

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-287367

(P2004-287367A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/004
C08F 290/12
C09B 67/20
C09B 67/46
G02B 5/20

F I

G03F 7/004 501
G03F 7/004 505
C08F 290/12
C09B 67/20 L
C09B 67/46 B

テーマコード (参考)

2H025
2H048
4J027

審査請求 未請求 請求項の数 20 書面 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-124545 (P2003-124545)

(22) 出願日 平成15年3月24日 (2003. 3. 24)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人

(74) 代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦

(72) 発明者 中村 和彦

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

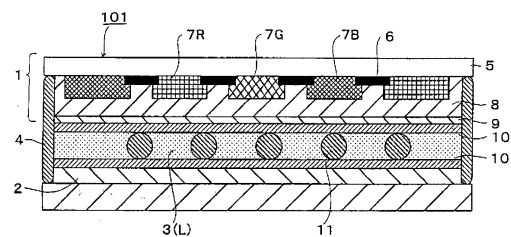
(54) 【発明の名称】 着色レジスト用顔料分散液、感光性着色組成物、及び、カラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】分散剤を少量しか用いないでも多量の顔料を微細且つ均一に分散させた顔料分散液、及び製版特性に優れ、薄くても着色濃度が高く、表面平滑性が良好で、且つ不純物が溶出しにくい高電気信頼性の着色層を形成し得る感光性着色組成物、及び、広い色再現域を実現し得るカラーフィルターを提供する。

【解決手段】少なくとも、顔料、少なくとも側鎖に特定の4級アンモニウム塩基を有する構成単位と特定のエステル構造を有する構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも特定構造の環状イミド基を備えた構成単位と酸性官能基を備えた構成単位と前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する、着色レジスト用顔料分散液、及び感光性着色組成物であり、当該感光性着色剤組成物を用いてカラーフィルターを作製する。

【選択図】 図1

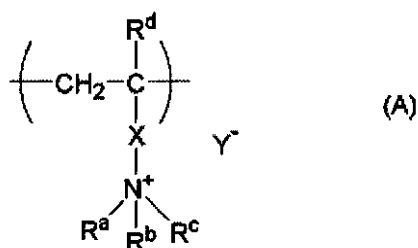


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、顔料、少なくとも下記式（A）で表される構成単位と下記式（B）で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも下記式（1）で表される環状イミド基を備えた構成単位と酸性官能基を備えた構成単位と前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する、着色レジスト用顔料分散液。

【化 1】

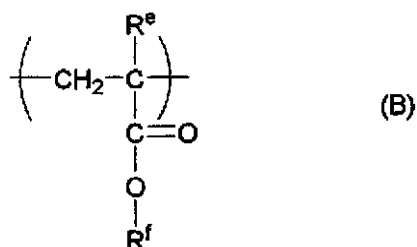


10

（式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち 2 つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は 2 価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。）

20

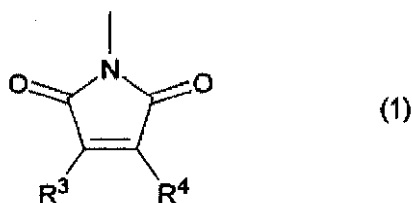
【化 2】



30

（式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。）

【化 3】



40

（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。）

【請求項 2】

前記顔料分散剤が、ポリエステル鎖を含まない共重合体からなる、請求項 1 に記載の顔料分散液。

【請求項 3】

前記顔料分散剤が、式（A）で表される構成単位を含む A ブロックと式（B）で表される構成単位を含む B ブロックからなる、A-B ブロック共重合体及び／又は B-A-B ブロ

50

ック共重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の顔料分散液。

【請求項 4】

前記顔料分散剤が、式 (A) で表される構成単位を含む幹部と式 (B) で表される構成単位を含む枝部からなる、グラフト共重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の顔料分散液。

【請求項 5】

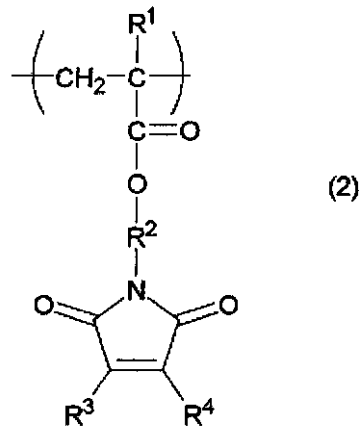
前記顔料分散剤の酸価が 0 mg-KOH/g 、アミン価が $2 \sim 70 \text{ mg-KOH/g}$ である、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の顔料分散液。

【請求項 6】

前記イミド基含有共重合体は、環状イミド基を備えた構成単位として下記式 (2) で表される構成単位を含んでいる、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の顔料分散液。

10

【化 4】



20

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基であり、 R^3 及び R^4 は前記と同じである。)

【請求項 7】

前記イミド基含有共重合体は、仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を 5 モル%～80 モル%含有する、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の顔料分散液。

【請求項 8】

前記イミド基含有共重合体の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重量平均分子量が、2,000～30,000である、請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の顔料分散液。

30

【請求項 9】

前記イミド基含有共重合体の酸価が $30 \sim 200 \text{ mg-KOH/g}$ で、且つ水酸基価が 150 mg-KOH/g 以下である、請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の顔料分散液。

【請求項 10】

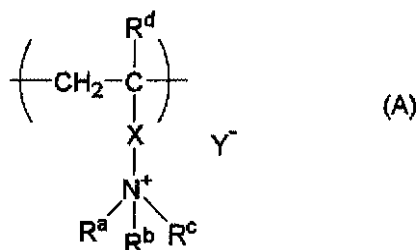
前記顔料分散剤の配合割合が前記顔料 100 重量部当たり 40 重量部以下である、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の顔料分散液。

【請求項 11】

少なくとも、顔料、少なくとも下記式 (A) で表される構成単位と下記式 (B) で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも下記式 (1) で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた構成単位と、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する、感光性着色組成物。

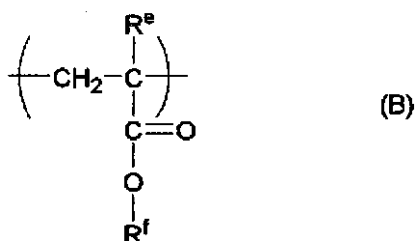
40

【化 5】



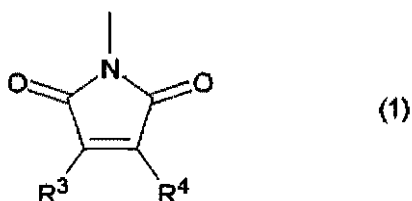
(式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち 2 つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は 2 価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。)

【化 6】



(式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。)

【化 7】



(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

【請求項 1 2】

少なくとも、前記請求項 1 乃至 1 0 に記載の顔料分散液、有機溶剤、及び、少なくとも上記式 (1) で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた構成単位と、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体及び／又は該イミド基含有共重合体以外のバインダー樹脂とを混合してなる、請求項 1 1 に記載の感光性着色組成物。

【請求項 1 3】

更に光硬化性化合物を含有する請求項 1 1 又は 1 2 に記載の感光性着色組成物。

【請求項 1 4】

更に光重合開始剤を含有する請求項 1 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の感光性着色組成物。

【請求項 1 5】

前記顔料分散剤の配合割合が前記顔料 1 0 0 重量部当たり 4 0 重量部以下である、請求項 1 1 乃至 1 4 のいずれかに記載の感光性着色組成物。

【請求項 1 6】

前記顔料のP/V比が0.4以上である、請求項11乃至15のいずれかに記載の感光性着色組成物。

【請求項17】

顔料として少なくともC.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントイエロー138又はC.I.ピグメントイエロー83のいずれかを含有し、膜厚が2.7μm以下の時にC光源でy値が0.54以上である硬化膜を形成し得る、請求項11乃至16のいずれかに記載の感光性着色組成物。

【請求項18】

顔料として少なくともC.I.ピグメントブルー15:6又はC.I.ピグメントバイオレット23のいずれかを含有し、膜厚が2.7μm以下の時にC光源でy値が0.13以下である硬化膜を形成し得る、請求項11乃至16のいずれかに記載の感光性着色組成物。 10

【請求項19】

顔料として少なくともC.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド254又はC.I.ピグメントイエロー139のいずれかを含有し、膜厚が2.7μm以下の時にC光源でx値が0.63以上である硬化膜を形成し得る、請求項11乃至16のいずれかに記載の感光性着色組成物。

【請求項20】

基板上に少なくとも着色層を備えてなり、当該着色層が前記請求項10乃至19のいずれかに記載の感光性着色組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気信頼性の高い顔料分散液及び感光性着色組成物、当該感光性着色組成物を用いて作製したカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピューターなどのフラットディスプレイとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置(101)は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板等の電極基板2とを対向させて1~10μm程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶化合物Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色(通常、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原則)を所定順序に配列した画素部7と、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーが設けられる。スペーサー 30
としては一定粒子径を有するパール11を分散したり、又は、図2に示すようにセルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重なり合う領域に形成する。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。 40

【0003】

上記の画素部7及びブラックマトリックス層6は所定のパターンを有する着色層であり、いわゆる顔料分散法によって形成することができる。顔料分散法によれば、着色剤である顔料と、アルカリ可溶性の光硬化性樹脂を含有する光硬化性着色組成物の塗工液を透明基板上に塗布し、得られた塗膜を所定のパターン状に露光して硬化させ、アルカリ現像する 50

ことによって、微細パターンの着色層を形成することができる。

【0004】

着色層（特に画素部）を顔料分散法により形成する場合には、露光後に非硬化領域の塗膜を迅速に溶解できる現像性、非硬化領域の塗膜を完全に溶解し残渣や地汚れを残さないこと、現像後の形状の正確さ、わずかな照射エネルギーで選択的硬化を完了できる感度、基板等に対する密着性など、さまざまな特性のバランスが取れた製版特性が要求される。しかしながら、製版特性を左右する諸特性には相反する要素が組み合わされており、良好な製版特性を得ることは難しい。例えば、欠損の生じにくい画素部を形成するために基板との密着性を向上させようとする、現像時に非画素部から塗膜を完全に除去することが困難となり、残渣や地汚れが残る。

10

【0005】

また、顔料分散法によって鮮明な色調と高い着色力を得るためには、顔料粒子を微細化するのが有効である。しかし、顔料を微細化し過ぎると、塗工液に調製した時の分散性及び分散安定性が悪くなり、顔料の凝集や粘度の上昇を招き易くなる。その結果、着色層に十分な鮮明性や着色力を付与できなくなったり、着色層の透明性が悪くなったり、塗工性が悪くなって塗膜を均一な厚さに形成し難くなったり、ポットライフが短くなって取り扱いにくくなるなどの問題を生じる。

【0006】

光硬化性着色組成物中に顔料と共に分散剤を配合することによって顔料の分散性を向上させることができる。しかし、光硬化性着色組成物中に分散剤を多量に添加すると、カラーフィルターを製造するための加熱工程において分散剤が黄変して輝度の低下を招いたり、アルカリ可溶の光硬化性樹脂の濃度が希釈されて感度低下、硬化不良、塗膜強度低下、現像性不足等の問題（ひいては、これらを総合して製版特性の悪化）を招いたり、顔料の濃度が希釈されて着色層の着色濃度が不足し、十分な色再現性が得られなくなる等の問題を生じる。従って、顔料分散法の光硬化性着色組成物は、出来るだけ少ない量の分散剤で十分な顔料分散性を確保することが望まれ、さらには、分散剤を全く用いなくとも多量の顔料を微細に且つ均一に組成物中に分散させることが理想的である。

20

【0007】

カラーフィルターを組み込んだ液晶表示装置は、省エネ、省スペースと言う利点を有することから、従来のCRTモニターに代わるディスプレイとして注目され、実用レベルで現在、急速に普及しつつある。しかしながら、現状ではCRTの表示性能の方が液晶表示装置よりも優っており、カラーテレビの表示規格をクリアできる色再現域を有する液晶表示装置を製造することは非常に困難である。

30

【0008】

カラーテレビでは、（１）受像（カラーカメラ）、（２）伝送、（３）受像（受像機）のプロセスを通じて、被写体の形、動き、色相が画像画面上に再現され、色相も含めた画像信号の伝送方式が規格化されている。この方式の代表的なものにNTSC（National Television System Committee）とEBU（European Broadcasting Union）がある。NTSCは日本、アメリカ、カナダ等においてテレビ放送を行う方式、規格として採用されており、EBUはヨーロッパにおいて採用されている。

40

【0009】

カラーテレビの色再現域を決定するのは受像機の三原色（受像三原色）の色度であり、カラーカメラが持つべき分光特性もこれによって定まる。NTSC規格の受像三原色は、XYZ表色系における色度座標x及びyについて下記のように定められている。

【0010】

赤：x = 0.67；y = 0.33

緑：x = 0.21；y = 0.71

青：x = 0.14；y = 0.08

一方、EBU規格の受像三原色は、下記のように定められている。

50

【0011】

赤： $x = 0.64$ ； $y = 0.33$

緑： $x = 0.29$ ； $y = 0.60$

青： $x = 0.15$ ； $y = 0.06$

なお、 $x = X / (X + Y + Z)$ であり、 $y = Y / (X + Y + Z)$ であり、 X 、 Y 、 Z は XYZ 表色系における 3 刺激値である。

【0012】

液晶表示装置がこれらの規格をクリアするためには、光源の分光特性及びカラーフィルターの色再現能力の組み合わせが重要である。カラーフィルターに関しては広い色再現域を確保するために、各色の画素部が十分に高い着色濃度を有していることが求められる。各色の画素部が高い着色濃度を得るためには、顔料濃度が高く、薄い着色パターンを形成する必要がある。分散剤を多量に含有して顔料濃度が希釈された着色組成物を用いる場合でも、比較的厚い塗膜を形成して現像することにより、着色濃度の高い画素部を形成できる。しかしながら、着色組成物の塗膜又はその現像により形成される画素部が厚すぎると、次に述べるような様々な問題を生じる。

【0013】

すなわち、着色組成物の塗膜が厚すぎると、感光後の現像時間を長く取る必要が生じてパターン周辺部の直線性がサイドエッチングにより悪くなる。また、着色組成物の塗膜が厚すぎると照射光が塗膜の底部まで到達しにくいので、その底部付近が未硬化のままとなり、サイドエッチング量が増大し、現像後のパターン断面が、上底の長さが下底の長さよりも大きい逆テーパ形状となる。画素部のパターンが逆テーパ形状になると、その上に蒸着などの方法で形成される透明電極層がパターン周縁の底部に回りこめずに不連続となるので、断線が生じて液晶ディスプレイの表示性能に障害が出る。また、第 1 色目又は第 2 色目の画素部のパターンが逆テーパ形状であると、その次に形成される色の画素部パターンにムラが生じやすくなる。このサイドエッチングを低減するために現像時間を短くすると、非硬化部の除去が不十分となり、残渣を残し、現像のラティテュード（許容範囲）が狭くなる。

【0014】

また、カラー液晶表示装置では、液晶の配向不良、液晶に印加される電圧の変化、表示面内の電圧のバラつき等により液晶の配向状態が変化すると、表示不良が生じる。表示不良を改善するため、液晶の配向不良を低減するには、液晶と接触する層の表面平滑性を向上させる必要がある。また電圧を安定して保持するには、液晶層へ悪影響を及ぼす不純物の溶出を低減する必要がある。

【0015】

以上のような観点から、着色層、特に画素部を顔料分散法により形成する場合には、顔料濃度が高く、硬化性及び現像性が高い着色組成物を用いて、薄くても着色濃度が高く、表面平滑性が良好で、且つ不純物が溶出しない高電気信頼性のパターンを形成することが求められる。

【0016】

ところで、種々のグラフトポリマーを着色組成物の分散剤又はバインダーポリマーとして用いる提案がされている。グラフトポリマーをバインダーポリマーとして用いる提案として、特許文献 1 には、(A) 酸性基を有する A-ブロックと、酸性基を持たない B-ブロックからなる A-B ブロック共重合体の B-ブロック末端に重合性二重結合を結合してなる重量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の一官能性マクロモノマー (M) をグラフト共重合体の共重成分として含む重量平均分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ のグラフト共重合体、(B) 感放射線性化合物及び、(C) 顔料を含有するカラーフィルター用の感放射線性組成物が記載されている。

【0017】

また、特許文献 2 には、(A) 顔料、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性単量体並びに、(D) 光重合開始剤を含有するカラーフィルター用感放射線性組成物であって、

(A) 顔料が予め (B) アルカリ可溶性樹脂及び／又は他の樹脂からなるビヒクル樹脂と共に混練されてなる、カラーフィルター用感放射線性組成物が記載されている。特許文献 2 の組成物にはアルカリ可溶性樹脂として、(a) 1 個以上のカルボキシル基を有する重合性不飽和単量体と (b) 重合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、N 位一置換マレイミド、下記式 A で表される単量体、

式 A :



(式 A において、R は水素原子又はメチル基を示す。)

及び、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの群からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含む単量体混合物の共重合体が用いられる。

10

【0018】

特許文献 3 には、有機顔料 100 重量部、分散剤 2～200 重量部、マクロモノマー共重合体(グラフトポリマー) 2～100 重量部及び、有機溶剤 100～4,000 重量部からなるカラーフィルター用有機顔料分散液が開示されており、該分散液においてマクロモノマー共重合体は、分散剤と同様に顔料の分散に寄与していると考えられている。

【0019】

また、特許文献 4 には、窒素原子を有するグラフトポリマーからなる分散剤、顔料、酸性基を有するバインダーポリマー及び多官能モノマーを含有する顔料分散組成物が開示されており、特許文献 5 には、窒素原子及びアルコール性水酸基を有するグラフト共重合体を含有する顔料分散剤が開示されている。しかしながら、いずれも窒素含有基として環状イミド基を有するものは開示されておらず実施例に開示されたグラフトポリマーでは分散が困難な顔料も多い。

20

【0020】

一方、特許文献 6 には、顔料分散剤として側鎖に 4 級アンモニウム塩基を有する A ブロックと 4 級アンモニウム塩基を有さない B ブロックからなる A-B ブロック共重合体及び／又は B-A-B ブロック共重合体を含むカラーフィルター用組成物が開示されているが電気信頼性については言及されておらず、また開示された分散組成では分散が困難な顔料も多く、分散性、製版性の点で取り扱いが困難である。

【0021】

【特許文献 1】

特開平 9-62002 号公報

【特許文献 2】

特開 2001-108817 号公報

【特許文献 3】

特開平 8-259876 号公報

【特許文献 4】

特開平 10-339949 号公報

【特許文献 5】

特開 2000-234007 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-31713 号公報

30

40

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、電気信頼性が高いが取り扱いが困難な分散剤を用いて、多量の顔料を微細且つ均一に分散させ、分散安定性の良好な顔料分散液を提供することにある。

【0023】

また、本発明の第二の目的は、分散剤を少量しか含有せず、製版特性に優れ、且つ、多量の顔料が微細且つ均一に分散されており、薄くても着色濃度が高く、更に表面平滑性が良好で、不純物が溶出しない高電気信頼性の着色層(特に画素部)を形成し得る感光性着色

50

組成物を提供することにある。

【0024】

また、本発明の第三の目的は、上記感光性着色組成物を用いて作製された電気信頼性が高く、且つ色再現域の広い、例えばテレビジョンの分野やマルチメディア用ディスプレイの分野でも優れた表示性能を発揮し得るカラーフィルタを提供することにある。

【0025】

本発明は、これらの目的のうち少なくとも一つを解決するものである。

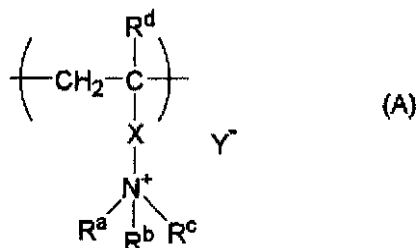
【0026】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明に係る着色レジスト用顔料分散液は、少なくとも、顔料、少なくとも下記式（A）で表される構成単位と下記式（B）で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも下記式（1）で表される環状イミド基を備えた構成単位と酸性官能基を備えた構成単位と前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する、着色レジスト用顔料分散液である。

【0027】

【化8】



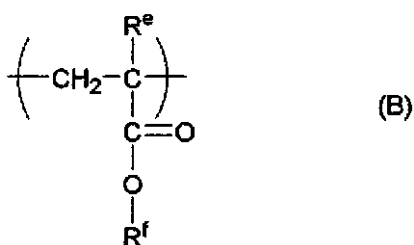
20

【0028】

（式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は2価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。）

【0029】

【化9】



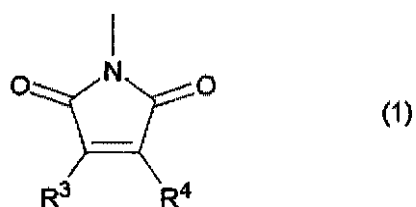
40

【0030】

（式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。）

【0031】

【化10】



【0032】

(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

上記ポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤は、耐熱性が高く、低分子不純物の発生が少ないため電気信頼性が高いが、アルカリ現像性がなく、分散剤の調製時に多量に用いるとアルカリ現像性が悪くなるため、充分な量の顔料を安定に分散させることが困難であった。

【0033】

これに対し、本発明においては、ポリエーテル鎖を含まない共重合体からなる上記顔料分散剤と共に、顔料分散補助機能を有するイミド基含有共重合体を用いて顔料分散液を調製するので、上記顔料分散剤をアルカリ現像性に影響を与えない程度の少量用いるだけで多量の顔料を微細且つ均一に分散させた顔料分散液が得られる。

