-1)に換算して20.5質量部に相当)、(C)ラジカル重合性化合物としてKAYARAD DPHA(商品名、日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)27質量部、(D)光ラジカル発生剤としてIRGACURE 369(商品名、BASF社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1)2.5質量部及びアデカアークルズNCI-831(商品名、O-アシルオキシム系化合物、(株)ADEKA製)2.2質量部、(E)化合物として上記式(E-4-1)で表される化合物2.0質量部、並びにフッ素系界面活性剤としてメガファックF-554(商品名、DIC(株)製)0.05質量部を混合し、MBA、PGMEA及びPGMEを加えて、顔料分散液からの持ち込み分を含む溶媒組成がMBA:PGMEA:PGME=15:40:45(質量部)、固形分濃度が17質量%の着色組成物を調製した。

10

この着色組成物に用いて実施例1と同様にして各種の評価を行った。

評価結果は表5に示した。

【0108】

実施例11

上記実施例7において、(E)成分の種類及び量を表2に記載したとおりとしたほかは実施例7と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

20

評価結果は表5に示した。

【0109】

実施例16、17及び20~24並びに比較例1及び4

上記実施例1において、(A)~(E)成分の種類及び量を表3に記載したとおりとしたほかは実施例1と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

評価結果は表6に示した。

【0110】

実施例18及び25並びに比較例2及び5

上記実施例5において、(A)~(E)成分の種類及び量を表3に記載したとおりとしたほかは実施例5と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

30

評価結果は表6に示した。

【0111】

実施例19並びに比較例3及び6

上記実施例7において、(A)~(E)成分の種類及び量を表3に記載したとおりとしたほかは実施例7と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

評価結果は表6に示した。

【0112】

実施例26、27、33及び34並びに比較例7、8、11及び12

上記実施例1において、(A)~(E)成分の種類及び量を表4に記載したとおりとしたほかは実施例1と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

40

評価結果は表7に示した。

【0113】

実施例30~32、35及び36並びに比較例10、13及び14

上記実施例5において、(A)~(E)成分の種類および量を表4に記載したとおりとしたほかは実施例5と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

評価結果は表7に示した。

【0114】

実施例28、29及び比較例9

上記実施例7において、(A)~(E)成分の種類および量を表4に記載したとおりとしたほかは実施例7と同様にして着色組成物を調製し、各種の評価を行った。

50

評価結果は表7に示した。

【0115】

【表2】

	(A)着色剤			(B)バインダー樹脂	(C)ラジカル重合性化合物	(D)光ラジカル発生剤		(E)化合物		固形分中の着色剤濃度(質量%)	(B)バインダー樹脂100質量部あたりの(E)化合物の量	
	顔料分散液		染料溶液			D-1	D-2	種類	量			
	種類	量	種類									量
実施例1	A-1-1	100	-	-	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10	
実施例2	A-1-2	100	-	-	13	-	1.3	E-4-1	1.0	30	10	
実施例3	A-1-3	100	-	-	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10	
実施例4	A-1-4	100	-	-	13	0.7	0.6	E-4-1	1.0	30	10	
実施例5	A-1-5	85	A-2-1	20	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10	
実施例6	A-1-6	85	A-2-1	20	19	1.0	0.9	E-4-1	1.5	24	10	
実施例7	-	-	A-2-2	130	27	2.5	2.2	E-4-1	2.0	19	10	
実施例8	A-1-1	100	-	-	13	0.7	0.6	E-1-1	1.0	30	10	
実施例9	A-1-1	100	-	-	13	0.7	0.6	E-2-1	1.0	30	10	
実施例10	A-1-4	100	-	-	13	0.7	0.6	E-3-1	1.0	30	10	
実施例11	-	-	A-2-2	130	27	2.5	2.2	E-5-1	2.0	19	10	
実施例12	A-1-1	100	-	-	13	0.7	0.6	E-4-2	1.0	30	10	
実施例13	A-1-1	100	-	-	12	1.2	1.2	E-4-1	2.4	29	25	
実施例14	A-1-1	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32	
実施例15	A-1-2	100	-	-	12	-	1.3	E-4-3	3.0	30	32	