【0034】

本発明に用いられる上記顔料分散剤は、電気信頼性の点から、ポリエステル鎖を含まない共重合体からなることが好ましい。

【0035】

また、本発明に用いられる上記顔料分散剤の酸価は、 0 mg-KOH/g 、アミン価が $2\sim 70\text{ mg-KOH/g}$ であることが、分散性の点から好ましい。

【0036】

また、本発明に用いられる上記顔料分散剤は、一態様として、顔料分散性の点から、式(A)で表される構成単位を含むAブロックと式(B)で表される構成単位を含むBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及び／又はB-A-Bブロック共重合体であることが好ましい。

【0037】

また、本発明に用いられる上記顔料分散剤は、一態様として、顔料分散性の点から、式(A)で表される構成単位を含む幹部と式(B)で表される構成単位を含む枝部からなる、グラフト共重合体であることが好ましい。

【0038】

本発明の顔料分散液においては、当該顔料分散液中に顔料100重量部当たり分散剤を40重量部以下の割合で含有させるだけで分散性を充分に向上させることができる。

【0039】

顔料分散性の点から、前記イミド基含有共重合体は、環状イミド基を備えた構成単位として下記式(2)で表される構成単位を含んでいることが好ましい。

【0040】

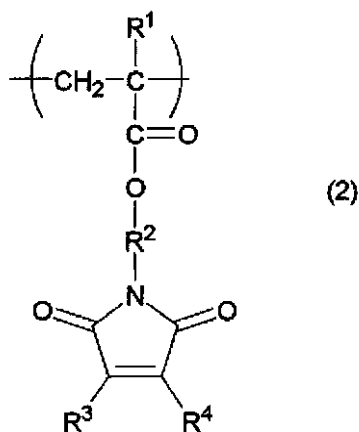
【化11】

10

20

30

40



10

【0041】

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1乃至6のアルキレン基であり、 R^3 及び R^4 は前記と同じである。)

また、顔料分散性の点から、前記イミド基含有共重合体は、仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を5モル%～80モル%含有することが好ましい。

【0042】

更に、顔料分散性の点から、前記イミド基含有共重合体の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重量平均分子量が、2,000～30,000であることが好ましい。

20

【0043】

また、顔料分散性の点から、前記イミド基含有共重合体の酸価が30～200mg KOH/gで、且つ水酸基価が150mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0044】

次に、本発明に係る感光性着色組成物は、少なくとも、顔料、少なくとも上記式(A)で表される構成単位と上記式(B)で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも上記式(1)で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた構成単位と、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する。

30

【0045】

上記顔料分散剤は、耐熱性が高く電気信頼性は高いが、酸性官能基がなく使用量が制約されるために取り扱い困難で、これを用いて感光性着色組成物中に多量の顔料を分散させることが従来はできなかった。

【0046】

これに対して、上記顔料分散剤に上記イミド基含有共重合体を組み合わせると、イミド基含有共重合体が分散補助剤として機能するので、上記顔料分散剤が少量でも多量の顔料が均一微細に分散させることができる。

40

【0047】

さらに、上記イミド基含有共重合体は、分散補助剤としての機能に加えて、それ自体が、架橋密度が高く、製版特性に優れたバインダー樹脂としても機能する。

【0048】

従って、本発明の感光性着色組成物は、顔料分散剤に由来する電気信頼性に悪影響を与える不純物の発生が少ない上に、光硬化時には内部まで良く固まった架橋密度の高いマトリックス内に不純物が閉じ込められて液晶層に溶出しにくくなり、さらに現像後には硬化膜の表面の平滑性が高いため、電気信頼性が高い着色硬化膜が得られる。特に、この感光性着色組成物を用いて液晶パネルの着色層を作製する場合には、表示部の電圧を安定して保持することが可能であり、電気信頼性が高い。

50

【0049】

さらに、本発明の感光性着色組成物は、上記イミド基含有共重合体の分散補助機能によって分散剤を減量できるという効果もあるので、分散剤が少ない分、顔料及び／又はイミド基含有共重合体や他の硬化性成分（光硬化性化合物や開始剤）の濃度が相対的に増し、着色濃度及び製版特性が高い塗膜を形成できる。

【0050】

従って、本発明の感光性着色組成物を用いて着色パターンを作製すると、薄くても顔料濃度の高いパターンを形成でき、当該着色パターンは、アルカリ現像にも強くて逆テーパー状になり難く、且つ表面平滑性が良好なため、液晶パネルを作製した場合に液晶の配向不良が低減する。

10

【0051】

本発明の感光性着色組成物においては、当該感光性着色組成物中に顔料100重量部当たり分散剤を40重量部以下の割合で含有させるだけで分散性を十分に向上させることができる。

【0052】

本発明の感光性着色組成物は、顔料のP/V比が0.4以上の高濃度とすることができる。

【0053】

本発明によれば高濃度分光用の感光性着色組成物を調製することが可能である。特に、緑色系高濃度分光用感光性着色組成物としては、顔料として少なくともC. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントイエロー138又はC. I. ピグメントイエロー83のいずれかを含有し、膜厚が2.7 µm以下の時にC光源でy値が0.54以上である硬化膜を形成し得る感光性着色組成物が得られる。

20

【0054】

また、青色系高濃度分光用感光性着色組成物としては、顔料として少なくともC. I. ピグメントブルー15：6又はC. I. ピグメントバイオレット23のいずれかを含有し、膜厚が2.7 µm以下の時にC光源でy値が0.13以下である硬化膜を形成し得る感光性着色組成物が得られる。

【0055】

また、赤色系高濃度分光用感光性着色組成物としては、顔料として少なくともC. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド254又はC. I. ピグメントイエロー139のいずれかを含有し、膜厚が2.7 µm以下の時にC光源でx値が0.63以上である硬化膜を形成し得る感光性着色組成物が得られる。

30

【0056】

次に、本発明に係るカラーフィルタは、基板上に少なくとも着色層を備えてなり、当該着色層が上記本発明に係る感光性着色組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

【0057】

このカラーフィルタは、液晶表示装置やELデバイス等の各種表示装置のカラーフィルタとして好適に用いることができ、広い色再現域を必要とする分野、例えばテレビジョンの分野やマルチメディアの分野に対応することが可能である。

40

【0058】

【発明の実施の形態】

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本明細書中において（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表し、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリロイルはアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

【0059】

<顔料分散液>

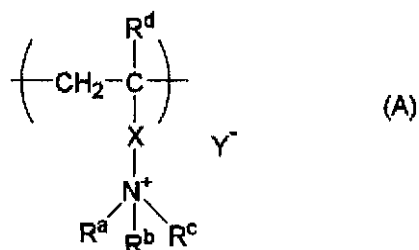
本発明の着色レジスト用顔料分散液は、少なくとも、顔料、少なくとも下記式（A）で表

50

される構成単位と下記式（B）で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも下記式（1）で表される環状イミド基を備えた構成単位と酸性官能基を備えた構成単位と前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する。

【0060】

【化12】



10

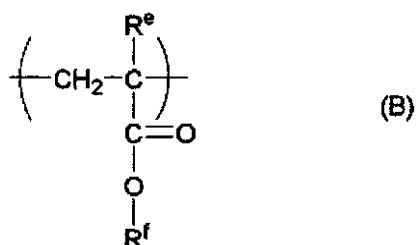
【0061】

（式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は2価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。）

20

【0062】

【化13】



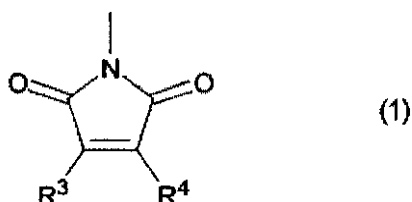
30

【0063】

（式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。）

【0064】

【化14】



40

【0065】

（式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。）

顔料分散液とは、後述の感光性着色組成物を調製する前段階において、予備調製されるP/V比（組成物中の顔料分／組成物中の顔料以外の固形分）の高い顔料組成物である。具体的には、P/V比は1.0以上である。顔料分散液とバインダー樹脂を混合することにより、顔料分散性の高い感光性着色組成物を調製することができる。

50

【0066】

ポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤は、耐熱性が高く低分子不純物が溶出することが少ないため、電気信頼性が高いことが見いだされたが、アルカリ現像性がなく、分散剤の調製時に多量に用いるとアルカリ現像性が悪くなるため、十分な量の顔料を分散させることが困難であった。これに対し、本発明においては、上記顔料分散剤と共に、顔料分散補助機能を有するイミド基含有共重合体を用いて顔料を分散することによって、上記顔料分散剤をアルカリ現像性に影響を与えない程度の少量用いるだけで、多量の顔料を微細且つ均一に分散させた顔料分散液を得ることが可能である。

【0067】

従って、電気信頼性の高い上記顔料分散剤を用いて顔料分散液を調製することが可能であり、且つ、得られた顔料分散液はアルカリ現像性を低下させることなく、分散安定性に優れ、粘度が低く、保存安定性にも優れるので、感光性着色組成物の調製に好適に用いられる。

【0068】

(顔料)

本発明の顔料分散液に用い得る顔料は特に限定されず、種々の有機又は無機顔料を用いることができる。有機顔料の具体例としては、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス (C. I.) 番号が付されているものを挙げることができる。C. I. ピグメントイエロー 1、C. I. ピグメントイエロー 3、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、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 185 等のイエロー系ピグメント；C. I. ピグメントレッド 1、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 254 等のレッド系ピグメント；及び、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15：3、C. I. ピグメントブルー 15：4、C. I. ピグメントブルー 15：6 等のブルー系ピグメント；C. I. ピグメントグリーン 7、C. I. ピグメントグリーン 36 等のグリーン系ピグメント；C. I. ピグメントバイオレット 23、C. I. ピグメントバイオレット 23：19 など。また、従来分散困難であった臭素化率の高いフタロシアニン、例えば、モナストラルグリーン 6 YC、9 YC 等 (アビシア (株) 製) の高輝度 G 顔料や、中心金属が銅以外の金属、例えば、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Sn 等の異種金属フタロシアニン顔料からなる高色純度 G 顔料を用いることができる。

【0069】

また、前記無機顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ (赤色酸化鉄 (III))、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。本発明において顔料は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0070】

本発明に係る顔料分散液は、これらの顔料のなかでも液晶表示装置用カラーフィルターに汎用されている各種の顔料に対して優れた分散性を付与することができ、具体的には、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントグリーン 36、C. I. ピグメントグリーン 7、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントブルー 15：6、C. I. ピグメントバイオレット 23、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 254 及び、C. I. ピグメントイエロー 139、臭素化率の高い上記フタロシアニン顔料、上記異種金属フタロシアニン顔料からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する顔料分散液を調製する場合に好適に用

いることができる。

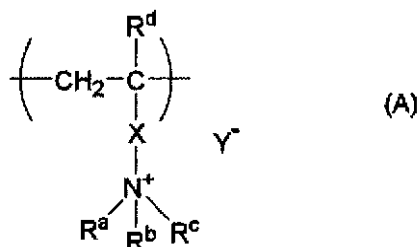
【0071】

＜顔料分散剤＞

本発明に用いられる顔料分散剤は、少なくとも下記式（A）で表される構成単位と下記式（B）で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤（以下、「ポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤」とする）である。

【0072】

【化15】



10

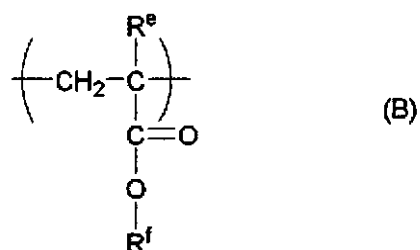
【0073】

（式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は2価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。）

20

【0074】

【化16】



30

【0075】

（式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。）

上記顔料分散剤を用いることによって、電気信頼性の高い顔料分散液、及び、感光性着色組成物が得られる。その理由として、顔料分散剤が例えば特開平9-169821号記載のポリアリルアミン骨格や特表平8-507960号記載のポリエチレンイミン骨格等のような耐熱性の低い構造であると、着色硬化膜の形成及びその後の加工を含む製造段階での加熱工程、或いは、着色硬化膜を備えた製品が高温環境において熱分解されて低分子不純物を発生させやすくなり、これが電気信頼性を悪化させる大きな原因になっているためと推測される。また、顔料分散剤の分子構造にポリエーテル鎖を含むと電気信頼性が低くなることが見出されたが、これも、ポリエーテル鎖がアルキル鎖に比べて加熱時に切断され易く低分子不純物を発生させやすいために、電気信頼性を悪化させる大きな原因になると推測される。すなわち、本発明の感光性着色組成物は、ポリ（メタ）アクリレート系の熱分解しにくい主鎖構造を有し、更には、熱分解しやすいポリエーテル鎖をもたない重合体からなる耐熱性の高い顔料分散剤を用いるので、着色硬化膜が製造段階での加熱工程又は製造後の高温環境に置かれても、低分子不純物の発生が少ないために、電気信頼性が高いと推測される。

40

50

【0076】

しかしながら、上記顔料分散剤は、酸性官能基を有しないため、多量の顔料を均一に分散できるように分散剤として十分な量を配合すると、アルカリ現像性が悪くなり、製版特性が悪化するという問題があり、使用が困難であった。また、上記顔料分散剤は、一般的に分散時に用いる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）等の有機溶剤に溶解しないため、顔料を高濃度に分散できる十分な量を用いることは困難であるという問題があった。

【0077】

これに対し、本発明においては上記顔料分散剤を後述の顔料分散補助機能を有するイミド基含有共重合体と共に用いて、有機溶剤も適宜最適化して顔料を分散させることにより、電気信頼性の高い上記顔料分散剤をアルカリ現像性に影響を与えない程度の少量用いるだけで顔料を分散させることが可能である。

10

【0078】

本発明においては顔料分散液中に顔料100重量部当たり上記顔料分散剤を40重量部以下、好ましくは30重量部以下、特に好ましくは20重量部以下の割合で含有させるだけで分散性を十分に向上させることができ、得られる顔料分散液及び感光性着色組成物は電気信頼性が高い。

【0079】

なお、電気信頼性は、感光性着色組成物を用いて液晶セルを作製した場合の電圧保持率により評価することが出来、電気信頼性が高いとは該電圧保持率が高いことをいう。電圧保持率とは、具体的には以下の方法で測定された電圧保持率をいう。

20

【0080】

図4に示すように、ガラス基板52、55の表面にITO（酸化インジウムスズ）電極53、56を設けた1組のITO基板51、54を準備し、一方のITO基板51のITO電極53上に、液晶に対して最近傍の位置に感光性着色組成物を用いて着色樹脂層57を形成し、その後、ITO電極間距離が5～15 μm となるように他方のITO基板54を対向させ、周辺部をシール部材59により封止し、両ITO基板間に液晶58を注入し測定用液晶セル50を作製する。着色樹脂層57は、上記感光性着色組成物をスピncerコーターで塗布し、プリベークを行って膜厚2.0～2.4 μm の塗膜を形成する。次いで、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を60mJ/cm²の露光量で所定のパターン状に照射する。その後、この基板を23℃の0.04質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄して乾燥し、基板のポストベークを行って、基板上に画素パターンが配列された画素アレイを作製する。その後、測定用液晶セル50をオープン中105℃、2.5時間放置後室温に戻し、下記の条件で電圧保持率を測定した。

30

- ・ITO電極間距離：5 μm
- ・印加電圧パルス振幅：5V
- ・印加電圧パルス周波数：60Hz
- ・印加電圧パルス幅：16.67ms

この評価で、電圧保持率が80%以上であると電気信頼性が高く、90%以上であると電気信頼性がより高いと評価できる。

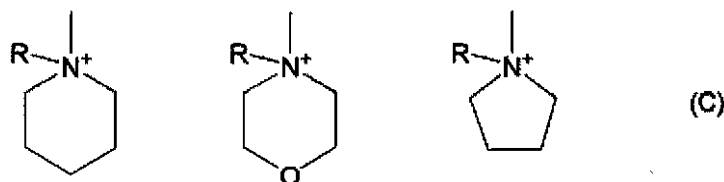
40

【0081】

上記式(A)の $-N^+R^aR^bR^c$ において、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち2つ以上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、例えば下記式(C)のものが挙げられる。

【0082】

【化17】



【0083】

これらの環状構造は、さらに置換基を有していてもよい。 $-N^+ R^a R^b R^c$ における $R^a \sim R^c$ として、より好ましいのは、置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基である。

10

【0084】

上記式(A)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、アリーレン基、 $-CONH-R^g$ 基、 $-COO-R^h$ 基(但し、 R^g 及び R^h は直接結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のエーテル基($-R'-O-R''$: R' 及び R'' は、各々独立にアルキレン基)である)等が挙げられ、好ましくは $-COO-R^h$ 基である。 $-COO-R^h$ 基の中でも、 R^h がメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基であることが更に好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。

20

【0085】

また、対アニオンの Y^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。

【0086】

上記式(A)で表される構成単位としては、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチル(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが好ましく、特に顔料分散性の点から(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドが好ましい。

30

【0087】

上記式(A)で表される構成単位は、2種以上含有されていてもよい。

【0088】

また、本発明に係る顔料分散剤に上記式(A)の1つである4級アンモニウムハロゲン塩が含まれていることは、例えば、以下の方法により確認することができる。試料単独または試料の有機溶剤溶液を純水と激しく攪拌し、水層に硝酸銀水溶液を加え、不溶物が発生することでイオン性ハロゲンの存在を検出できる。また、対となる4級アンモニウムは赤外線吸収スペクトル分析で $2900 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 及び $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示すことで検出できる。

【0089】

一方、上記式(B)において、 R^f は、置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、シクロヘキシル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンタニルオキシエチル基、イソボニル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

40

【0090】

上記式(B)で表される構成単位としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、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、

50

ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマー等が挙げられる。中でも、顔料分散性を調整する点で、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0091】

上記式（B）で表される構成単位は、2種以上含有されていてもよい。

【0092】

また、本発明に用いられる顔料分散剤は、電気信頼性の点からポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体である。ここでポリエーテル鎖とは、 $-(O-R^i)_n-$ （ R^i は、炭素数1～10のアルキレン基、 n は2以上の整数）で表される構造をいう。具体的には、 $-(O-CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ 、 $-(O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_n-$ が挙げられる。また、本発明に用いられる顔料分散剤は、電気信頼性の点から、更に酸性官能基を含まない。酸性官能基としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、代表的にはカルボキシル基である。

【0093】

また、ポリエステルは熱には強いがアルカリ等で加水分解され易く低分子不純物を発生させ易いので電気信頼性の点から、本発明に用いられる顔料分散剤は、更にポリエステル鎖を含まないことが好ましい。ここでポリエステル鎖とは、 $-(O-R^jCO)_n-$ （ R^j は、炭素数1～20のアルキレン基、 n は2以上の整数）で表される構造をいう。具体的には、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリプロピオラクトン等のポリラクトン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の重縮合系ポリエステル類が挙げられる。

【0094】

本発明に用いられる顔料分散剤は、ランダム共重合体であっても良いが、式（A）で表される構成単位を含むAブロックと式（B）で表される構成単位を含むBブロックからなる、A-Bブロック共重合体及び／又はB-A-Bブロック共重合体であることが、顔料分散性の点から好ましい。

【0095】

当該A、Bブロック中に、それぞれ2種以上の式（A）で表される構成単位、式（B）で表される構成単位が存在する場合、各構成単位は該ブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。当該ブロックは、更にこれら以外の構造を含有していてもよい。例えばAブロック中に式（A）で表される構成単位以外の構成単位を含有する場合、当該式（A）で表される構成単位以外の構成単位の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0～50重量%、より好ましくは0～20重量%であるが、かかる式（A）で表される構成単位以外の部分構造はAブロック中に含まれないことが最も好ましい。

【0096】

本発明で用いる分散剤は、このようなAブロックとBブロックとからなる、A-Bブロック又はB-A-Bブロック共重合型高分子化合物であるが、このようなブロック共重合体は、例えば特開2002-31713号公報記載のリビング重合法等により調製される。

【0097】

本発明で用いる分散剤がA-Bブロック共重合体であっても、B-A-Bブロック共重合体であっても、その共重合体を構成するAブロック／Bブロック比は、分散性の点から、5／95～80／20、特に10／90～70／30（重量比）であることが好ましい。

【0098】

また、本発明に用いられる顔料分散剤は、別の態様として、顔料分散性の点から、グラフ

10

20

30

40

50

ト共重合体が好ましい。ここで、グラフト共重合体としては、式（A）で表される構成単位を含む幹部と式（B）で表される構成単位を含む枝部からなる、グラフト共重合体であることが、顔料分散性の点から好ましく、（A）を含む幹部／（B）を含む枝部比は、顔料分散性の点から、5／95～80／20、特に10／90～70／30（重量比）であることが好ましい。

【0099】

また、本発明に用いられる顔料分散剤1g中の4級アンモニウム塩基の量は、顔料分散性の点から、通常0.1～20mmolであることが好ましい。

【0100】

また、顔料分散性の点から、アミン価は2～70mg-KOH/gであることが好ましい。10
。なお、アミン価は固形分1gあたりのアミン価を示し、0.1Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法（例えば、COMTITE（AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATIONK-900）、平沼産業株式会社製）によって求めたのち、水酸化カリウムの当量に換算した値をいう。

【0101】

また、この共重合体からなる顔料分散剤の酸価は、顔料分散性の点から、低い方が好ましく、特に0mg-KOH/gであることが好ましい。なお、酸価は固形分1gあたりの酸価を示し、JIS K 0070に準じ、電位差滴定法（例えば、COMTITE（AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATION K-900）、平沼産業株式会社製）によって求めた値をいう。20

【0102】

更に、この共重合体からなる顔料分散剤の分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で1000～30,000の範囲が好ましい。共重合体の分子量が1000未満であると分散安定性が低下し、30,000を超えると現像性が低下する傾向にある。なお、重量平均分子量（Mw）はクエン酸を20ミリモル／リットル含むテトラヒドロフランを展開液としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（例えば、高速液体クロマトグラフィーCCPシリーズ（CCPE, CO-8010, RI-8010, SD-8000）、東ソー株式会社製））により求めた値をいう。

【0103】

上記式（A）で表される構成単位と上記式（B）で表される構成単位の組み合わせとしては、上記式（A）で表される構成単位として（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドと、上記式（B）で表される構成単位としてベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートを含有することが好ましく、更に、ポリエーテル鎖を含まないものであり、更にポリエステル鎖を含まないことが好ましく、更に酸性官能基を含まないことが好ましい。30

【0104】

また、分散剤の市販品として、Disperbyk-2000（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）等を挙げることができる。

【0105】

本発明においてポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。40

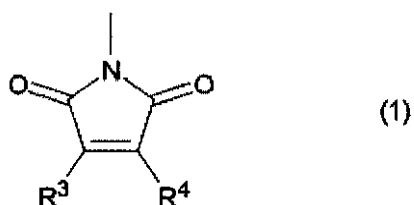
【0106】

<イミド基含有共重合体>

本発明に用いられるイミド基含有共重合体は、少なくとも、下記式（1）で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた構成単位と、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する。

【0107】

【化18】



【0108】

(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

上記イミド基含有共重合体は、上記式(1)の環状イミド基が顔料表面及び顔料を覆う顔料分散剤表面に吸着して、ポリマー全体が立体障害を形成し顔料同士の凝集を回避するため、少量の分散剤と共に用いると顔料を分散させることが可能であると推定される。

10

【0109】

式(1)で表される環状イミド基を備えた構成単位(環状イミド基含有単位)は、顔料分散性、光硬化反応の感度、硬化した塗膜の耐熱性や耐薬品性、及び、その他の物性に寄与する成分である。その含有割合は、これらの諸物性、及び、感光性着色組成物にした際に要求される感度の程度を考慮して調整される。環状イミド基含有単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、主鎖連結を形成するためのエチレン性不飽和結合を環状イミド基と共に有する化合物を使用することができる。

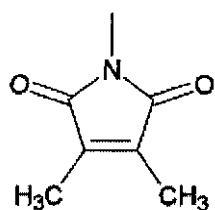
20

【0110】

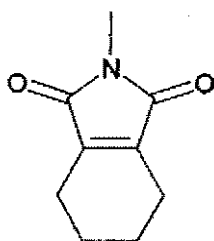
式(1)で表される環状イミド基としては、例えば、下記式(1a)乃至式(1c)で表されるものを例示することができる。

【0111】

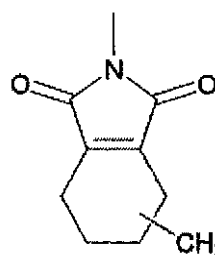
【化19】



(1a)



(1b)



(1c)

30

【0112】

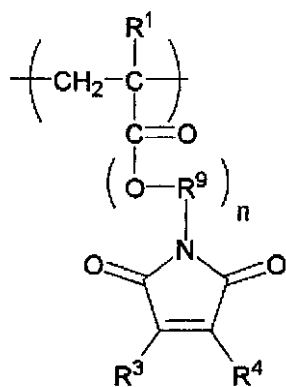
また、式(1)で表される環状イミド基を有する構成単位としては、下記式(6a)乃至(6c)で表されるものを例示することができる。これらの式(6a)乃至(6c)で表される構成単位が他の主鎖構成単位と連結することにより、環状イミド基を含有するペンダント構造を共重合体分子に導入することができる。環状イミド基を含有するペンダント構造は、いわゆるグラフト構造と比べて小さいサイズであり、当該ペンダント構造を導入するための単量体のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「 M_w 」という。)は1000以下である。なお、重量平均分子量はクエン酸を20ミリモル/リットル含むテトラヒドロフランを展開液としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(例えば、高速液体クロマトグラフィーCCPシリーズ(CCP E, CO-8010, RI-8010, SD-8000)、東ソー株式会社製)により求めた値をいう。

40

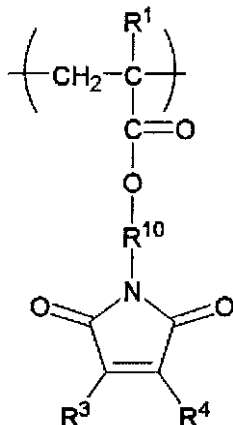
【0113】

50

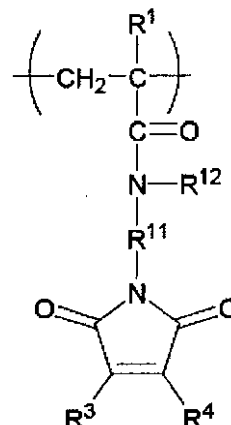
【化 2 0】



(6a)



(6b)



(6c)

10

【0114】

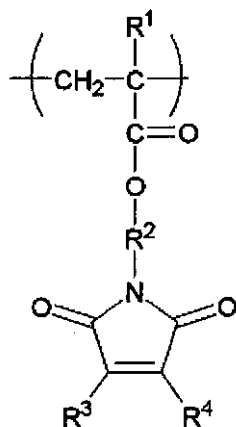
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基である。 R^3 及び R^4 は前記した通り、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。 R^9 は炭素数 1～6 のアルキレン基であり、 n は 1～6 の整数である。 R^{10} はシクロアルキレン基である。 R^{11} はアルキレン基又はシクロアルキレン基である。 R^{12} は水素原子又はアルキル基である。)

20

これらの構成単位の中でも下記式 (2) で表される環状イミド基含有単位が好ましい。

【0115】

【化 2 1】



(2)

30

【0116】

(式中、 R^1 は前記した通り水素原子又はメチル基である。 R^2 は炭素数 1～6 のアルキレン基である。 R^3 及び R^4 は前記した通り、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

40

本発明に係る環状イミド基は、例えば、以下の方法により確認することができる。試料をラマンスペクトル分析 (例えば、MAGNA-IR 750、Nicolet Instrument Corporation 製) により、環状イミド基を構成する不飽和結合は 1673 cm^{-1} 、環状イミド基を構成するカルボニル基は 1772 cm^{-1} に吸収を示す。また、熱分解ガスクロ分析 (例えば、熱分解装置: JHP-3 型、日本分析工業株式会社製、ガスクロマトグラフィー: GC-17A、島津製作所株式会社製) 及びマススペクトル分析 (例えば、QP-5000 型、島津製作所株式会社製) によりイミド基含

50

有共重合体に含まれる（６a）乃至（６c）で表される構成単位を検出することができる。更に、アルカリ水溶液で加熱処理し、抽出することによって、（６a）乃至（６c）で表される構成単位に含まれる環状イミド基の成分を検出することができる。

【０１１７】

酸性官能基を備えた構成単位（酸性官能基含有単位）は、アルカリ可溶性に寄与する成分であり、その含有割合は、感光性着色組成物に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位をイミド基含有共重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、アルカリ現像が可能なものであればよく、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、アルカリ現像性及び樹脂組成物の取り扱い性の点からカルボキシル基が好ましい。

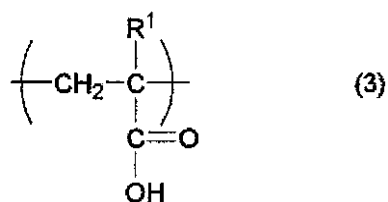
10

【０１１８】

酸性官能基を有する構成単位としては、下記式（３）で表される構成単位が好ましい。

【０１１９】

【化２２】



20

【０１２０】

（式中、 R^1 は水素または炭素数１～５のアルキル基を示す。）

式（３）及び後述する他の式に含まれる R^1 は、水素、または炭素数１～５のアルキル基である。アルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が例示される。式（３）の構成単位を導入するために使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、２-カルボキシ-１-ブテン、２-カルボキシ-１-ペンテン、２-カルボキシ-１-ヘキセン、２-カルボキシ-１-ヘプテン等が例示される。

30

【０１２１】

前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位（光硬化性官能基含有単位）の含有割合は要求される顔料分散性、光硬化性の程度及び硬化後の諸物性により調整される。

【０１２２】

前記環状イミド基を除く光硬化性官能基としては、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合等の様々な反応形式のものを利用できるが、式（１）で表される環状イミド基とも光重合し得る光ラジカル重合、光ラジカル二量化等の光ラジカル反応により硬化する官能基が好ましく、特に、エチレン性不飽和結合を有する（メタ）アクリル基等の光ラジカル重合性官能基が特に好ましい。

40

【０１２３】

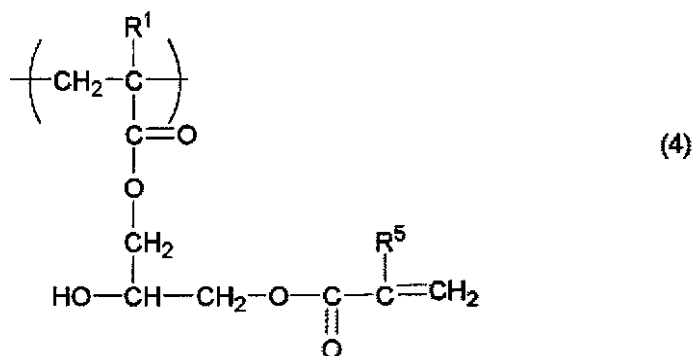
光硬化性官能基を有するモノマーを用いてイミド基含有共重合体を合成すると副反応が生じやすいので、光硬化性官能基は、イミド基含有共重合体の主鎖連結を形成した後で、適切な官能基を介して導入するのが好ましい。

【０１２４】

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を備えた構成単位（エチレン性不飽和結合含有単位）としては、下記式（４）で表されるものが好ましい。

【０１２５】

【化２３】



10

【0126】

(式中、 R^1 は水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、 R^5 は水素原子又はメチル基を示す。)

式(4)の構成単位をイミド基含有共重合体に導入するためには、先ず、少なくとも単量体として(メタ)アクリル酸を含有して重合してイミド基含有共重合体の主鎖部分を形成した後、前記(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基にグルシジル(メタ)アクリレートを反応させればよい。ただし、(メタ)アクリル酸由来のカルボキシル基が少なくなりすぎるとアルカリ可溶性が不足するので、グルシジル(メタ)アクリレートの量を適切に調節する必要がある。

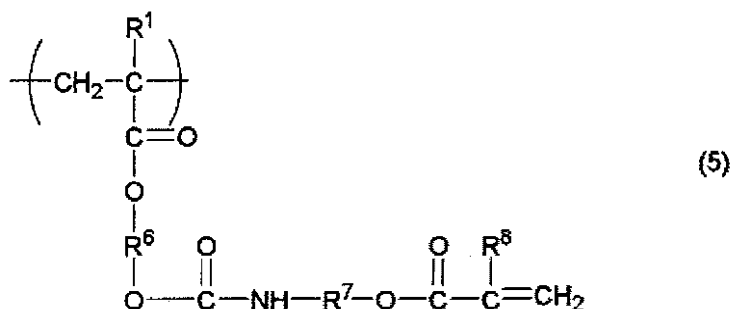
20

【0127】

また、エチレン性不飽和結合含有単位としては、下記式(5)で表される構成単位も好ましいものの一つである。

【0128】

【化24】



30

【0129】

(式中、 R^1 は上記と同じであり、 R^6 は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 R^7 はアルキレン基である。 R^8 は水素原子又はメチル基である。)

式(5)に含まれる R^6 (炭素数2乃至4のアルキレン基)は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等であり、 R^7 (アルキレン基)は、好ましくは炭素数2乃至6のアルキレン基である。

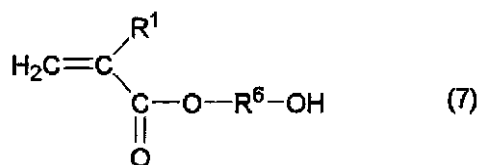
40

【0130】

式(5)の構成単位をイミド基含有共重合体に導入するためには、先ず、他のモノマーと共に下記式(7)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合して共重合体の主鎖部分を形成する。

【0131】

【化25】



【0132】

(式中、 R^1 及び R^6 は式(5)と同じである。)

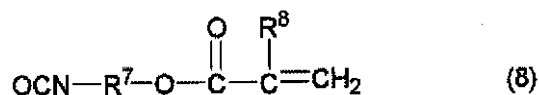
式(7)のヒドロシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。 10

【0133】

その後、前記ヒドロシアルキル(メタ)アクリレート由来の水酸基に下記式(8)で表されるイソシアネート化合物を反応させればよい。

【0134】

【化26】



20

【0135】

(式中、 R^7 及び R^8 は式(5)と同じである。)

式(8)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、(メタ)アクリロイル基が炭素数2~6のアルキレン基を介してイソシアネート基(—NCO)と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工(株)製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

【0136】

上記イミド基含有共重合体は、さらにアルコール性水酸基を備えた構成単位(アルコール性水酸基含有単位)を含んでいてもよい。アルコール性水酸基を備えた構成単位(アルコール性水酸基含有単位、例えばアルコール性水酸基含有メチレン基やアルコール性水酸基含有メチン基)は、光硬化させる時に、環状イミド基の水素引き抜き効果によりラジカルを発生させ、環状イミド基及びアルコール性水酸基含有単位の反応性を高くする構成単位である。なお、アルコール性水酸基は、環状イミド基含有単位中に含まれていてもよい。 30

【0137】

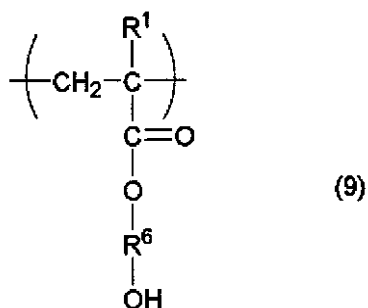
アルコール性水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合とアルコール性水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0138】

アルコール性水酸基含有単位としては、下記式(9)で表される構成単位が好ましい。 40

【0139】

【化27】



【0140】

10

(式中、 R^1 及び R^6 は上記と同じである。)

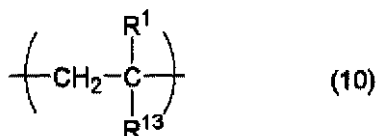
式(9)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、前記式(7)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。上述したように、式(4)で表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに代表されるエチレン性不飽和結合含有イソシアネート化合物と反応させてエチレン性不飽和結合を導入するためにも用いられる。

【0141】

上記共重合体は、さらに芳香族炭素環を備えた構成単位(芳香族炭素環含有単位)を含んでもよい。芳香族炭素環含有単位は、感光性着色組成物に塗膜性を付与する成分であると共に、顔料分散性を調整する成分である。芳香族炭素環含有単位としては、下記式(10)で表されるものが好ましい。 20

【0142】

【化28】



【0143】

30

(式中、 R^1 は上記と同じであり、 R^{13} は芳香族炭素環を示す。)

式(10)中に含まれる R^{13} (芳香族炭素環)は、例えば、フェニル基、ナフチル基等である。式(10)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、燐酸機等で置換されていてもよい。

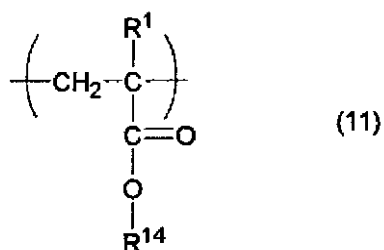
【0144】

上記共重合体は、さらにエステル基を備えた構成単位(エステル基含有単位)を含んでもよい。エステル基含有単位は、顔料分散性を調整する成分である。エステル基含有単位としては、下記式(11)で表されるものが好ましい。

【0145】

40

【化29】



【0146】

50

(式中、 R^1 は上記と同じであり、 R^{1-4} はアルキル基またはアラルキル基を示す。) 式(11)中に含まれる R^{1-4} (アルキル基またはアラルキル基)は、例えば、炭素数1乃至12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基である。式(11)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、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、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、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類が例示され、中でも顔料分散性を調整する点からは、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0147】

なお、顔料分散性の点からは、上記構成単位中に芳香族炭化水素が含まれることが好ましく、芳香族炭素環含有単位及び／又はエステル基含有単位のうち芳香族炭素環を含有する単位を有することが好ましい。中でも、製版性を考慮した場合には、ベンジル(メタ)アクリレートを用いてイミド基含有共重合体が調製されることが好ましい。

【0148】

各構成単位をイミド基含有共重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

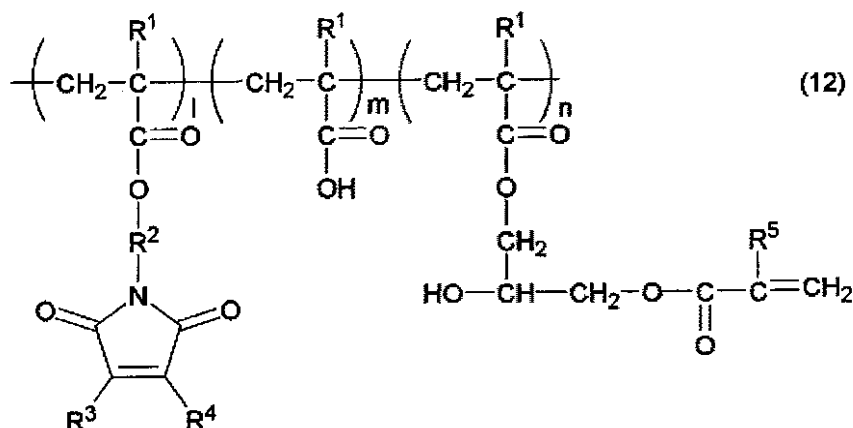
20

【0149】

特に好ましい環状イミド基含有共重合体としては、下記式(12)又は下記式(13)で表されるランダム共重合体又はブロック共重合体、特にランダム共重合体を例示することができる。なお、これらの共重合体の主鎖は、必要に応じて他の主鎖構成単位を含んでもよい。

【0150】

【化30】



30

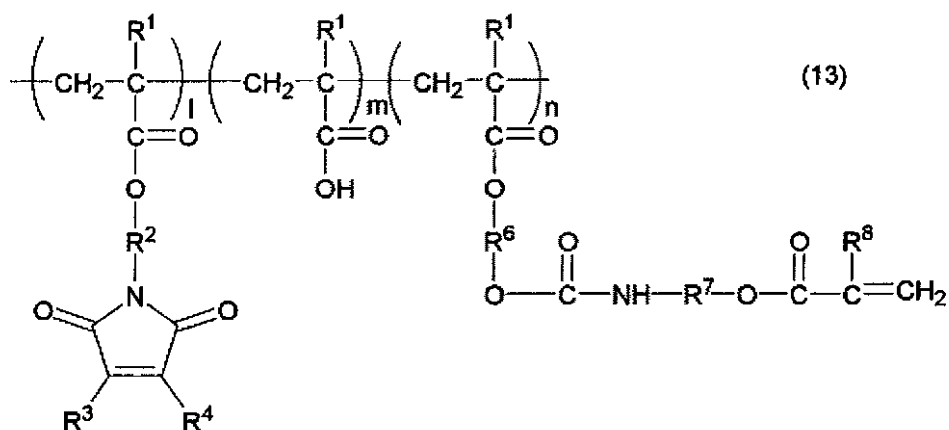
【0151】

(式中、 R^1 乃至 R^5 は前記と同じであり、 R^1 は各々同一でも異なっても良い。1、m、nは整数である。)

40

【0152】

【化31】



10

【0153】

(式中、 R^1 乃至 R^4 及び R^6 乃至 R^8 は前記したのと同じであり、 R^1 は各々同一でも異なっても良い。 l 、 m 、 n は整数である。)

本発明において、イミド基含有共重合体の分子構造を構成する各構成単位の含有割合は適宜調節されるが、環状イミド基含有単位の含有割合が少なすぎる場合には顔料分散性、光硬化性、光硬化反応の感度が十分に向上しない。一方、環状イミド基含有単位の含有割合が多すぎる場合には、顔料への吸着点が増え過ぎて顔料間に架橋が起こり、かえって分散性が低下するという問題がある。また、酸性官能基含有単位が少なすぎる場合には顔料分散性、アルカリ可溶性が不十分となり、多すぎる場合には溶剤溶解性が低下するという問題がある。また、光硬化性官能基含有単位が少なすぎる場合には光硬化性が不十分となり、一方、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する構成単位が多すぎる場合には基板密着性が低下するという問題がある。

20

【0154】

具体的には、前記式(12)の共重合体の場合であれば、単量体としての仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を5モル%～80モル%程度、酸性官能基含有単位及びエチレン性不飽和結合のペンダント連結部位としての(メタ)アクリル酸を20モル%～70モル%程度、及び、エチレン性不飽和結合のペンダント導入単位としてのグリシジル酸(メタ)アクリレート