【0116】

10

20

30

40

【 表 3 】

	(A) 着色剤		(B) バインダー樹脂	(C) ラジカル重合性化合物	(D) ラジカル発生剤		(E) 化合物		固形分中の着色剤濃度(質量%)	(B) バインダー樹脂100質量部あたりの(E)化合物の量		
	顔料分散液				染料溶液		D-1	D-2			種類	量
	種類	量			種類	量						
実施例16	A-1-3	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32	
実施例17	A-1-4	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32	
実施例18	A-1-5	85	A-2-1	20	17	1.0	0.9	E-4-3	4.2	24	32	
実施例19	-	-	A-2-2	130	25	1.7	1.5	E-4-3	5.5	20	29	
実施例20	A-1-1	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-3	3.0	30	32	
実施例21	A-1-1	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-4	3.0	30	32	
実施例22	A-1-1	100	-	-	12	0.7	0.6	E-4-5	3.0	30	32	
実施例23	A-1-1	100	-	-	12	0.7	0.6	E-2-2	3.0	30	32	
実施例24	A-1-4	100	-	-	12	1.3	-	E-4-3	3.0	30	32	
実施例25	A-1-5	85	A-2-1	20	16	0.9	0.9	E-4-3	6.0	25	49	
比較例1	A-1-1	100	-	-	13	0.7	0.6	R-1	1.0	30	10	
比較例2	A-1-5	85	A-2-1	20	19	1.0	0.9	R-1	1.5	24	10	
比較例3	-	-	A-2-2	130	27	2.5	2.2	R-1	2.0	19	10	
比較例4	A-1-1	100	-	-	13	0.8	0.7	-	-	30	-	
比較例5	A-1-5	85	A-2-1	20	20	1.2	1.1	-	-	24	-	
比較例6	-	-	A-2-2	130	28	1.7	1.5	-	-	20	-	

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

【 表 4 】

	(A) 着色剤			(B) バインダー樹脂	(C) ラジカル重合性化合物	(D) 光ラジカル発生剤		(E) 化合物		固形分中の着色剤濃度(質量%)	(B) バインダー樹脂100質量部あたりの(E)化合物の量
	顔料分散液		染料溶液			D-1	D-2	種類	量		
	種類	量									
実施例26	A-1-1	100	-	7	C-1	D-1	D-2	E-4-1	1.0	35	14
実施例27	A-1-1	100	-	1	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
実施例28			A-2-2	130	38	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	4
実施例29			A-2-2	130	16	2.5	2.2	E-4-1	1.0	28	8
実施例30	A-1-6	10	A-2-2	117	38	2.5	2.2	E-4-1	1.0	15	3
実施例31	A-1-6	10	A-2-2	117	27	2.5	2.2	E-4-1	1.0	19	5
実施例32	A-1-6	10	A-2-2	117	16	2.5	2.2	E-4-1	1.0	27	8
実施例33	A-1-4	100	-	-	9.5	0.7	0.6	E-4-1	1.0	35	14
実施例34	A-1-4	100	-	-	7	0.7	0.6	E-4-1	1.0	40	19
実施例35	A-1-5	85	A-2-1	20	9	1.0	0.9	E-4-1	1.5	35	21
実施例36	A-1-5	85	A-2-1	20	6.5	1.0	0.9	E-4-1	1.5	40	30
比較例7	A-1-1	100	-	-	10	0.7	0.6	-	-	35	-
比較例8	A-1-1	100	-	-	7.5	0.6	0.6	-	-	40	-
比較例9			A-2-2	130	38	2.5	2.2	-	-	15	-
比較例10	A-1-6	10	A-2-2	117	38	2.5	2.2	-	-	15	-
比較例11	A-1-4	100	-	-	10	0.7	0.6	-	-	35	-
比較例12	A-1-4	100	-	-	7.5	0.6	0.6	-	-	40	-
比較例13	A-1-5	85	A-2-1	20	10	1.0	0.9	-	-	35	-
比較例14	A-1-5	85	A-2-1	20	7.5	1.0	0.9	-	-	40	-

【 0 1 1 8 】

上記表2～4における各成分の略称は、それぞれ以下の意味である。

〔 (C) ラジカル重合性化合物 〕

C-1: KAYARAD DPHA (商品名、日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)

〔 (D) 光ラジカル発生剤 〕

10

20

30

40

50

D - 1 : IRGACURE 369 (商品名、BASF社製、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)プタノン - 1)

D - 2 : アデカアークルズNCI - 831 (商品名、O - アシルオキシム系化合物、(株)ADEKA製)

[(E)化合物]