30

【0155】

また、前記式(13)の共重合体の場合であれば、単量体としての仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を5モル%～80モル%程度、酸性官能基含有単位としての(メタ)アクリル酸を5モル%～50モル%程度、アルコール性水酸基含有単位及びエチレン性不飽和結合のペンダント連結部位としてのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート

40

【0156】

分散する顔料の種類や顔料処理剤の種類によって、環状イミド基含有単位の含有割合の他、必要に応じてエステル基含有単位等の他の主鎖構成単位の含有割合を調整することが好ましい。

【0157】

さらに、エステル基含有単位を含む場合に、環状イミド基含有単位とエステル基含有単位の含有割合の比は、90:10～10:90、さらに80:20～20:80モルが好ま

50

しく、分散する顔料の種類や顔料処理剤の種類によって適宜調整することが好ましい。

【0158】

前記のイミド基含有共重合体は、公知の方法に準じて合成することができ、例えば環状イミド基と共にそれ以外の光硬化性官能基を有する共重合体の場合には、特開2000-105456号公報に記載の手順及び条件に順じ、先ず、式(2)で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた式(3)のような構成単位と、光硬化性官能基を有するペンダント構造を後から導入できる官能基を有する構成単位からなり、さらに必要に応じて、アルコール性水酸基を備えた式(9)のような構成単位、芳香族炭素環を備えた式(10)のような構成単位、エステル基を備えた式(11)のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、それから当該原料重合体にエチレン性不飽和結合のような光硬化性官能基と共に何らかの別の官能基を有する化合物を反応させて、光硬化性官能基のペンダント構造を導入すればよい。

10

【0159】

イミド基含有共重合体は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。

【0160】

イミド基含有共重合体は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量を2,000~30,000、さらに好ましくは6,000~15,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が2,000より小さいと十分な立体障害を形成することができず、顔料間の距離が近くなる、1分子中の顔料への吸着点が少なくなりすぎて顔料に吸着しづらくなる等の問題が発生して分散性を低下する等の問題がある。一方、重量平均分子量が30,000より大きいと、1分子中の顔料への吸着点が増えすぎて、顔料間に架橋が起こり、分散性や現像性の低下等の問題がある。

20

【0161】

イミド基含有共重合体の酸価は30mg KOH/g~200mg KOH/g、好ましくは、50mg KOH/g~120mg KOH/gとするのが好ましい。酸価は顔料分散性、及びアルカリ可溶性と関係しており、酸価が低すぎると顔料分散性及び現像性が悪い等の問題がある。一方、酸価が高すぎると溶剤への溶解性が低下し分散性が悪い、及びアルカリ可溶性が大きすぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい、或いは基板及びカラーフィルター樹脂上への密着性が乏しい、等の問題がある。ここで、酸価は固形分1gあたりの酸価を示し、JIS K 0070に準じ、電位差滴定法(例えば、COMTITE(AUTOTITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATATION K-900)、平沼産業株式会社製)によって求める値をいう。

30

【0162】

更に、イミド基含有共重合体の水酸基価は、顔料分散性の点から、150mg KOH/g以下、更に好ましくは100mg KOH/g以下とするのが好ましい。ここで、水酸基価は固形分1gあたりの水酸基価を示し、JIS K 0070に準じ、電位差滴定法(例えば、COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATATION K-900)、平沼産業株式会社製)によって求める値をいう。

40

【0163】

イミド基含有共重合体は、上記顔料100重量部に対して、通常は30~200重量部、好ましくは50~120重量部の割合で配合することによって、優れた顔料分散性が得られる。

【0164】

<有機溶剤>

本発明に用いられる有機溶剤は、中でも顔料分散性の点から、極性が低い溶剤を用いることが好ましく、さらに、有機溶剤は水を全く又は少量しか含有していないことが好ましく、具体的には、その含水量は20%未満が好ましく、10%未満がさらに好ましく、5%

50

未満が特に好ましく、実質的に0%であることが理想的である。

【0165】

具体的には、以下に例示するような各有機溶剤であって含水量の少ないものが好適に用いられる。すなわち、メチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；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、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が好適に用いられる。更に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ）、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、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル又はこれらを混合したものを使用することができる。

10

20

【0166】

特に、溶剤組成の80%以上、好ましくは90%以上をMBA又はPGMEAで20%以下、好ましくは10%以下をDMDG又はジエチレングリコールメチルエチルエーテルを用いることにより、上記顔料分散剤及びイミド基含有共重合体を用いて高い顔料濃度で顔料分散液を調製することができる。

30

【0167】

上記有機溶剤は、顔料100重量部に対して通常は100~1000重量部、好ましくは200~900重量部の割合で用いる。

【0168】

また、本発明に係る顔料分散液には各種界面活性剤を配合しても良い。更に各種界面活性剤を組み合わせると分散安定性を向上させることができる。界面活性剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類を挙げることができる。

40

【0169】

界面活性剤の商品名としては、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学

50

(株)製)、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラード(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

【0170】

本発明においては、高電気信頼性のために顔料分散剤として、上記ポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤を用いるが、本発明の目的と効果を損なわない質的及び量的範囲内で、他の顔料分散剤を配合しても良い。

【0171】

使用可能な分散剤として具体例には、ノナノアミド、デカンアミド、ドデカンアミド、N-ドデシルヘキサデカンアミド、N-オクタデシルプロピオアミド、N,N-ジメチルドデカンアミド及びN,N-ジヘキシルアセトアミド等のアミド化合物、ジエチルアミン、ジヘプチルアミン、ジブチルヘキサデシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメタンアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン及びトリオクチルアミン等のアミン化合物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N,N',N'-(テトラヒドロキシエチル)-1,2-ジアミノエタン、N,N,N',N'-トリ(ヒドロキシエチル)-1,2-ジアミノエタン、N,N,N',N'-トリ(ヒドロキシエチルポリオキシエチレン)-1,2-ジアミノエタン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン及び1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のヒドロキシ基を有するアミン等を例示することができ、その他にニペコタミド、イソニペコタミド、ニコチン酸アミド等の化合物を挙げることができる。

【0172】

さらに、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体類；ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸の(共)重合体の(部分)アミン塩、(部分)アンモニウム塩や(部分)アルキルアミン塩類；水酸基含有ポリアクリル酸エステル等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体やそれらの変性物；ポリウレタン類；不飽和ポリアミド類；ポリシロキサン類；長鎖ポリアミノアミドリン酸塩類；ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離カルボキシル基含有ポリエステルとの反応により得られるアミドやそれらの塩類等を挙げることができる。

【0173】

また、分散剤の市販品として、シゲノックス-105(商品名、ハッコールケミカル社製)Disperbyk-101、同-130、同-140、同-160、同-161、同-162、同-163、同-164、同-165、同-166、同-170、同-171、同-182、同-2001(以上、ビックケミー・ジャパン(株)製)、EFKA-47、同-47EA、同-48、同-49、同-100、同-400、同-450(以上、EFKA CHEMICALS社製)、ソルスパス12000、同13240、同13940、同17000、同20000、同24000GR、同24000SC、同27000、同28000、同33500(以上、ゼネカ(株)製)、PB711、同821、同822(以上、味の素(株)製)等を挙げることができる。

【0174】

本発明に係る顔料分散液は、従来公知の顔料分散液の調製手順において、分散剤の一部をイミド基含有共重合体に置き換えることにより調製できる。すなわち、上記の顔料、顔料分散剤、イミド基含有共重合体、及び、必要に応じてその他の成分を、任意の順序で有機溶剤に混合し、ニーダー、ロールミル、アトライタ、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機を用いて分散させることによって顔料分散液を調製することができる。

【0175】

具体的には、顔料、顔料分散剤、イミド基含有共重合体の混合物を有機溶剤に添加して分散させる方法、有機溶剤に顔料、顔料分散剤、イミド基含有共重合体を夫々添加して分散させる方法、顔料のみを溶剤に分散させた液と、顔料分散剤及びイミド基含有共重合体を溶剤に分散させた液とを混合する方法、顔料及び顔料分散剤を溶剤に分散させた液と、及

びイミド基含有共重合体のみを溶剤に分散させた液とを混合する方法、或いは、顔料のみ溶剤に分散させた液に顔料分散剤、イミド基含有共重合体を添加する方法などを例示することができる。

【0176】

このようにして、顔料粒子の分散性に優れた顔料分散液が得られる。この顔料分散液は、顔料分散性に優れた塗工液を調製するための予備調製物として用いられる。顔料や顔料分散剤を、通常の色組成物用バインダー樹脂成分と共に希釈溶剤中に直接添加して混合すると、十分な分散性が得られない場合がある。これに対して、本発明に係る顔料分散液に上記イミド基含有共重合体の追加分や上記イミド基含有共重合体以外のバインダー樹脂や他の成分を混合するか、或いは、本発明に係る顔料分散液、上記イミド基含有共重合体の追加分や上記イミド基含有共重合体以外のバインダー樹脂、及び他の成分を固形分濃度を調節するための溶剤（希釈溶剤）に添加することによって、顔料分散性に優れた塗工液を容易に調製することができる。本発明に係る顔料分散液を用いて得られた塗工液は、様々な分野で着色塗膜を形成することができるが、特に、カラーフィルターの画素やブラックマトリックスのような着色層等を形成する感光性着色組成物として好適に用いることができる。

10

【0177】

<感光性着色組成物>

次に、本発明に係る感光性着色組成物を説明する。

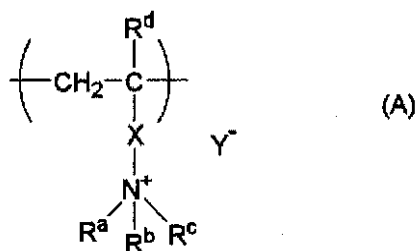
【0178】

本発明に係る感光性着色組成物は、少なくとも、顔料、少なくとも下記式（A）で表される構成単位と下記式（B）で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤、少なくとも下記式（1）で表される環状イミド基を備えた構成単位と、酸性官能基を備えた構成単位と、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するイミド基含有共重合体、及び、有機溶剤を含有する感光性着色組成物である。

20

【0179】

【化32】



30

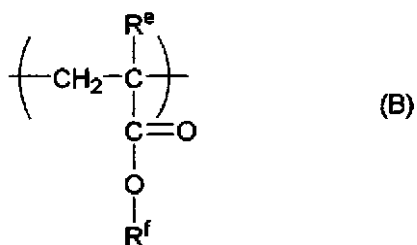
【0180】

（式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表すか、 R^a 、 R^b 及び R^c のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成する。 R^d は水素原子又はメチル基を表す。 X は2価の連結基を表し、 Y^- は対アニオンを表す。）

40

【0181】

【化33】

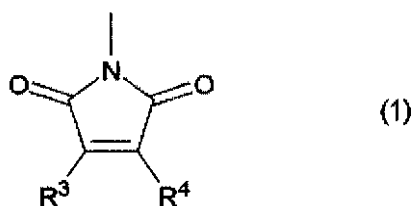


【0182】

(式中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 R^f は置換基を有していてもよい環状又は鎖状のアルキル基、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を表す。)

【0183】

【化34】



【0184】

(式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

上記本発明に用いられるイミド基含有共重合体は、紫外線、電離放射線等の活性化エネルギー線を照射すると、環状イミド基及び光硬化性官能基が光ラジカル重合反応を起こすと共に、環状イミド基同士で二量化反応を起こすことにより、分子間に高い反応点密度で架橋結合を形成し、硬化する。さらに、硬化後は、酸性官能基を有しているので、アルカリ現像により微細なパターンを形成することができる。また、上記イミド基含有共重合体は、優れた顔料分散性能を併せ持っているので、感光性着色組成物中に上記電気信頼性の高い顔料分散剤を少量配合するだけで顔料を均一に分散させることが可能である。従って、上記本発明に係る着色組成物は、顔料分散剤の量が少ない分、感光性着色組成物中のイミド基含有共重合体や他の硬化性成分（イミド基含有共重合体以外のバインダー樹脂や光硬化性化合物や開始剤）及び／又は顔料の濃度が相対的に増し、硬化性、製版特性及び着色濃度の高い塗膜を形成でき、電気信頼性も高くなる。

【0185】

本発明に係る感光性着色組成物に配合される、顔料、上記ポリエーテル鎖を含まない共重合体からなる顔料分散剤、イミド基含有共重合体、有機溶剤としては、上述した本発明にかかる顔料分散液に配合できるものと同じものを用いることができる。また各成分は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0186】

感光性着色組成物には多量の顔料を微細且つ均一に分散させることが可能であり、P/V比（組成物中の顔料分／組成物中の顔料以外の固形分）を0.4以上、好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.6以上にすることができる。なお、感光性着色組成物の塗工適性及び硬化性の点からP/V比を1.0以上とすることは通常困難である。ここで、感光性着色組成物の固形分には、溶剤を除く全ての成分が含まれ、例えば液状のモノマー成分もこれに含まれる。

【0187】

感光性着色組成物中に上記分散剤を添加する場合の配合割合は顔料分散液を調製する場合

と同様であり、顔料100重量部当たり分散剤を40重量部以下、好ましくは30重量部以下、特に好ましくは20重量部以下の割合で含有させるだけで分散性を充分に向上させることができる。

【0188】

イミド基含有共重合体は、顔料100重量部に対して通常は20～200重量部、好ましくは40～100重量部の割合で使用する。イミド基含有共重合体の使用量が少な過ぎると、充分な顔料分散性、成膜性、結着性及び優れた製版特性を得ることができない。また、この使用量が多過ぎると顔料の割合が相対的に低くなってP/V比が小さくなり、充分な着色濃度が得られない。

【0189】

感光性着色組成物には、必要に応じて更に光硬化性化合物を配合することが好ましい。光硬化性化合物としては、エチレン性不飽和結合等の光硬化性基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを用いることができる。光硬化性化合物は架橋密度を高めるために、一分子中に光硬化性基を2個以上有していることが好ましい。

【0190】

エチレン性不飽和結合を含有するモノマー又はオリゴマーとして具体的には、次のような多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマー、すなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールの(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールの(メタ)アクリレート類；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等の3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類や、それらのジカルボン酸変性物；ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、スピラン樹脂等のオリゴ(メタ)アクリレート類；両末端ヒドロキシポリー1, 3-ブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、両末端ヒドロキシポリカプロラクトン等の両末端ヒドロキシ化重合体のジ(メタ)アクリレート類のほか、トリス〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕フォスフェート等を挙げることができる。

【0191】

さらに具体的には、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリントトラ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(DPHA)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(DPPA)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を例示することができる。なかでも、3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を例示できる。

【0192】

また、光硬化性化合物は、2個以上のエチレン性不飽和結合と共にアルコール性水酸基を有するものが好ましい。光硬化性化合物がアルコール性水酸基を有する場合には、感光性着色組成物を光硬化させる時に、イミド基含有共重合体の環状イミド基のアルコール性水酸基含有光硬化性化合物への水素引き抜き効果により、共重合体の環状イミド基、光硬化性官能基及びアルコール性水酸基含有光硬化性化合物の反応性を高めて感度及び硬化性を

10

20

30

40

50

より向上させることができる。

【0193】

アルコール性水酸基を有する光硬化性化合物としては、具体的には、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレートなどを例示することができる。

10

【0194】

光硬化性化合物の中でもアルカリ可溶性を有するものとして、分子内に酸性基を有するのが好ましく、中でも酸性基とエチレン性不飽和結合を有するもの、特に一分子内に1つ以上の酸性基と3つ以上のエチレン性不飽和結合を有するもの(以下、「3官能以上の酸性多官能アクリレートモノマー」という)を用いることが好ましい。3官能以上の酸性多官能アクリレートモノマーは、樹脂組成物の架橋密度を向上させる役割と、アルカリ現像性を向上させる役割を有するため、組成物に顔料を多量に配合する場合であっても、当該酸性多官能アクリレートモノマーによって着色組成物の硬化性及び現像性を損なうことなく調節して向上させることができる。

20

【0195】

酸性多官能アクリレートモノマーの酸性基は、アルカリ現像が可能なものであればよく、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、アルカリ現像性及び樹脂組成物の取り扱い性の点からカルボキシル基が好ましい。

【0196】

上記したような3官能以上の酸性多官能アクリレートモノマーとしては、(1)水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを二塩基酸無水物で変性することによりカルボキシル基を導入した多官能(メタ)アクリレート、或いは、(2)芳香族多官能(メタ)アクリレートを濃硫酸や発煙硫酸で変性することによりスルホン酸基を導入した多官能(メタ)アクリレート等を用いることができる。

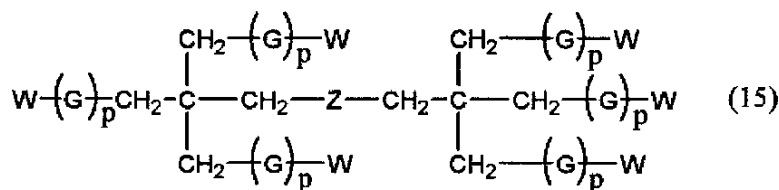
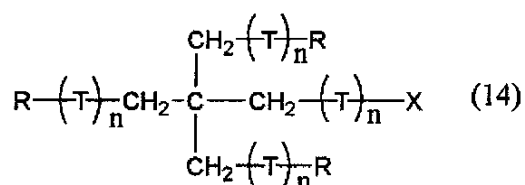
30

【0197】

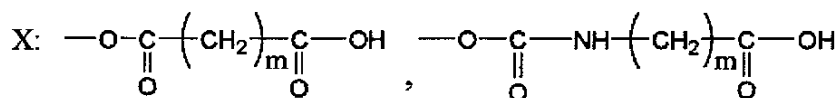
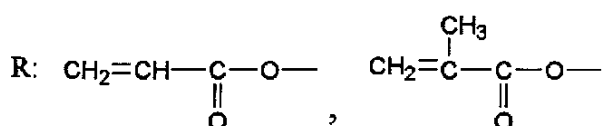
酸性多官能アクリレートモノマーとしては、下記一般式(14)、(15)で表されるものが好ましい。なお、一般式(14)、(15)において、T又はGがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がR、X及びWに結合する。

【0198】

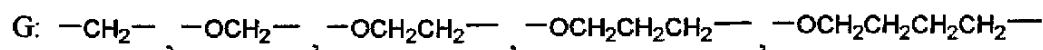
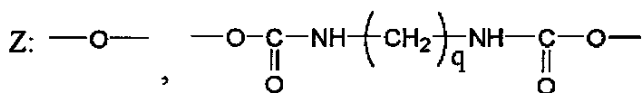
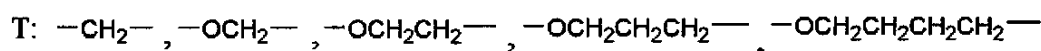
【化35】



10



20



30

【0199】

(式(14)中、nは0～14であり、mは1～8である。式(15)中、Wは式(14)と同様のR又はXであり、6個のWのうち、3個以上のWがRである。pは0～14であり、qは1～8である。一分子内に複数存在するR、X、T、Gは、各々同一であっても、異なっても良い。)

式(14)、(15)で表される酸性多官能アクリレートモノマーとして、具体的には、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382が挙げられる。

【0200】

エチレン性不飽和結合を含有するポリマーとしては、上記したような多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーの重合体を用いることができる。 40

【0201】

上記の光硬化性化合物は、夫々単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。光硬化性化合物は、顔料100重量部に対して通常は10～100重量部、好ましくは20～60重量部の割合で使用する。この使用量が少な過ぎると、十分な光硬化性が得られず、この使用量が多過ぎると顔料の割合が相対的に低くなってP/V比が小さくなり、十分な着色濃度が得られない。

【0202】

本発明に係る感光性着色組成物には、イミド基含有共重合体と共に、その他のバインダー樹脂を組み合わせ用いても良い。その他のバインダー樹脂としては、例えば、非反応性 50

のポリマーや、反応性の熱重合性化合物や光硬化性官能基を有するポリマーを用いることができるが、更に優れた硬化性を得る点から、反応性であることが好ましい。

【0203】

ここで、非反応性ポリマーとしては、例えば、次のモノマーの2種以上からなる共重合体を用いることができる：(メタ)アクリル酸、メチル(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、ベンジル(メタ)アクリレート、及び、スチレン。

【0204】

より具体的には、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体などを例示することができる。

10

【0205】

また、熱重合性バインダー樹脂としてはエポキシ樹脂が好ましく、例えば、次に示すようなエチレン性不飽和結合とエポキシ基を含有するモノマーの1種または2種以上を重合させた単独重合体または共重合体を用いることができる：(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチルなどの(メタ)アクリレート類；o-ビニルフェニルグリシジリエーテル、m-ビニルフェニルグリシジリエーテル、p-ビニルフェニルグリシジリエーテル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどのビニルグリシジリエーテル類；2,3-ジグリシジルオキシスチレン、3,4-ジグリシジルオキシスチレン、2,4-ジグリシジルオキシスチレン、3,5-ジグリシジルオキシスチレン、2,6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジリエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジリエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジリエーテル、2,3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジリエーテル、3,4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジリエーテル、2,4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジリエーテル、3,5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジリエーテル、2,6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジリエーテル、2,3,4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジリエーテル、及び、1,3,5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジリエーテル。

20

30

【0206】

エポキシ樹脂と組み合わせられる硬化剤としては、多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸を用いることができる。

【0207】

多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテイト、グリセリントリトリメリテイトなどのエステル基含有酸無水物を挙げることができる。特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

40

【0208】

また、本発明に用いられる多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸

50

、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0209】

これら多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸は、1種単独でも2種以上の混合でも用いることができる。硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂100重量部当たり、通常は1～100重量部の範囲とする。

【0210】

また、光硬化性官能基を有するポリマーとしては、上記したような光硬化性官能基を有するモノマー又はオリゴマーの重合体を用いることができる。光硬化性官能基を有するポリマーは、重量平均分子量が3,000以上であることが好ましく、5,000～30,000が好ましく用いられる。

【0211】

好ましいバインダー樹脂としては、上記したような光硬化性官能基を有するモノマー又はオリゴマーの重合体が挙げられる。中でも、前記エチレン性不飽和結合含有単位を含有する重合体を含有する重合体が好ましく、特にエチレン性不飽和結合含有単位として、上記式(4)、(5)で表される単位を含有する重合体であることが好ましい。

【0212】

上記したような他のバインダー樹脂は、イミド基含有共重合体の製版特性に悪影響を与えない範囲で感光性着色組成物の物性を改善するために用いられ、その使用量は通常、顔料100重量部に対して100重量部以下、好ましくは60重量部以下とする。

【0213】

本発明に係る感光性着色組成物には必要に応じて更に光重合開始剤を配合することが好ましい。光重合開始剤としては、イミド基含有共重合体が有する光硬化性官能基の反応形式、すなわちラジカル重合かカチオン重合かアニオン重合かに合わせて、適切な活性種を発生させるものを選択して用いる。光硬化性化合物が光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する場合には、光ラジカル開始剤を用いる。なお、イミド基含有共重合体及び任意に用いられる他のバインダー樹脂が光硬化性基を有しているが、光硬化性化合物とは異なる反応形式である場合には、光硬化性化合物の反応形式に合う開始剤と共に、イミド基含有共重合体及びバインダー樹脂が有する光硬化性基の反応形式に合う開始剤を組み合わせ用いても良い。

【0214】

光ラジカル開始剤としては、例えば、ビイミダゾール系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、トリアジン系化合物、ケタール系化合物、アゾ系化合物、過酸化物、2,3-ジアルキルジオン系化合物、ジスルフィド系化合物、チウラム化合物類、フルオロアミン系化合物などが用いられる。

【0215】

ビイミダゾール系化合物の具体例としては、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-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'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-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'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、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、2, 2' - ビス (2 - ブロモフェニル) - 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 - ジブロモフェニル) - 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 - トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール等を挙げることができる。

【0216】

開始剤としてビイミダゾール系化合物を用いる場合、下記する水素供与体を併用することが、感度をさらに改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビ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を意味する。水素供与体としては、メルカプタン系化合物、アミン系化合物等が好ましい。前記メルカプタン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したメルカプト基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物（以下「メルカプタン系水素供与体」という。）からなる。このようなメルカプタン系水素供与体の具体例としては、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、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2 - メルカプト - 2, 5 - ジメチルアミノピリジン等が挙げることができる。これらのメルカプタン系水素供与体のうち、2 - メルカ

10

20

【0217】

また、前記アミン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したアミノ基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物（以下「アミン系水素供与体」という。）からなる。このようなアミン系水素供与体の具体例としては、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、エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、i - プロピル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノベンゾニトリル等が挙げることができる。

【0218】

水素供与体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、形成された画素が現像時に基板から脱落し難く、また画素強度および感度も高い点で好ましい。また、メルカプト基とアミノ基とを同時に有する水素供与体も好適に使用できる。

30

【0219】

前記ベンゾイン系化合物の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン i - プロピルエーテル、ベンゾイン i - ブチルエーテル、2 - ベンゾイル安息香酸メチル等を挙げることができる。

【0220】

前記アセトフェノン系化合物の具体例としては、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - (4' - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2' - ヒドロキシエトキシ) フェニル (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、2, 2 - ジメトキシアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、2 - メチル - 1 - (4' - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - 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、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン等を挙げることができる。

40

50

【0221】

前記ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルケトン、ベンゾフェノン、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)ベンゾフェノン等を挙げることができる。

【0222】

前記α-ジケトン系化合物の具体例としては、ジアセチル、ジベンゾイル、メチルベンゾイルホルメート等を挙げることができる。

【0223】

前記多核キノン系化合物の具体例としては、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン等を挙げることができる。

10

【0224】

前記キサントン系化合物の具体例としては、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン等を挙げることができる。

【0225】

前記トリアジン系化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(2'-フリルエチリデン)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-メトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシシスチリル)-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-(2'-ブromo-4'-メチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-チオフェニルエチリデン)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

20

【0226】

これらのうちでも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び、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-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、チバスペシャルティケミカルズ(株)のイルガキュアー(Irgacure)184、369、907等を用いることができ、これらのうちイルガキュアー184は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

30

【0227】

光ラジカル開始剤を用いる場合には、イミド基含有共重合体100重量部に対して、光ラジカル開始剤を通常は20~100重量部の割合で配合し、光硬化性化合物や他のバインダー樹脂も光ラジカル重合性を有する場合には、光ラジカル開始剤の配合量を適宜増やす。

40

【0228】

さらに、本発明の感光性着色組成物には、多官能チオール化合物を添加してもよい。多官能チオール化合物は、分子内にメルカプト基(-SH)を少なくとも2個、好ましくは3個以上、さらに好ましくは4個以上有する化合物であり、イミド基含有共重合体の環状イミド基がチオール化合物中のメルカプト基の水素を引き抜きラジカルを発生させること等により、感光性着色組成物の光硬化反応性を向上させて、感光性着色組成物の感度及び硬化性を向上させる作用、及び、感光性着色組成物の耐熱変色性を向上させる作用を有する。

【0229】

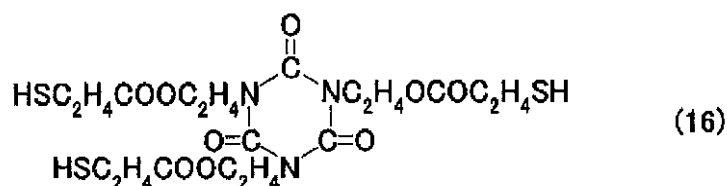
多官能チオール化合物として具体的には、エチレングリコールビスチオプロピオネート(

50

E G T P)、ブタンジオールビスチオプロピオネート (B D T P)、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート (T M T P)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート (P E T P)、下記式 (16) で表される T H E I C - B M P A

【0230】

【化36】



10

【0231】

等のメルカプトプロピオン酸誘導体；エチレングリコールビスチオグリコレート (E G T G)、ブタンジオールビスチオグリコレート (B D T G)、ヘキサンジオールビスチオグリコレート (H D T G)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート (T M T G)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート (P E T G) 等のチオグリコール酸誘導体；1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサメチレンジチオール、2, 2'-(エチレンジチオ)ジエタンチオール、meso-2, 3-ジメルカプトコハク酸、p-キシレンジチオール、m-キシレンジチオール等のチオール類；ジ(メルカプトエチル)エーテル等のメルカプトエーテル類を例示することができる。

20

【0232】

上記例示の中では、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート (P E T P)、上記式 (16) で表される T H E I C - B M P A、及び、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート (P E T G) が好ましい。

【0233】

多官能チオール化合物は、多量に使用すると保存安定性及び臭気が強くなり作業衛生上の問題を来す場合があるため、本発明に係る感光性着色組成物に多官能チオール化合物を添加する場合には、固形分比で、通常0.01~60重量%、好ましくは10~40重量%含有させる。更に光硬化性化合物を配合する場合には、多官能チオール化合物の配合量を少なくしても感光性着色組成物の感度を向上させる効果が得られるため、感光性着色組成物に光硬化性化合物を配合する場合には、多官能チオール化合物を固形分比で、通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%含有させることにより、十分な感度が得られる。

30

【0234】

本発明に係る感光性着色組成物には、さらに必要に応じて、増感剤、硬化剤、紫外線遮断剤、紫外線吸収剤、表面調整剤(レベリング剤)、或いは、その他の成分を配合しても良い。

【0235】

予備調製物である顔料分散液を調製するための有機溶剤は、顔料分散性だけを考慮して選択できるが、感光性着色組成物を調製するための有機溶剤は、顔料分散性と共に、配合成分の溶解性、分散溶剤との相溶性、塗工の均一性、塗工後の易乾性等の諸条件を考慮して選択する必要がある。

40

【0236】

また、感光性着色組成物を調製するための有機溶剤は、顔料分散液を調製するための有機溶剤と同様に、水を全く又は少量しか含有していないことが好ましく、具体的には、その含水量は20%未満が好ましく、10%未満がさらに好ましく、5%未満が特に好ましく、実質的に0%であることが理想的である。

【0237】

感光性着色組成物を調製するための有機溶剤としては、具体的には、上記顔料分散液の有

50

機溶剤に例示したような各有機溶剤であって含水量の少ないものが好適に用いられる。希釈溶剤を用いて、固形分濃度を10～30質量％に調節することによって、塗工適性に優れた感光性着色組成物が得られる。なお、本発明において固形分とは、希釈溶剤及び分散溶剤を除く全ての配合成分のことであり、液状のモノマーやオリゴマーも希釈溶剤又は分散溶剤で溶解又は分散すべき固形分に含まれる。

【0238】

また、感光性着色組成物の全体に占める含水量も希釈溶剤と同様であり、その含水量は20％未満が好ましく、10％未満がさらに好ましく、5％未満が特に好ましく、実質的に0％であることが理想的である。

【0239】

上記の感光性着色組成物は、上記顔料、上記顔料分散剤、上記イミド基含有共重合体等の配合成分を上記有機溶剤に直接混合し、公知の分散機を用いて分散させることによって調製しても良い。しかし、全ての配合成分を有機溶剤に直接投入して分散させる方法では、顔料を十分に分散させることができない場合がある。また、全ての配合成分を有機溶剤に直接混合して分散させる方法を行うためには、顔料分散性に優れていて分散溶剤として適していると同時に、イミド基含有共重合体の溶解性や易乾燥性にも優れていて希釈溶剤としても適している溶剤を選択する必要があるが、そのような溶剤を選択することは必ずしも容易でない。

【0240】

これに対して、上述した本発明に係る顔料分散液を用いる方法によれば、顔料分散性に優れた感光性着色組成物を容易に得ることができる。この方法では、顔料とイミド基含有共重合体を分散するための溶剤（以下、分散溶剤という）に混合、分散させることにより、本発明に係る顔料分散液を予め調製する。一方、これとは別に、イミド基含有共重合体の追加分及び／又は他のバインダー樹脂、及び必要に応じて光硬化性化合物、光重合開始剤等の他の成分を希釈するための溶剤（以下、希釈溶剤という）に混合し、溶解又は分散させることにより、クリアレジスト液を調製する。そして、得られた顔料分散液とクリアレジスト液を混合し、必要に応じて分散処理を行うことによって、顔料分散性に優れた感光性着色組成物が容易に得られる。この方法によれば、分散溶剤及び希釈溶剤を別々に選択できるので、溶剤選択の幅も広がる。

【0241】

顔料分散液を予備調製しない場合には、希釈溶剤に先ず、顔料、顔料分散剤、及びイミド基含有共重合体を投入し十分に混合、攪拌して顔料を分散させた後、残りの成分を追加して混合することにより、顔料の分散工程においてその他の配合成分により顔料分散性が阻害されずに済む。

【0242】

このようにして得られた感光性着色組成物を支持体に塗布して塗膜を形成し、乾燥させた後、当該塗膜に光線を所定のパターン状に照射することにより塗膜の一部を選択的に硬化させた後、アルカリ液で現像することにより、所定パターンの着色塗膜が得られる。

【0243】

硬化反応に用いる光線としては、紫外線や電離放射線のような放射線又は可視光の中から、光硬化性化合物の反応を引き起こす波長を有するものを適宜選んで用いる。硬化に必要な照射エネルギーは、通常、10～500 mJ/m² 程度である。

【0244】

塗膜中の硬化した部分は、上記本発明に係るイミド基含有共重合体及び必要に応じて光硬化性化合物の光硬化反応により形成された架橋結合のネットワークによって形成されたマトリックス中に、顔料が均一に分散された構造を有している。

【0245】

露光工程においては、塗膜の表面にレーザー光を照射するか、又は、マスクを介して光線を照射することによって、塗膜の所定位置を選択的に露光、硬化させることができる。また、イミド基含有共重合体はアルカリ可溶性を有しているので、アルカリ現像可能であり

10

20

30

40

50

、有機溶剤を用いて現像する場合と比べて環境衛生上好ましい。

【0246】

この感光性着色組成物の露光部では感度及び架橋密度が上がって内部まで均一に良く固まると共に、アルカリ可溶性も充分なため、現像時に逆テーパー状になり難く、順テーパー状でエッジがシャープで且つ表面平滑性が良好なパターンが形成される。さらに、充分なアルカリ可溶性によって現像速度が速くなり、未露光部の残渣が少なくなる等の効果もあるため、製版特性全般に優れている。

【0247】

また、本発明の感光性着色組成物は、顔料分散剤に由来する電気信頼性に悪影響を与える不純物の発生が少ない上に、光硬化時には内部まで良く固まった架橋密度の高いマトリックス内に不純物が閉じ込められて液晶層に溶出しにくくなり、さらに現像後には硬化膜の表面の平滑性が高いため、電気信頼性が高い着色硬化膜が得られる。特に、この感光性着色組成物を用いて液晶パネルの着色層を作製する場合には、表示部の電圧を安定して保持することが可能であり、電気信頼性が高い。

10

【0248】

また、上記感光性着色組成物は、高濃度の顔料を微細且つ均一に分散させることができ、着色性が高いため、薄くても着色濃度が大きい着色パターンを形成することができ、色再現域が広い。

【0249】

本発明に係る感光性着色組成物は、種々の着色塗膜を形成するのに利用できるが、特にカラーフィルターの細部を構成する着色層、すなわち、画素やブラックマトリックスを形成するのに適している。

20

【0250】

＜カラーフィルター＞

本発明に係るカラーフィルターは、基板上に少なくとも着色層を備えてなり、当該着色層が前記本発明に係る感光性着色組成物を硬化させて形成したものである。

【0251】

カラーフィルターは、基板上に少なくとも着色層を備えており、一例としては透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した画素部と、当該画素部を覆うように形成された保護膜を備えた構成を挙げることができる。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは画素部上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

30

【0252】

画素部は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型、「く」の字型に配置されるアイランド型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックスは各着色パターンの間及び画素部形成領域の外側の所定領域に設けられている。画素部は様々な方法で形成できるが、上記本発明に係る感光性着色組成物を用いて顔料分散法により形成するのが好ましい。すなわち、感光性着色組成物を透明基板の一面側に塗布し、紫外線等の光線を所定のパターン状に照射し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱してポストバークすることにより画素部を形成できる。画素部は、通常、1～3 μm程度の厚さに形成する。

40

【0253】

本発明の感光性着色組成物には顔料を多量に分散させることができるので、着色濃度が大きく且つ膜厚が薄い画素部を形成することができ、広い色再現域が得られる。更に、上述したように、本発明の感光性着色組成物を用いてカラーフィルターを作製する場合には、表示部の電圧を安定して保持することが可能であり、電気信頼性が高い。

【0254】

例えば、緑色画素を形成する場合には、顔料として基本的には緑色顔料と黄色顔料を組み合わせて調色され、その場合には、x y色度座標のx値は緑色顔料と黄色顔料の種類と配

50

合割合によって変動し易いが、y 値は被膜中の顔料濃度の増加と共に大きくなる傾向があり、y 値が増大すれば色再現域が広がる。従って、本発明の感光性着色組成物に緑色顔料と黄色顔料を組み合わせる場合には顔料の総濃度を高くして y 値を大きくすることができ、その結果、色再現域の大きい緑色画素を形成できる。

【0255】

具体的には、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントグリーン 36、C. I. ピグメントグリーン 7、C. I. ピグメントイエロー 138 又は C. I. ピグメントイエロー 83 のいずれかを 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合して、ポストバーク後の最終膜厚が 2 μm 以下、好ましくは 1.9 μm 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定される x y 色度座標 (x, y) が、例えば (0.310, 0.558)、(0.282, 0.573)、(0.279, 0.581)、(0.273, 0.587) 又は (0.293, 0.595) 等の分光が測定された。また、同様の顔料を組み合わせ、ポストバーク後の最終膜厚が 2.7 μm 以下、好ましくは 2.6 μm 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定される x y 色度座標 (x, y) が、例えば (0.248, 0.654)、(0.286, 0.666)、(0.285, 0.642)、(0.283, 0.693) のような分光が測定された。

【0256】

以上の実測値に基づき、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントグリーン 36、C. I. ピグメントグリーン 7、C. I. ピグメントイエロー 138 又は C. I. ピグメントイエロー 83 のいずれかを 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストバーク後の最終膜厚が 2 μm 以下、好ましくは 1.9 μm 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の y 値が 0.54 以上、好ましくは 0.57 以上、さらに好ましくは 0.59 以上であるか、或いは、(x, y) 座標表示領域で表した時に、x 値が、 $0.20 \leq x \leq 0.33$ で、且つ、y 値が上記範囲となる硬化膜を形成できる。

【0257】

また、同様の顔料を 1 種又は 2 種以上組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストバーク後の最終膜厚が膜厚 2.7 μm 以下、好ましくは 2.6 μm 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の y 値が 0.54 以上、好ましくは 0.64 以上、さらに好ましくは 0.66 以上であるか、或いは、(x, y) 座標表示領域で表した時に、x 値が、 $0.20 \leq x \leq 0.33$ で、且つ、y 値が上記範囲となる硬化膜を形成できる。

【0258】

次に、青色画素を形成する場合には、顔料として基本的には青色顔料とバイオレット顔料を組み合わせることで調色され、その場合には、x y 色度座標の x 値は青色顔料とバイオレット顔料の種類と配合割合によって変動し易いが、y 値は被膜中の顔料濃度の増加と共に小さくなる傾向があり、y 値が減少すれば色再現域が広がる。従って、本発明の感光性着色組成物に青色顔料とバイオレット顔料を組み合わせる場合には顔料の総濃度を高くして y 値を小さくすることができ、その結果、色再現域の大きい青色画素を形成できる。

【0259】

具体的には、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントブルー 15:6 又は C. I. ピグメントバイオレット 23 のいずれか 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合して、ポストバーク後の最終膜厚が 2 μm 以下、好ましくは 1.9 μm 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定される x y 色度座標 (x, y) が、例えば (0.133, 0.124)、(0.135, 0.121)、(0.146, 0.075)、(0.136, 0.083) 又は (0.140, 0.098) 等の分光が測定された。また、同様の顔料を組み合わせ、ポストバーク後の最終膜厚が 2.7 μm 以下、好ましくは 2.6 μm 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定

される x y 色度座標 (x , y) が、例えば (0.135, 0.086)、(0.141, 0.065)、(0.138, 0.081) 等の分光が測定された。

【0260】

以上の実測値に基づき、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントブルー 15 : 6 又は C. I. ピグメントバイオレット 23 のいずれか 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストベーク後の最終膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.9\ \mu\text{m}$ 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の y 値が 0.13 以下、好ましくは 0.10 以下、さらに好ましくは 0.08 以下であるか、或いは、(x , y) 座標表示領域で表した時に、 x 値が、 $0.11 \leq x \leq 0.16$ 、且つ、 y 値が上記範囲となる硬化膜を形成できる。

10

【0261】

また、同様の顔料を 1 種又は 2 種以上組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストベーク後の最終膜厚が膜厚 $2.7\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.6\ \mu\text{m}$ 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の y 値が 0.13 以下、好ましくは 0.09 以下、さらに好ましくは 0.07 以下であるか、或いは、(x , y) 座標表示領域で表した時に、 x 値が、 $0.11 \leq x \leq 0.16$ で、且つ、 y 値が上記範囲となる硬化膜を形成できる。

【0262】

次に、赤色画素を形成する場合には、顔料として基本的には赤色顔料と黄色顔料を組み合わせ、その場合には、 x y 色度座標の x 値は被膜中の顔料濃度の増加と共に大きくなるが、 y 値は赤色顔料と黄色顔料の種類と配合割合によって変動し易い傾向があり、 x 値が増大すれば色再現域が広がる。従って、本発明の感光性着色組成物に赤色顔料と黄色顔料を組み合わせ、その場合には顔料の総濃度を高くして x 値を大きくすることができ、その結果、色再現域の大きい赤色画素を形成できる。

20

【0263】

具体的には、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 254 又は C. I. ピグメントイエロー 139 のいずれか 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合して、ポストベーク後の最終膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.9\ \mu\text{m}$ 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定される x y 色度座標 (x , y) が、例えば (0.646, 0.342)、(0.643, 0.328)、(0.648, 0.336) 又は (0.650, 0.317) 等の分光が測定された。また、同様の顔料を組み合わせ、ポストベーク後の最終膜厚が $2.7\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.6\ \mu\text{m}$ 以下の硬化膜を形成する場合には、C 光源により測定される x y 色度座標 (x , y) が、例えば (0.684, 0.306)、(0.675, 0.321) 又は (0.688, 0.307) 等の分光が測定された。

30

【0264】

以上の実測値に基づき、本発明の感光性着色組成物に顔料として、少なくとも C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 254 又は C. I. ピグメントイエロー 139 のいずれか 1 種を配合し、又は必要に応じて組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストベーク後の最終膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.9\ \mu\text{m}$ 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の x 値が 0.63 以上、好ましくは 0.64 以上、さらに好ましくは 0.65 以上であるか、或いは、(x , y) 座標表示領域で表した時に、 y 値が、 $0.29 \leq y \leq 0.36$ で、且つ、 x 値が上記範囲となる硬化膜を形成できる。