E - 1 - 1 : 上記式 (E - 1 - 1) で表される化合物

E - 2 - 1 : 上記式 (E - 2 - 1) で表される化合物

E - 2 - 2 : 上記式 (E - 2 - 2) で表される化合物

E - 3 - 1 : 上記式 (E - 3 - 1) で表される化合物

E - 4 - 1 : 上記式 (E - 4 - 1) で表される化合物

E - 4 - 2 : 上記式 (E - 4 - 2) で表される化合物

E - 4 - 3 : 上記式 (E - 4 - 3) で表される化合物

E - 4 - 4 : 上記式 (E - 4 - 4) で表される化合物

E - 4 - 5 : 上記式 (E - 4 - 5) で表される化合物

E - 5 - 1 : 上記式 (E - 5 - 1) で表される化合物

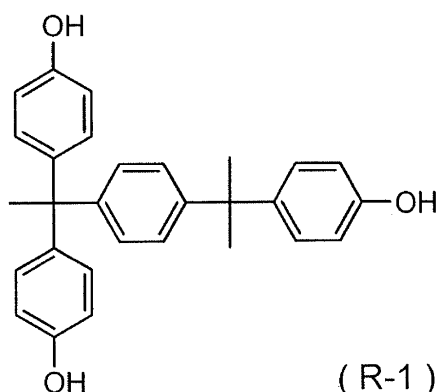
10

[その他の化合物]

R - 1 : 下記式 (R - 1) で表される化合物

【0119】

【化12】



20

30

【0120】

比較例1～3で使用した上記式(R-1)で表される化合物は、本発明規定の(E)化合物には該当しないが、表3においては便宜上(E)化合物の欄に記載した。

【0121】

【表 5】

	耐溶剤性	感度 (パターンの欠け)	マスクバイアス性 (μm)
実施例1	良好	良好	+10
実施例2	良好	良好	+11
実施例3	良好	良好	+9
実施例4	良好	良好	+8
実施例5	良好	良好	+6
実施例6	良好	良好	+8
実施例7	良好	良好	+9
実施例8	良好	良好	+9
実施例9	良好	良好	+8
実施例10	良好	良好	+8
実施例11	良好	良好	+7
実施例12	良好	良好	+10
実施例13	良好	不良	+6
実施例14	良好	優良	+18
実施例15	良好	優良	+16

10

20

【 0 1 2 2 】

【表 6】

	耐溶剤性	感度 (パターンの欠け)	マスクバイアス性 (μm)
実施例16	良好	優良	+16
実施例17	良好	優良	+20
実施例18	良好	優良	+17
実施例19	良好	良好	+15
実施例20	良好	優良	+17
実施例21	良好	優良	+19
実施例22	良好	優良	+18
実施例23	良好	優良	+15
実施例24	良好	良好	+18
実施例25	良好	良好	+13
比較例1	不良	良好	+10
比較例2	不良	良好	+8
比較例3	不良	良好	+9
比較例4	不良	優良	+19
比較例5	不良	優良	+18
比較例6	不良	良好	+17

30

40

【 0 1 2 3 】

【表 7】

	耐溶剤性	感度 (パターン [○] の欠け)	マスクハイラス性 (μm)
実施例26	良好	良好	+8
実施例27	良好	良好	+6
実施例28	良好	優良	+9
実施例29	良好	良好	+7
実施例30	良好	良好	+8
実施例31	良好	良好	+7
実施例32	良好	良好	+6
実施例33	良好	良好	+6
実施例34	良好	良好	+4
実施例35	良好	良好	+4
実施例36	良好	良好	+2
比較例7	不良	良好	+16
比較例8	不可	良好	+13
比較例9	不良	良好	+16
比較例10	不良	良好	+15
比較例11	不良	良好	+10
比較例12	不可	良好	+8
比較例13	不良	良好	+6
比較例14	不可	良好	+4

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 8 F	2/50	(2006.01)	C 0 8 F	2/50	
C 0 8 F	2/44	(2006.01)	C 0 8 F	2/44	B
			C 0 8 F	2/44	C

(72)発明者 服部 清太郎
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 面手 真人
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 和田 夏子
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 間嶋 寛
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 松本 龍
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 伊藤 淳史
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2003-207888(JP,A)
特開2011-039316(JP,A)
特開2011-065170(JP,A)
特開2013-054080(JP,A)
特開2005-266673(JP,A)
特開2009-244408(JP,A)
国際公開第2010/087232(WO,A1)
特開2008-058707(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 2 B 5 / 2 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)