40

【0265】

また、同様の顔料を 1 種又は 2 種以上組み合わせて配合する場合には、これらの顔料のいずれかを少なくとも含有し、ポストベーク後の最終膜厚が膜厚 $2.7\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2.6\ \mu\text{m}$ 以下であり、C 光源で測定した x y 色度座標の x 値が 0.63 以上、好ましくは 0.66 以上、さらに好ましくは 0.68 以上であるか、或いは、(x , y) 座標表示領域で表した時に、 y 値が、且つ、 $0.29 \leq y \leq 0.36$ で、且つ、 x 値が上記範囲

50

となる硬化膜を形成できる。

【0266】

上記したような分光を有するカラーフィルターに最適なバックライトを組み合わせてることにより、E B U規格やN T S C規格を満たすディスプレイ（液晶表示装置）を得ることができる。また、R G B三色のL E Dを用いたバックライトと組み合わせることにより、N T S C規格の面積比で108%以上を表現するディスプレイを得ることが可能である。

【0267】

ブラックマトリックスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法、クロム蒸着等、種々の方法により形成されるが、画素部と同様に、上記本発明に係る感光性着色組成物を用いる顔料分散法により形成することも可能である。この場合、黒色顔料を含有する感光性着色組成物を調製し、画素部を形成すると同様にして選択的露光と現像を行うことで、ブラックマトリックスが得られる。この方法においては、ブラックマトリックスを通常、0.8～1.5 μm 程度の厚さに形成する。 10

【0268】

保護膜は、光又は熱硬化性を有する透明樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により塗布し反応硬化させることによって形成できる。保護膜は、例えば、2 μm 程度の厚さに形成する。スピンコーターを使用する場合、回転数は500～1500回転/分の範囲内で設定する。保護膜用塗工液としては、本発明に係る感光性着色組成物を調製するために用いられる上記クリアレジスト液を用いても良い。上記クリアレジスト液の塗膜は、フォトマスクを介して又は介さずに紫外線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオープン等でポストバークされて保護膜となる。 20

【0269】

保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ（I T O）、酸化亜鉛（Z n O）、酸化スズ（S n O）等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、C V D法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500 nm程度、好ましくは100～300 nm程度とすることができる。

【0270】

透明電極上の柱状スペーサーも、上記クリアレジスト液をスピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等でポストバークすることにより形成できる。柱状スペーサーは、例えば、5 μm 程度の高さに形成される。スピンコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500～1500回転/分の範囲内で設定すればよい。 30

【0271】

なお、本発明に係るカラーフィルターについて、液晶表示装置用カラーフィルターを代表例として説明したが、本発明は、他方式の表示装置用のカラーフィルター、例えばE L（エレクトロルミネッセンス）デバイスのカラーフィルターにも適用可能である。E Lデバイスは、R G B各色のE L素子をマトリックス状に配列し、各色の発光を制御すればフルカラー表示可能であるが、E L素子の光取り出し側（鑑賞者側）にカラーフィルターを配置することにより、発色光を変調させて表示性能を向上させることができ、またカラーフィルターがE L素子を外部光から保護して長寿命化に貢献する等の効果も得られる。 40

【0272】

E Lデバイスにカラーフィルターを組み込む方式には幾つかある。例えば、図3 a及び図3 bに示すように白色発光するE L素子15 Wの光取り出し側にカラーフィルター16を配置する方式がある。この方式を開示するものとしては例えば、特開平7-220871号公報が挙げられる。図3 aは、R G B各色のE L素子（15 R、15 G、15 B）を積層して白色E L素子15 Wを構成しており、図3 bはR G B各色の発色材料を混合して白色E L素子15 Wを構成している。

【0273】

また、図 3 c は、R G B 各色の E L 素子（1 5 R、1 5 G、1 5 B）をマトリックス状に配列し、その光取り出し側に R G B 各色（1 6 R、1 6 G、1 6 B）をマトリックス状に配列したカラーフィルター 1 6 を E L 素子の色配列と位置合わせして配置する方式である。R G B 各色の E L 素子を用いる場合でも、取り出した光をカラーフィルターに通すことで色純度を高めて表示品質を高めることができる。

【0 2 7 4】

また、図 3 d は、青色を主要な発光成分とする E L 素子 1 5 B の光取り出し側に、発光色を透過させるか又は発光色から青色成分を取り出す部分（1 7 B）と、青色を緑色に変換させる部分（1 7 G）と、青色を赤色に変換させる部分（1 7 R）とがマトリックス状に配列した色変換層 1 7 を配置し、当該色変換層の光取り出し側に、R G B 各色をマトリックス状に配列したカラーフィルター 1 6 を色変換層の色配列と位置合わせして配置する方式である。E L 素子のなかでも有機 E L 素子は赤色発光が難しいことから、このような方式は有意義である。この方式を開示するものとしては例えば、特開平 1 0 - 2 5 5 9 8 3 号公報が挙げられる。

10

【0 2 7 5】

本発明のカラーフィルターは、このような E L デバイスのカラーフィルターとしても利用可能である。E L デバイス用カラーフィルターは、基本的には上述した液晶パネル用カラーフィルターと同様の構成とすることができるが、E L 素子の発光特性に合わせて、各色の画素部に配合される顔料の種類、顔料の組み合わせ、配合量等を調節して着色濃度を最適化する。

20

【0 2 7 6】

【実施例】

（製造例 1）イミド基含有共重合体の合成

重合槽中に 3，4，5，6 - テトラヒドロフタルイミドエチルメタクリレート（T H P I - M A）を 1 6 重量部、ベンジルメタクリレート（B z M A）を 3 6 重量部、アクリル酸（A A）を 2 3 重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル（D M D G）をモノマーの重量部に対し 2 倍量、仕込み、攪拌し溶解させた後、2，2' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）（A M B N）をモノマーの重量部に対し 1 0 重量％、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、8 5 °C で 2 時間攪拌し、さらに 1 0 0 °C で 1 時間反応させた。更に得られた溶液にグリシジルメタクリレート（G M A）を 2 5 重量部、トリエチルアミン（T E A）を G M A の重量部に対し 1 0 重量％、ハイドロキノン（H Q）を G M A の重量部に対し 1 重量％、及び、仕込んだモノマーと G M A を合わせた重量が 3 5 重量％となるように D M D G を、添加し、1 0 0 °C で 5 時間攪拌し、目的とする共重合体溶液（固形分濃度 3 1 . 3 %）を得た。

30

【0 2 7 7】

得られた共重合体の酸価は 9 4 m g K O H / g、水酸基価は 9 5 m g K O H / g、また、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重量平均分子量 M w は 1 1 1 0 0 であった。

【0 2 7 8】

なお、得られた共重合体溶液は D M D G で固形分濃度を 3 0 % に調製した後、顔料分散液等の調製に供した。

40

【0 2 7 9】

（製造例 2 ~ 1 7、比較製造例 1）

反応器に初期に仕込む原料を第 1 表に示すようにする以外は製造例 1 と同様にして共重合体を合成した。得られた共重合体の酸価、水酸基価及び M w も第 1 表に示す。なお、第 1 表の中の T H P I - A は 3，4，5，6 - テトラヒドロフタルイミドエチルメタクリレートを示す。

【0 2 8 0】

なお、製造例 4 はメルカプトプロピオン酸を初期に仕込むモノマーの重量部に対し 2 重量％を、初期に添加した。また、製造例 6 は A M B N を 5 重量部に変えて、添加した。また

50

、製造例 5 および製造例 10 では溶剤として DMDG の代わりにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いた。また、製造例 13 はメルカプトプロピオン酸を初期に仕込むモノマーの重量部に対し 4 重量%を、初期に添加し、95℃で 2 時間攪拌後、更に 100℃で 1 時間反応させた。また、製造例 14 は AMBN を 2 重量部に、溶剤は DMDG の代わりにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに変えて、調製した。

【0281】

(比較製造例 2)

重合槽中に THPI-MA を 63 重量部、ベンジルメタクリレート を 28 重量部、アクリル酸を 25 重量部、DMDG をモノマーの重量部に対し 2 倍量、仕込み、攪拌し溶解させた後、AMBN をモノマーの重量部に対し 10 重量%、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85℃で 2 時間攪拌し、さらに 100℃で 1 時間反応させ、目的とする共重合体溶液(固形分濃度 30.4%)を得た。得られた共重合体の酸価、水酸基価、及び、Mw を第 1 表に示す。なお、得られた共重合体溶液は DMDG で固形分濃度を 30%に調製した後、顔料分散液等の調製に供した。

(比較製造例 3)

重合槽に仕込む原料を第 1 表に示すようにする以外は比較製造例 2 と同様にして共重合体溶液を合成した。得られた共重合体の酸価、水酸基価、及び、Mw も第 1 表に示す。

【0282】

【表 1】

第 1 表

	THPI- MA	THPI- AA	BzMA	AA	GMA	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)	Mw	固形分 濃度(%)
製造例1	16	-	36	23	25	94	95	11100	31.3
製造例2	59	-	-	20	21	82	80	7100	31.1
製造例3	76	-	-	14	10	79	39	7600	32.2
製造例4	-	40	19	19	22	71	84	6100	31.5
製造例5	-	40	19	19	22	67	86	9200	31.3
製造例6	-	40	19	19	22	70	83	14800	31.3
製造例7	43	-	-	23	34	52	131	10400	31.9
製造例8	37	-	15	25	23	118	88	10600	31.8
製造例9	42	-	9	23	26	86	100	9500	31.4
製造例10	50	-	35	10	5	67	18	15000	30.7
製造例11	18	-	42	20	20	84	78	9700	31.9
製造例12	92	-	-	6	2	50	5	7400	31.8
製造例13	-	40	19	19	22	70	79	1900	32.9
製造例14	-	40	19	19	22	65	83	34600	30.9
製造例15	48	-	21	12	19	25	71	8300	32.3
製造例16	22	-	8	41	29	221	111	11600	31.4
製造例17	15	-	7	32	46	77	177	11800	31.5
比較製造例1	-	-	52	23	25	81	96	7200	31.4
比較製造例2	63	-	28	9	-	80	0	8000	30.4
比較製造例3	-	60	40	-	-	0	0	7200	32.0

【0283】

(製造例 18 : 顔料分散剤)

フラスコに機械攪拌機、温度計、窒素導入孔、乾燥管出口、及び添加用漏斗を装着した。窒素雰囲気下で室温に保ち、テトラヒドロフラン (THF) 3000 重量部をフラスコに充填した。次いで開始剤の 1-ピロリジノシクロヘキセン 6 重量部とメチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド) 92 重量部を THF 溶液 102 重量部に溶かした溶液 200 重量部を添加した。フィード I [ジメチルアミノエチルメ

タクリレート 200 重量部] をゆっくり滴下し 40 分間攪拌した。フィード I の完了 (モノマーの 99% 以上が反応した) 後、フィード II [ベンジルメタクリレート (BzMA) 300 重量部] をゆっくり滴下し 30 分間攪拌した。フィード II の完了後、フィード III [2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) 200 重量部] をゆっくり滴下し 30 分間攪拌した。フィード III の完了後、フィード IV [ブチルメタクリレート (BMA) 200 重量部] をゆっくり滴下し 30 分間攪拌した。フィード IV の完了後、フィード V [メチルメタクリレート (MMA) 100 重量部] をゆっくり滴下し 30 分間攪拌した。その後 30 分後にメタノール 100 重量部を加えポリマー溶液を得た。そのポリマー溶液を室温に戻し、ベンジルククロライド 160 重量部を THF 340 重量部に溶かした溶液 500 重量部をゆっくり滴下し、次いで 2 時間 80℃ で加熱還流した。蒸留を開始し、濃縮液をヘキサンに添加して再沈精製を行った。得られた固形物 1000 重量部をブチルグリコール / 1-メトキシプロピルアセテートの 1 / 1 混合溶液 1500 重量部に溶かし製造例 18 の顔料分散剤 (固形分 40%) を得た。製造例 18 の顔料分散剤溶液はメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド / BzMA / 2EHMA / BMA / MMA = 3.6 / 3 / 2 / 2 / 1 重量比 (20 / 27 / 16 / 22 / 16 mol 比) の組成を持ち、重量平均分子量は 23,000 であった。

10

【0284】

(製造例 19 : 顔料分散剤)

末端にメタクリロイル基を有するポリメチルメタクリレート (数平均分子量 : 6000、商品名 : マクロモノマー AA-6、東亜合成 (株) 社製) 40 重量部、THF 100 重量部を窒素置換した三口フラスコに導入し、スリーワンモーターにて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して、フラスコ内を 80℃ まで昇温する。別に調整した下記モノマー溶液 A をそれぞれ 2 時間かけて同時に滴下した。

20

[モノマー溶液 A]

- ・ジメチルアミノエチルメタクリレート : 15.7 重量部
- ・2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (商品名 : V-65 ; 和光純薬 (株) 製) : 0.1 重量部
- ・THF : 30 重量部

前記モノマー溶液を滴下後、2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (商品名 : V-65 ; 和光純薬 (株) 製) 0.2 重量部をフラスコ内の溶液中に添加し、さらにフラスコ内を 80℃ で 2 時間保持し、その後加熱して 93℃ に 30 分間保った。次いで、フラスコ内の溶液を室温まで冷却し、ポリマー溶液を得た。そのポリマー溶液に、ベンジルククロライド 12.7 重量部を THF 37.3 重量部に溶かした溶液 50 重量部をゆっくり滴下し、次いで 2 時間 80℃ で加熱還流した。蒸留を開始し、濃縮液をヘキサンに添加して再沈精製を行った。得られた固形物 60 重量部をブチルグリコール / 1-メトキシプロピルアセテートの 1 / 1 混合溶液 90 重量部に溶かし製造例 19 の顔料分散剤 (固形分 40%) を得た。製造例 19 の顔料分散剤溶液は幹部 / 枝部 = メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド / MMA = 40 / 60 重量比 (20 / 80 mol 比) の組成を持ち、重量平均分子量は 18000 であった。

30

【0285】

(試験例 1 : 市販品顔料分散剤)

熱分解 GCMS、FT-IR、イオン性ハロゲン塩の測定、及び酸価、アミン価測定を用いた分析試験により、Disperbyk-2000 (ビックケミー ジャパン (株) 製) が、本発明に係る上記式 (A) で表される構成単位と上記式 (B) で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つ酸性官能基及びポリエーテル鎖を含まない共重合体からなる顔料分散剤であることを確認した。なお、熱分解 GCMS 及び FT-IR の測定は、下記測定条件により行った。

40

【0286】

<熱分解 GCMS>

(手順及び測定条件)

50

(1) サンプルをガラス板に10mg塗り、ドライヤー、オーブン等で乾燥させる。

(2) 乾燥させた皮膜をサンプリングメスで削り取り、試料カップに0.3mg~0.5mg程度削り取ったサンプルを入れる。

(3) 試料カップを熱分解装置にセットし、測定を行う。

○測定装置 (アジレントテクノロジー社)

・GC: 6890

・MS: 5973N

○熱分解装置 (フロンティア・ラボ社)

・ダブルショットパイロライザー (PY2020D)

○カラム (スペルコ社)

・PTE-5 (膜厚0.25μm、内径0.25mm×長さ30m)

○GC-MS測定条件

・インジェクション温度: 320℃

・キャリアガス: ヘリウム 1.7ml/min 定流量モード

○MS測定条件

・インターフェース温度: 250℃

・イオン源温度: 230℃

・イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV

・走査質量範囲: 33~700

○熱分解炉測定条件

・熱分解温度: 550℃

・インターフェース温度: 320℃

(結果)

図5にトータルイオンクロマトグラムを示し、拡大チャートと各ピークのマススペクトルを以下の図に示す。図6に示されるように1.967分にメチルメタクリレート由来のピーク(1)が検出された。図7に示されるように7.974分にブチルメタクリレート由来のピーク(2)が検出された。図8に示されるように8.702分にメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドの分解ピークであるベンジルクロライド由来のピーク(3)が検出された。図9に示されるように9.980分にメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライドの分解ピークであるジメチルアミノエチルメタクリレート由来のピーク(4)が検出された。図10に示されるように13.753分に2-エチルヘキシルメタクリレート由来のピーク(5)が検出された。図11に示されるように14.148分にベンジルメタクリレート由来のピーク(6)が検出された。一方、ポリエーテル鎖由来のピークは検出されなかった。

【0287】

<FT-IR>

(手順及び測定条件)

(1) サンプル適量をIRE (KRS-5)の板に塗り、ドライヤー等で乾燥させ、皮膜にする。

(2) (1)の測定サンプルを装置にセットして測定する。

○測定装置: Spectrum One (パーキンエルマー社)

○スキャン範囲: 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} スキャン回数4回

○分光器分解能: 8.00 cm^{-1}

(結果)

図12に示されるように、 2960 cm^{-1} 及び 1470 cm^{-1} に本発明の式(A)の一部に該当するベンジルジメチルアンモニウムクロライド由来のピークが検出され、 1740 cm^{-1} に本発明の式(B)に該当する(メタ)アクリレート由来のピークが検出された。

【0288】

<イオン性ハロゲン塩の測定>

試料単独または試料の有機溶剤溶液を純水と激しく攪拌し、水層に硝酸銀水溶液を加え、不溶物が発生することでイオン性ハロゲンの存在を検出した。その結果、本発明の式(A)に該当するメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド由来の塩素イオンが検出された。

【0289】

<酸価>

酸価はJIS K 0070に準じ、電位差滴定法(COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATION K-900)、平沼産業株式会社製)によって求めた。その結果、酸価は0 mg-KOH/gであり、酸性官能基を有しないことが明らかになった。

10

【0290】

<アミン価>

アミン価は0.1 Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法(COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATION K-900)、平沼産業株式会社製)によって求めたのち、水酸化カリウムの当量に換算した。その結果、固形分1 gのアミン価は、10 mg-KOH/gであった。

【0291】

以上の分析結果より、Disperbyk-2000(ビックケミージャパン(株)製)が本発明に係る上記式(A)で表される構成単位と上記式(B)で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤であることが確認できた。

20

【0292】

(試験例2:市販品顔料分散剤)

熱分解GCMSを用いた分析試験により、Disperbyk-182(ビックケミージャパン(株)製)が、本発明に係る上記式(A)で表される構成単位と上記式(B)で表される構成単位とが連結した分子構造を含み、且つポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる顔料分散剤ではないことを確認した。なお、熱分解GCMS、FT-IRの測定は、試験例1と同様に行った。

【0293】

<熱分解GCMS>

図13にトータルイオンクロマトグラムを示し、拡大チャートと各ピークのマススペクトルを以下の図に示す。図14に示されるように14.501分にトルエンジイソシアネート由来のピークが検出された。図15に示されるように34.601分にポリエチレングリコール由来のピークが検出されポリエーテル鎖を含有することが明らかになった。

30

【0294】

<FT-IR>

図16に示されるように、 1710 cm^{-1} 及び 1410 cm^{-1} に、イソシアヌレート由来のピークが検出された。

【0295】

以上より、Disperbyk-182(ビックケミージャパン(株)製)は、本発明に用いられる顔料分散剤ではないことが確認された。固形分43質量%のサンプルをPGMEAで希釈し固形分40質量%に調製した後、顔料分散液等の調製に供した。

40

【0296】

(比較製造例4:顔料分散剤)

ラウリン酸(17.58 g、0.88モル)とカプロラクトン(50.0 g、0.44モル)を、チタン(IV)ブチレート触媒(0.14 g)の存在下において170℃で窒素雰囲気下で6時間攪拌した。リシノール酸(78.45 g、0.26モル)とチタン(IV)ブチレート(0.14 g)を混合物に添加し、170℃で窒素雰囲気下で16時間攪拌して、51.1 mg KOH/gの酸価を有する茶色の液体を得た。MW20,000のポリエチレンイミン(11.25 g)を液体に添加し、120℃で窒素雰囲気下で6時間

50

攪拌した。比較製造例 4 の顔料分散剤が茶色の液体として単離された。得られた反応物を 1-メトキシ-プロピルアセテート／酢酸ブチル＝6／1 に溶かし固形分 40 質量％に調製した後、顔料分散液等の調製に供した。

【0297】

(実施例 1～34、比較例 1～6：顔料分散液)

製造例 1～17 及び比較製造例 1～3 の各共重合体に C. I. ピグメントイエロー 138、製造例 18 で得られた顔料分散剤又は Disperbyk-2000 を下記の割合で混合し、直径 0.3 mm のジルコニアビーズを 500 重量部加え、ペイントシェーカー（浅田鉄鋼社製）を用いて 4 時間分散し、顔料分散液を調製した。

＜顔料分散液の組成＞

・C. I. ピグメントイエロー 138：30 重量部

・製造例 18 の顔料分散剤又は Disperbyk-2000（ビックケミージャパン（株）製）：15 重量部

・製造例 1～17 又は比較製造例 1～3 いずれかの共重合体（固形分 30％）：50 重量部

PGEA：205 重量部

＜顔料分散性の評価＞

得られた顔料分散液について以下の評価を行った。製造例 18 の顔料分散剤を用いた実施例 1～17、及び比較例 1～3 の評価結果を第 2 表、Disperbyk-2000 の顔料分散剤を用いた実施例 18～34、及び比較例 4～6 の評価結果を第 3 表に示す。

【0298】

(a) 粒度分布変化

顔料分散液 0.1 重量部を PGEA 9.9 重量部で希釈し、マイクロトラック UPA 粒度分布計（日機装社製）を用いて、分散初期、及び 25℃ 保存で 2 週間後の粒度分布を測定した。評価は 50％平均粒子径で行った。

【0299】

(b) 粘度変化

回転振動型粘度計（ビスコメイト VM-1G、山一電機社製）を用いて分散初期、及び 25℃ 保存で 2 週間後の粘度を測定し、増粘の程度を評価した。

【0300】

初期の粒径及び粘度、2 週間後の粒径変化及び粘度変化により、下記のように分散状態を総合的に評価した。

【0301】

◎：分散状態が極めて良好である

○：分散状態が良好である。

【0302】

△：分散状態が若干不安定である。

【0303】

×：分散状態が不安定である。

【0304】

【表 2】

10

20

30

40

第2表 (顔料分散剤：製造例18)

	共重合体	総合評価	50%粒径 (nm)		粘度 (cp)	
		分散安定性	初期	2週間後	初期	2週間後
実施例1	製造例1	○	88	92	4.2	4.7
実施例2	製造例2	◎	65	67	3.8	3.9
実施例3	製造例3	○	81	87	4.1	4.6
実施例4	製造例4	○	87	91	4.3	4.7
実施例5	製造例5	◎	63	63	3.9	4
実施例6	製造例6	○	84	88	4.2	4.9
実施例7	製造例7	○	79	87	4.1	4.8
実施例8	製造例8	○	84	92	4.3	5
実施例9	製造例9	○	86	92	4.2	4.9
実施例10	製造例10	○	84	89	4.4	5.2
実施例11	製造例11	◎	70	72	3.9	3.9
実施例12	製造例12	△	95	107	4.9	6.4
実施例13	製造例13	△	105	119	5.1	6.3
実施例14	製造例14	△	93	110	5.3	6.7
実施例15	製造例15	△	97	105	4.9	6.1
実施例16	製造例16	△	103	117	4.8	6.8
実施例17	製造例17	△	108	120	5.2	7
比較例1	比較製造例1	×	135	168	10.7	38.2
比較例2	比較製造例2	△	102	117	5.3	7.3
比較例3	比較製造例3	×	142	161	10.2	52.5

10

20

【0305】

【表3】

第3表 (顔料分散剤：Disperbyk-2000)

	共重合体	総合評価	50%粒径 (nm)		粘度 (cp)	
		分散安定性	初期	2週間後	初期	2週間後
実施例18	製造例1	○	86	93	4.3	4.9
実施例19	製造例2	◎	67	69	3.9	4
実施例20	製造例3	○	82	87	4.2	4.7
実施例21	製造例4	○	89	93	4.4	4.7
実施例22	製造例5	◎	65	67	4	4.1
実施例23	製造例6	○	89	97	4.4	4.8
実施例24	製造例7	○	78	85	4.3	4.9
実施例25	製造例8	○	83	94	4.1	4.8
実施例26	製造例9	○	85	92	4.5	4.9
実施例27	製造例10	○	81	89	4.3	5.2
実施例28	製造例11	◎	72	73	3.8	3.9
実施例29	製造例12	△	98	110	4.9	6.8
実施例30	製造例13	△	102	118	5.2	6.9
実施例31	製造例14	△	103	121	5.1	7
実施例32	製造例15	△	95	107	5	6.9
実施例33	製造例16	△	98	109	4.9	6.7
実施例34	製造例17	△	105	119	5.3	7.2
比較例4	比較製造例1	×	142	158	11.2	25.4
比較例5	比較製造例2	△	105	118	5.4	7.1
比較例6	比較製造例3	×	138	159	11.7	43.9

30

40

【0306】

50

(実施例 35～37、比較例 7、8：顔料分散液)

製造例 5 の各共重合体に C. I. ピグメントイエロー 138、製造例 18 又は 19 で得られた顔料分散剤又は Disperbyk-2000、及び Disperbyk-182、比較製造例 4 で得られた顔料分散剤を下記の割合で混合し、直径 0.3 mm のジルコニアビーズを 500 重量部加え、ペイントシェーカー（浅田鉄鋼社製）を用いて 4 時間分散し、顔料分散液を調製した。

＜顔料分散液の組成＞

- ・ C. I. ピグメントイエロー 138：30 重量部
- ・ 上記各顔料分散剤：15 重量部
- ・ 製造例 5 の共重合体（固形分 30%）：50 重量部
- ・ PGMEA：205 重量部

10

得られた各顔料分散液について実施例 1 の分散性評価と同様にして粒度分布変化（50% 平均粒子径）と粘度変化を測定した。結果を第 4 表に示す。

【0307】

【表 4】

第 4 表

	分散剤	総合評価	50%粒径 (nm)		粘度 (cp)	
		分散安定性	初期	2週間後	初期	2週間後
実施例35	製造例18	◎	63	63	3.9	4
実施例36	製造例19	◎	67	69	4.3	4.4
実施例37	Disperbyk-2000	◎	65	67	4	4.1
比較例 7	Disperbyk-182	△	91	103	5.2	7.4
比較例 8	比較製造例 4	△	87	99	5.6	7.1

20

【0308】

30

(実施例 38～61：顔料分散液)

製造例 5 又は 11 の共重合体に、第 5 表に示す RGB の各顔料と、製造例 18 で得られた顔料分散剤を混合し、実施例 1 と同様にして顔料分散液を調製した。得られた顔料分散液について実施例 1 の顔料分散性の評価と同様にして粒度分布変化（50% 平均粒子径）と粘度変化を測定した。評価結果を第 5 表に示す。

＜顔料分散液の組成＞

- ・ 各顔料：30 重量部
- ・ 製造例 18 の顔料分散剤：15 重量部
- ・ 製造例 5 又は 11 の共重合体（固形分 30%）：50 重量部
- ・ PGMEA：205 重量部

40

【0309】

【表 5】

第5表

	C. I. ピグメント	共重合体	総合評価	50%粒径 (nm)		粘度 (cp)	
			分散安定性	初期	2週間後	初期	2週間後
実施例38	G 3 6	製造例 5	◎	76	77	4.3	4.5
実施例39		製造例11	○	80	85	5.2	5.6
実施例40	G 3 6	製造例 5	◎	83	84	4.9	5.1
実施例41		製造例11	○	85	89	5.2	6
実施例42	G 3 6	製造例 5	◎	88	89	5.2	5.4
実施例43		製造例11	○	89	94	5.7	6.3
実施例44	G 7	製造例 5	○	92	97	5.4	5.9
実施例45		製造例11	○	94	99	5	5.8
実施例46	Y 1 3 8	製造例 5	◎	68	69	4	4.1
実施例47		製造例11	◎	70	71	4.1	4.2
実施例48	Y 1 5 0	製造例 5	○	119	127	7.4	8.2
実施例49		製造例11	◎	101	105	7.1	7.2
実施例50	Y 8 3	製造例 5	○	105	109	6.3	7.6
実施例51		製造例11	○	96	104	6.1	7.4
実施例52	B 1 5 : 6	製造例 5	◎	39	40	4	4.1
実施例53		製造例11	○	46	49	4.3	5
実施例54	V 2 3	製造例 5	○	102	115	5.6	6.2
実施例55		製造例11	○	96	112	5.3	5.9
実施例56	R 2 5 4	製造例 5	◎	69	71	5.1	5.3
実施例57		製造例11	◎	72	75	5.4	5.6
実施例58	R 1 7 7	製造例 5	◎	63	65	4.7	4.8
実施例59		製造例11	○	70	76	5.1	5.7
実施例60	Y 1 3 9	製造例 5	◎	80	82	3.2	3.4
実施例61		製造例11	◎	85	86	3.1	3.2

*1 モナストラルグリーン6 Y C (アビシア(株)社製)

*2 モナストラルグリーン9 Y C (アビシア(株)社製)

10

20

30

40

50

【0310】

(実施例62)

(1) 顔料分散液の調製

製造例5の共重合体にC. I. ピグメントグリーン36 (PG36) 又はC. I. ピグメントイエロー138 (PY138) を下記の割合で混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズを500重量部加え、ペイントシェーカー (浅田鉄鋼社製) を用いて4時間分散し、PG36顔料分散液(62)及びPY138顔料分散液(62)をそれぞれ調製した。

<顔料分散液の組成>

- ・各顔料：30重量部
- ・製造例18の顔料分散剤 (固形分40%)：15重量部
- ・製造例5の共重合体 (固形分30%)：50重量部
- ・PGMEA：205重量部

(2) 感光性着色組成物の調製

得られたPG36顔料分散液(62)及びPY138顔料分散液(62)と共に他の材料の下記分量を室温で攪拌、混合し、感光性着色組成物(62)を得た。

【0311】

<感光性着色組成物の組成>

- ・上記PG36顔料分散液(62)：58.2重量部
- ・上記PY138顔料分散液(62)：41.8重量部
- ・製造例5の共重合体 (固形分30%)：13.4重量部

- ・ T O - 1 3 8 2 (東 亜 合 成 (株) 社 製) : 6 . 2 5 重 量 部
 - ・ 2 - ベ ン ジ ル - 2 - ジ メ チ ル ア ミ ノ - 1 - (4 ' - モ ル フ ォ リ ノ フ ェ ニ ル) ブ タ ン - 1 - オ ン : 3 . 9 2 重 量 部
 - ・ P G M E A : 4 0 重 量 部
- (実 施 例 6 3 ~ 6 5 、 比 較 例 9 ~ 1 1)

(1) 顔 料 分 散 液 の 調 製

製 造 例 5 の 共 重 合 体 に 代 え て 第 6 表 に 示 す 製 造 例 及 び 比 較 製 造 例 の 共 重 合 体 を 同 量 用 い 、 製 造 例 1 8 の 顔 料 分 散 剤 に 代 え て 第 6 表 に 示 す 顔 料 分 散 剤 を 同 量 用 い た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 3 ~ 6 5 、 C 9 ~ C 1 1) 及 び P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 3 ~ 6 5 、 C 9 ~ C 1 1) を そ れ ぞ れ 調 製 し た 。

10

【 0 3 1 2 】

(2) 感 光 性 着 色 組 成 物 の 調 製

P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 3 ~ 6 5 、 C 9 ~ C 1 1) に 代 え 、 P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 3 ~ 6 5 、 C 9 ~ C 1 1) に 代 え た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て 感 光 性 着 色 組 成 物 (6 3 ~ 6 5 、 C 9 ~ C 1 1) を 得 た 。

【 0 3 1 3 】

(実 施 例 6 6)

(1) 顔 料 分 散 液 の 調 製

組 成 を 以 下 の よ う に 変 更 し た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て 、 P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 6) 及 び P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 6) を そ れ ぞ れ 調 製 し た 。

20

< 顔 料 分 散 液 の 組 成 >

- ・ 各 顔 料 : 3 0 重 量 部
- ・ 製 造 例 1 8 の 顔 料 分 散 剤 (固 形 分 4 0 %) : 3 0 重 量 部
- ・ 製 造 例 5 の 共 重 合 体 (固 形 分 3 0 %) : 3 0 重 量 部
- ・ P G M E A : 2 1 0 重 量 部

(2) 感 光 性 着 色 組 成 物 の 調 製

P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 6) に 代 え 、 P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 6) に 代 え た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て 感 光 性 着 色 組 成 物 (6 6) を 得 た 。

30

【 0 3 1 4 】

(比 較 例 1 2)

(1) 顔 料 分 散 液 の 調 製

組 成 を 以 下 の よ う に 変 更 し た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て 、 P G 3 6 顔 料 分 散 液 (C 1 2) 及 び P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (C 1 2) を そ れ ぞ れ 調 製 し た 。

< 顔 料 分 散 液 の 組 成 >

- ・ 各 顔 料 : 3 0 重 量 部
- ・ 製 造 例 1 8 の 顔 料 分 散 剤 (固 形 分 4 0 %) : 5 2 . 5 重 量 部
- ・ P G M E A : 2 1 7 . 5 重 量 部

(2) 感 光 性 着 色 組 成 物 の 調 製

P G 3 6 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P G 3 6 顔 料 分 散 液 (C 1 2) に 代 え 、 P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (6 2) を 同 量 の P Y 1 3 8 顔 料 分 散 液 (C 1 2) に 代 え た 以 外 は 実 施 例 6 2 と 同 様 に し て 感 光 性 着 色 組 成 物 (C 1 2) を 得 た 。

40

【 0 3 1 5 】

(実 施 例 6 2 ~ 6 5 、 比 較 例 9 ~ 1 2 の 評 価)

実 施 例 6 2 ~ 6 5 、 比 較 例 9 ~ 1 2 で 得 ら れ た 感 光 性 着 色 組 成 物 を 用 い た 硬 化 皮 膜 の 物 性 を 評 価 し た 。

【 0 3 1 6 】

(1) 硬 化 皮 膜 の 作 製

厚 み 0 . 7 m m で 1 0 c m × 1 0 c m の ガ ラ ス 基 板 (旭 硝 子 (株) 製) 上 に 上 記 感 光 性 着

50

色組成物をスピコートで塗布し、90℃のホットプレート上で3分間プリベークを行って膜厚2.4μmの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温まで冷却した後、超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を300mJ/cm²の露光量で照射した。但し、感度評価を行う場合には、50～300mJ/cm²の範囲で露光量を変動させた。その後、この基板を23℃の0.04質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を230℃のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、基板上に画素パターンが配列された画素アレイを作製した。得られた画素の最終膜厚は1.9μmであった。

【0317】

(2) 液晶セルの作製

図4に示すように、ガラス基板52, 55の表面にITO(酸化インジウムスズ)電極53, 56を設けた1組のITO基板51, 54を準備し、一方のITO基板51のITO電極53上に、液晶に対して最近傍の位置に感光性着色組成物を用いて着色樹脂層57を形成し、その後、ITO電極間距離が5μmとなるように他方のITO基板54を対向させ、周辺部をシール部材59により封止し、両ITO基板間に液晶(メルクジャパン社製MLC-6846-000)58を注入し測定用液晶セル50を作製する。この着色樹脂層57は以下のように形成した。すなわち、上記感光性着色組成物をスピコートで塗布し、90℃のホットプレート上で3分間プリベークを行って膜厚2.4μmの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温まで冷却した後、超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を60mJ/cm²の露光量で照射した。その後、この基板を23℃の0.04質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を230℃のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、基板上に画素パターンが配列された画素アレイを作製した。得られた画素の最終膜厚は1.9μmであった。また、使用する液晶58は、上記の測定用液晶セル50で下記の電圧保持率測定条件で測定した電圧保持率が98%以上である液晶とした。

【0318】

(3) 評価方法

<電気信頼性>

測定用液晶セル50をオーブン中105℃、2.5時間放置後室温に戻し、電圧保持率測定システム(VHR-1A型(株)東陽テクニカ製)を用いて下記の条件で電圧保持率を測定した。

- ・ITO電極間距離: 5μm
- ・印加電圧パルス振幅: 5V
- ・印加電圧パルス周波数: 60Hz

印加電圧パルス幅: 16.67ms

下記基準で評価した。

- ・◎: 電圧保持率が90%以上
- ・○: 電圧保持率が80%以上
- ・×: 電圧保持率が80%未満

<残渣>

未露光部の基板表面を、エタノールを含ませたレンズクリーナー(商品名トレシー、東レ(株)製)で10回拭き取り、レンズクリーナーの着色の有無を調べ、下記基準で評価した。

- ・◎: レンズクリーナーが全く着色しない。
- ・○: レンズクリーナーがかすかに着色する。
- ・×: レンズクリーナーが着色する。

【0319】

<感度>

20 μm のライン&スペースが密着する最小露光量を測定し、下記基準で評価した。

- ・○：100 mJ/cm^2 以下で20 μm のラインが密着する。
- ・×：100 mJ/cm^2 以下で20 μm のラインが密着しない。

【0320】

<密着性>

1 μm ～50 μm のライン&スペースで、現像工程後に流されずに密着している最小線幅を測定し、下記基準で評価した。

- ・◎：10 μm 以下のラインが密着する。
- ・○：10 μm より大きく20 μm 以下のラインが密着する。
- ・×：20 μm 以下のラインが密着しない。

10

【0321】

<現像性>

未露光部が完全に溶解した時間を測定し、下記基準で評価した。

- ・◎：10秒～30秒で完全に溶解する。
- ・○：60秒以内に完全に溶解する。
- ・×：60秒以内に完全に溶解しない。

【0322】

<断面形状>

実施例15及び比較例4において基板に作製した画素を、ライン&スペースに対して垂直にガラス基板ごと切断し、真横及び斜め上からの断面写真を走査電子顕微鏡にて撮影した。倍率は真横が10,000倍、斜め上が5,000倍で撮影した。

20

【0323】

<表面粗度(Ra)>

ポストバーク後の基板表面を、タカノ(株)製走査型プローブ顕微鏡(AS-7B)にて、JIS B0601-1994に規定される表面粗度(Ra)(塗膜表面の平滑性)を測定し、下記の基準に従って評価した。

- ・◎：50 $\text{\AA}$ 以下(極めて平滑である)
- ・○：100 $\text{\AA}$ 以下(平滑である)
- ・×：100 $\text{\AA}$ より大(表面に荒れが見られる)

<断面形状>

得られた画素の断面形状を下記の基準に従って評価した。

- ・○：図17のように上底よりも下底が長い順テーパー形状
- ・×：図18のように上底よりも下底が短い逆テーパー形状

30

(3) 硬化皮膜の評価結果

電気信頼性、残渣、感度、密着性、現像性、表面粗度(Ra)、及び断面形状の評価結果を第6表に示す。

【0324】

【表6】

第6表

露光量 試験方法	分散液		電気信 頼性	残渣	感度	密着性	現像性	表面粗度	断面形状
	共重合体 (重量部)	分散剤 (重量部)							
実施例62	製造例5 (50)	製造例18 (15)	◎ (94%)	◎ 60mJ 拭取り	◎ (60mJ) 20 μm密着	◎ (5 μm)	◎ (27秒)	◎ (34 Å)	60mJ SEM写真
実施例63	製造例5 (50)	製造例19 (15)	◎ (91%)	◎	◎ (60mJ)	◎ (7 μm)	◎ (18秒)	◎ (38 Å)	◎
実施例64	製造例5 (50)	Disperbyk-2000 (15)	◎ (93%)	◎	◎ (60mJ)	◎ (2.5 μm)	◎ (26秒)	◎ (24 Å)	◎
実施例65	製造例15 (50)	製造例18 (15)	◎ (92%)	◎	◎ (60mJ)	◎ (5 μm)	◎ (47秒)	◎ (28 Å)	◎
実施例66	実施例5 (30)	製造例18 (30)	◎ (90%)	◎	◎ (100mJ)	◎ (15 μm)	◎ (45秒)	◎ (85 Å)	◎
比較例9	製造例5 (50)	Disperbyk-182 (15)	× (78%)	◎	◎ (60mJ)	◎ (19 μm)	◎ (32秒)	◎ (91 Å)	×
比較例10	製造例5 (50)	比較製造例4 (15)	× (75%)	◎	◎ (60mJ)	◎ (17 μm)	◎ (26秒)	◎ (73 Å)	×
比較例11	比較 製造例2 (50)	製造例18 (15)	◎ (82%)	×	× (150mJ)	× (25 μm)	◎ (41秒)	× (114 Å)	×
比較例12	なし	製造例18 (52.5)	◎ (84%)	×	× (200mJ)	× (30 μm)	× (62秒)	× (125 Å)	×

10

20

30

40

50

【0325】

(実施例67)

以下の手順でカラーフィルターを作製した。

(1) ブラックマトリックスの形成

先ず、下記分量の各成分に直径0.3mmのジルコニアビーズを500重量部加え、ペイントシェーカー（浅田鉄鋼社製）を用いて4時間分散し、黒色顔料分散液（67）を調製した。

【0326】

<黒色顔料分散液の組成>

- ・チタンブラック顔料：30重量部
- ・製造例18の顔料分散剤：15重量部
- ・製造例5の共重合体（固形分30％）：50重量部
- ・PGMEA：205重量部

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性遮光用組成物（67）を得た。

【0327】

<感光性遮光用組成物の組成>

- ・上記の黒色顔料分散液（67）：72重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート：5.87重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4'-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン：3.31重量部
- ・PGMEA：120重量部

上記感光性遮光用組成物（67）を、厚み0.7mmで55cm×65cmのガラス基板（旭硝子（株）製）上にスピンコーターで塗布し、90℃のホットプレート上で3分間プリベークを行って膜厚1.2μmの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温まで冷却した後、超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を50mJ/cm²の露光量で照射した。その後、この基板を23℃の0.04質量％水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、揺動型現像機で現像し、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を230℃のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、基板上の遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックス（67）を形成した。

【0328】

（2）赤色画素の作製

製造例5の共重合体にC.I.ピグメントレッド254（PR254）又はC.I.ピグメントイエロー139（PY139）、顔料分散剤を下記の割合で混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズを500重量部加え、ペイントシェーカー（浅田鉄鋼社製）を用いて4時間分散し、PR254顔料分散液（67）及びPY139顔料分散液（67）をそれぞれ調製した。

<顔料分散液の組成>

- ・PR254又はPY139：30重量部
- ・Disperbyk-2000（ビクケミージャパン（株）製）：15重量部
- ・製造例5の共重合体（固形分30％）：50重量部
- ・PGMEA：205重量部

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性赤色組成物（67）を得た。

【0329】

<感光性赤色組成物の組成>

- ・上記のPR254顔料分散液（67）（固形分10％）：83.4重量部
- ・上記のPY139顔料分散液（67）（固形分10％）：16.6重量部
- ・製造例5の共重合体（固形分30％）：35.9重量部
- ・TO-1382（東亜合成（株）社製）：7.68重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4'-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン：4.32重量部
- ・PGMEA：40重量部

上記感光性赤色組成物（67）を、ブラックマトリックス（67）を形成した基板上にスピンコーターで塗布し、90℃のホットプレート上で3分間プリベークを行って膜厚2.5μmの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温まで冷却した後、超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を50mJ/cm²の露光量で照射した。その後、この基板を23℃の0.04

10

20

30

40

50

質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、揺動型現像機で現像し、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を230℃のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、基板上に最終膜厚が1.99 μmの赤色画素パターン(67)が配列された画素アレイを作製した。

【0330】

(3) 青色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254又はC. I. ピグメントイエロー139(PY139)に代えてC. I. ピグメントブルー15:6(PB15:6)を用いる以外は、上記PR254顔料分散液(67)又はPY139顔料分散液(67)と同様にして、PB15:6顔料分散液(67)を調製した。

10

【0331】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性青色組成物(67)を得た。

【0332】

<感光性青色組成物の組成>

- ・上記のPB15:6顔料分散液(67)(固形分10%):100.0重量部
- ・製造例5の共重合体(固形分30%):42.6重量部
- ・TO-1382(東亜合成(株)社製)8.34重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン:4.62重量部
- ・PGMEA:40重量部

20

感光性赤色組成物(67)に代えて上記感光性青色組成物(67)を用いたこと以外は赤色画素パターン(67)と同様にして、最終膜厚が1.87 μmの青色画素パターン(67)が配列された画素アレイを作製した。

【0333】

(4) 緑色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254又はC. I. ピグメントイエロー139(PY139)に代えてC. I. ピグメントグリーン36(PG36)又はC. I. ピグメントイエロー138(PY138)を用いる以外は、上記PR254顔料分散液(67)又はPY139顔料分散液(67)と同様にして、PG36顔料分散液(67)及びPY138顔料分散液(67)をそれぞれ調製した。

30

【0334】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性緑色組成物(67)を得た。

【0335】

<感光性緑色組成物の組成>

- ・上記のPG36顔料分散液(67):58.2重量部
- ・上記のPY138顔料分散液(67):41.8重量部
- ・製造例5の共重合体(固形分30%):17.6重量部
- ・TO-1382(東亜合成(株)社製)5.16重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン:3.86重量部
- ・PGMEA:40重量部

40

感光性赤色組成物(67)に代えて上記感光性緑色組成物(67)を用いたこと以外は赤色画素パターン(67)と同様にして、最終膜厚が1.97 μmの緑色画素パターン(67)が配列された画素アレイを作製した。

【0336】

(実施例68)

以下の手順でカラーフィルターを作製した。

(1) ブラックマトリックスの形成

ブラックマトリックス(68)は、実施例67のブラックマトリックス(67)と同様に形成した。

50

【0337】

(2) 赤色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254 (PR254) 又はC. I. ピグメントイエロー139 (PY139) に代えて、C. I. ピグメントレッド254 (PR254) 又はC. I. ピグメントイエロー177 (PY177) を用い、分散剤としてDisperbyk-2000に代えて製造例18の顔料分散剤を用いる以外は、上記PR254顔料分散液(67) 又はPY139顔料分散液(67) と同様にして、PR254顔料分散液(68) 及びPY177顔料分散液(68) を調製した。

【0338】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性赤色組成物(68) を得た。

10

【0339】

<感光性赤色組成物の組成>

- ・上記のPR254顔料分散液(68) (固形分10%) : 91.8重量部
- ・上記のPY177顔料分散液(68) (固形分10%) : 8.2重量部
- ・製造例11の共重合体(固形分30%) : 15.3重量部
- ・TO-1382 (東亜合成(株)社製) : 3.68重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン : 2.31重量部
- ・PGMEA : 20重量部

感光性赤色組成物(67) に代えて上記感光性赤色組成物(68) を用いたこと以外は赤色画素パターン(67) と同様にして、最終膜厚が1.97 μm の赤色画素パターン(68) が配列された画素アレイを作製した。

20

【0340】

(3) 青色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254 又はC. I. ピグメントイエロー139 (PY139) に代えてC. I. ピグメントブルー15:6 (PB15:6) 又はC. I. ピグメントバイオレット23 (PV23) を用いる以外は、上記PR254顔料分散液(67) 又はPY139顔料分散液(67) と同様にして、PB15:6顔料分散液(68) 及びPV23顔料分散液(68) を調製した。

【0341】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性青色組成物(68) を得た。

30

【0342】

<感光性青色組成物の組成>

- ・上記のPB15:6顔料分散液(68) (固形分10%) : 93.6重量部
- ・上記のPV23顔料分散液(68) (固形分10%) : 6.4重量部
- ・製造例11の共重合体(固形分30%) : 30.9重量部
- ・TO-1382 (東亜合成(株)社製) : 6.98重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4'-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン : 4.26重量部
- ・PGMEA : 40重量部

感光性赤色組成物(67) に代えて上記感光性青色組成物(68) を用いたこと以外は赤色画素パターン(67) と同様にして、最終膜厚が1.96 μm の青色画素パターン(68) が配列された画素アレイを作製した。

40

【0343】

(4) 緑色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254 又はC. I. ピグメントイエロー139 (PY139) に代えてC. I. ピグメントグリーン36 (PG36) 又はC. I. ピグメントグリーン7 (PG7) 又はC. I. ピグメントイエロー138 (PY138) 又はC. I. ピグメントイエロー150 (PY150) を用いる以外は、上記PR254顔料分散液(67) 又はPY139顔料分散液(67) と同様にして、PG36顔料分散液(68)、PG7

50

顔料分散液（６８）、ＰＹ１３８顔料分散液（６８）及びＰＹ１５０顔料分散液（６８）をそれぞれ調製した。

【０３４４】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性緑色組成物（６８）を得た。

【０３４５】

<感光性緑色組成物の組成>

- ・上記のＰＧ３６顔料分散液（６８）：２７．５重量部
- ・上記のＰＧ７顔料分散液（６８）：１９．５重量部
- ・上記のＰＹ１３８顔料分散液（６８）：３５．２重量部
- ・上記のＰＹ１５０顔料分散液（６８）：１７．８重量部
- ・製造例１１の共重合体（固形分３０％）：１３．１重量部
- ・ＴＯ－１３８２（東亜合成（株）社製）３．２５重量部
- ・２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４’－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン：２．１２重量部
- ・ＰＧＭＥＡ：１０重量部

感光性赤色組成物（６７）に代えて上記感光性緑色組成物（６８）を用いたこと以外は赤色画素パターン（６７）と同様にして、最終膜厚が１．９７μmの緑色画素パターン（６８）が配列された画素アレイを作製した。

【０３４６】

（実施例６９）

以下の手順でカラーフィルターを作製した。

（１）ブラックマトリックスの形成

ブラックマトリックス（６９）は、実施例６７のブラックマトリックス（６７）と同様に形成した。

【０３４７】

（２）赤色画素の作製

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４（ＰＲ２５４）又はＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９（ＰＹ１３９）に代えて、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７（ＰＲ１７７）を用い、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－２０００に代えて製造例１８の顔料分散剤を用いる以外は、上記ＰＲ２５４顔料分散液（６７）又はＰＹ１３９顔料分散液（６７）と同様にして、ＰＲ１７７顔料分散液（６９）を調製した。

【０３４８】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性赤色組成物（６９）を得た。

【０３４９】

<感光性赤色組成物の組成>

- ・上記のＰＲ１７７顔料分散液（６９）（固形分１０％）：１００重量部
- ・製造例５の共重合体（固形分３０％）：８．３重量部
- ・ＴＯ－１３８２（東亜合成（株）社製）：２．５８重量部
- ・２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４’－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン：１．９５重量部
- ・ＰＧＭＥＡ：１０重量部

感光性赤色組成物（６７）に代えて上記感光性赤色組成物（６９）を用いたこと以外は赤色画素パターン（６７）と同様にして、最終膜厚が２．４８μmの赤色画素パターン（６９）が配列された画素アレイを作製した。

【０３５０】

（３）青色画素の作製

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４又はＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９（ＰＹ１３９）に代えてＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６（ＰＢ１５：６）を用いる以外は、上記ＰＲ２５４顔料分散液（６７）又はＰＹ１３９顔料分散液（６７）と同様にして、ＰＢ１５：６顔料分散液（６９）を調製した。

【0351】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性青色組成物（69）を得た。

【0352】

＜感光性青色組成物の組成＞

- ・上記のPB15：6顔料分散液（69）（固形分10％）：100.0重量部
- ・製造例5の共重合体（固形分30％）：14.7重量部
- ・TO-1382（東亜合成（株）社製）4.36重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4'-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン：2.58重量部
- ・PGMEA：20重量部

10

感光性赤色組成物（67）に代えて上記感光性青色組成物（69）を用いたこと以外は赤色画素パターン（67）と同様にして、最終膜厚が2.42 μmの青色画素パターン（69）が配列された画素アレイを作製した。

【0353】

（4）緑色画素の作製

C. I. ピグメントレッド254又はC. I. ピグメントイエロー139（PY139）に代えてC. I. ピグメントグリーン7（PG7）又はC. I. ピグメントイエロー150（PY150）を用いる以外は、上記PR254顔料分散液（67）又はPY139顔料分散液（67）と同様にして、PG7顔料分散液（69）、及びPY150顔料分散液（69）をそれぞれ調製した。

20

【0354】

次に下記分量の各成分を十分混合して、感光性緑色組成物（69）を得た。

【0355】

＜感光性緑色組成物の組成＞

- ・上記のPG7顔料分散液（69）：58.2重量部
- ・上記のPY150顔料分散液（69）：41.8重量部
- ・製造例5の共重合体（固形分30％）：12.6重量部
- ・TO-1382（東亜合成（株）社製）2.84重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4'-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン：1.69重量部
- ・PGMEA：10重量部

30

感光性赤色組成物（67）に代えて上記感光性緑色組成物（69）を用いたこと以外は赤色画素パターン（67）と同様にして、最終膜厚が2.48 μmの緑色画素パターン（69）が配列された画素アレイを作製した。

【0356】

（実施例67～69の評価）

実施例67～69で得られた各画素パターンの分光を、C光源を用いてCIEのXYZ表色系におけるxy色度座標を測定した。その結果を第7表に示す。

【0357】

【表7】

40

第7表

	最終膜厚	x y 色度座標
実施例		
赤色画素パターンの(67)	1.99 μm	x = 0.63, y = 0.343
青色画素パターンの(67)	1.87 μm	x = 0.136, y = 0.128
緑色画素パターンの(67)	1.97 μm	x = 0.296, y = 0.568
赤色画素パターンの(68)	1.97 μm	x = 0.648, y = 0.335
青色画素パターンの(68)	1.96 μm	x = 0.137, y = 0.094
緑色画素パターンの(68)	1.97 μm	x = 0.282, y = 0.598
赤色画素パターンの(69)	2.48 μm	x = 0.683, y = 0.301
青色画素パターンの(69)	2.42 μm	x = 0.138, y = 0.081
緑色画素パターンの(69)	2.48 μm	x = 0.286, y = 0.637

10

20

【0358】

【発明の効果】

本発明においては、ポリエーテル鎖及び酸性官能基を含まない共重合体からなる上記顔料分散剤と共に、顔料分散補助機能を有するイミド基含有共重合体を用いて顔料分散液を調製するので、使用時の制約が多い上記顔料分散剤を用いて多量の顔料を微細且つ均一に分散させた顔料分散液が得られる。また、得られた顔料分散液は、分散安定性に優れ、粘度が低く、保存安定性にも優れる。

【0359】

30

さらに、上記イミド基含有共重合体は、分散補助剤としての機能に加えて、それ自体が、架橋密度が高く、製版特性に優れたバインダー樹脂としても機能する。

【0360】

従って、本発明の感光性着色組成物は、顔料分散剤に由来する電気信頼性に悪影響を与える不純物の発生が少ない上に、光硬化時には内部まで良く固まった架橋密度の高いマトリックス内に不純物が閉じ込められて液晶層に溶出しにくくなり、さらに現像後には硬化膜の表面の平滑性が高いために、電気信頼性が高い着色硬化膜が得られる。特に、この感光性着色組成物を用いて液晶パネルの着色層を作製する場合には、表示部の電圧を安定して保持することが可能であり、電気信頼性が高い。

【0361】

40

さらに、本発明の感光性着色組成物は、上記イミド基含有共重合体の分散補助機能によって分散剤を減量できるという効果もあるので、分散剤が少ない分、顔料及び／又はイミド基含有共重合体や他の硬化性成分（光硬化性化合物や開始剤）の濃度が相対的に増し、着色濃度及び製版特性が高い塗膜を形成できる。

【0362】

従って、上記感光性着色組成物は、高濃度の顔料を微細且つ均一に分散させることができ、着色性が高いために、薄くても着色濃度が大きい着色パターンを形成することができ、色再現域が広い。

【0363】

本発明に係る感光性着色組成物は、種々の着色塗膜を形成するのに利用できるが、特にカ

50

ラーフィルターの細部を構成する着色層、すなわち、画素やブラックマトリックスを形成するのに適している。

【0364】

特に、本発明の感光性着色組成物には多量の顔料を微細且つ均一に分散させることが可能であり、薄くても着色濃度が大きい画素部を有するカラーフィルターを作製できることから、広い色再現域を必要とする分野、例えばテレビジョンの分野やマルチメディアの分野に対応できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

【図3】図3a乃至図3dは、それぞれELデバイスにカラーフィルターを組み込む構成例である。

【図4】測定用液晶セルの模式的断面図である。

【図5】Disperbyk-2000のトータルイオンクロマトグラムである。

【図6】Disperbyk-2000の拡大チャートと1.967分のマススペクトルである。

【図7】Disperbyk-2000の拡大チャートと7.974分のマススペクトルである。

【図8】Disperbyk-2000の拡大チャートと8.702分のマススペクトルである。

【図9】Disperbyk-2000の拡大チャートと9.980分のマススペクトルである。

【図10】Disperbyk-2000の拡大チャートと13.753分のマススペクトルである。

【図11】Disperbyk-2000の拡大チャートと14.148分のマススペクトルである。

【図12】Disperbyk-2000のFT-IRスペクトルである。

【図13】Disperbyk-182のトータルイオンクロマトグラムである。

【図14】Disperbyk-182の拡大チャートと14.501分のマススペクトルである。

【図15】Disperbyk-182の拡大チャートと34.601分のマススペクトルである。

【図16】Disperbyk-182のFT-IRスペクトルである。

【図17】上底よりも下底が長い順テーパー形状の画素の断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図18】上底よりも下底が短い逆テーパー形状の画素の断面を撮影した電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

1…カラーフィルター

2…液晶駆動側基板

3…間隙部

4…シール材

5…透明基板

6…ブラックマトリックス層

7(7R、7G、7B)…画素部

8…保護膜

9…透明電極膜

10…配向膜

11…粒子状スペーサー

12…柱状スペーサー

10

20

30

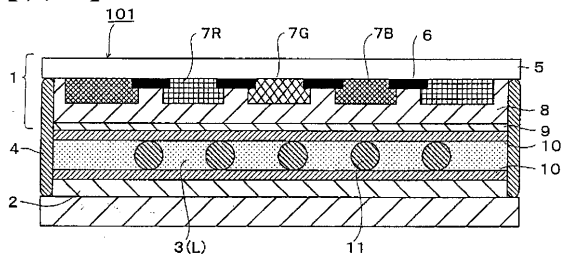
40

50

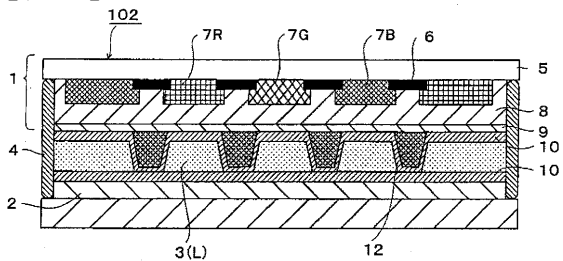
1 3 (1 3 R、 1 3 G、 1 3 B、 1 3 W) … E L 素子
1 4 (1 4 R、 1 4 G、 1 4 B) … カラーフィルター
1 5 (1 5 R、 1 5 G、 1 5 B) … 色変換層
5 0 … 測定用液晶セル
5 1 … I T O 基板
5 2 … ガラス基板
5 3 … 電極
5 4 … I T O 基板
5 5 … ガラス基板
5 6 … 電極
5 7 … 着色樹脂層
5 8 … 液晶
5 9 … シール部材

10

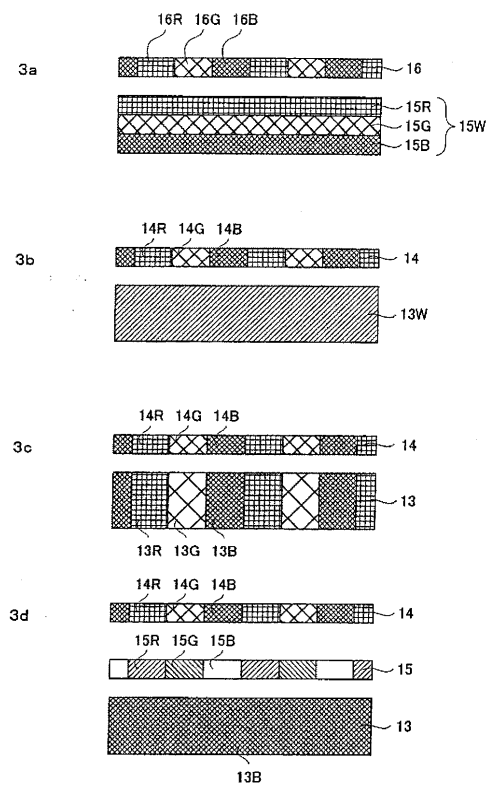
【 図 1 】



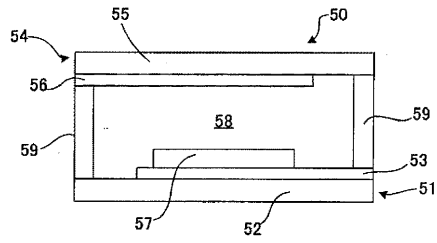
【图 2】



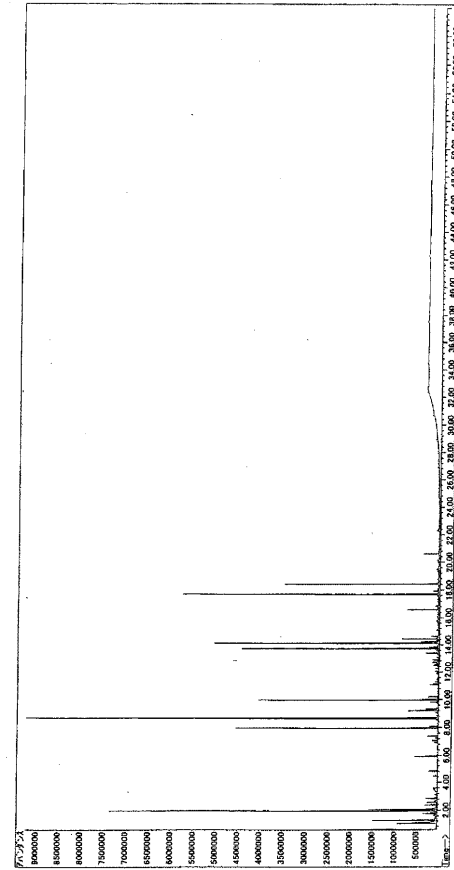
【 図 3 】



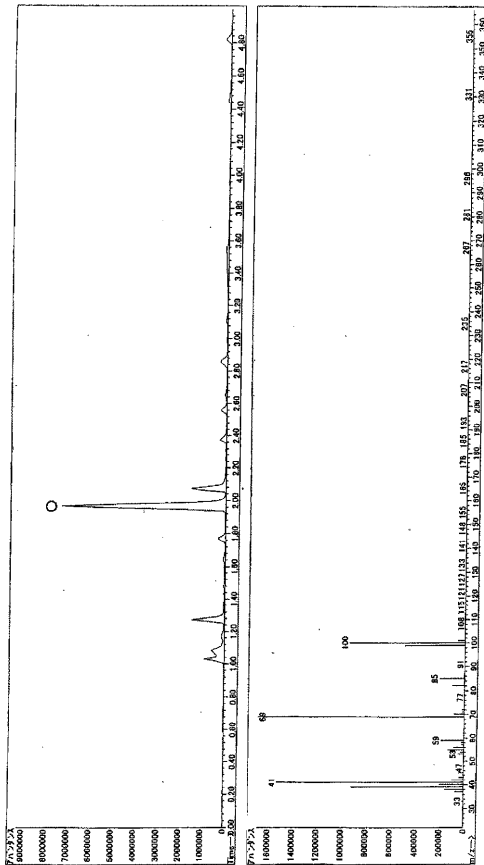
【図 4】



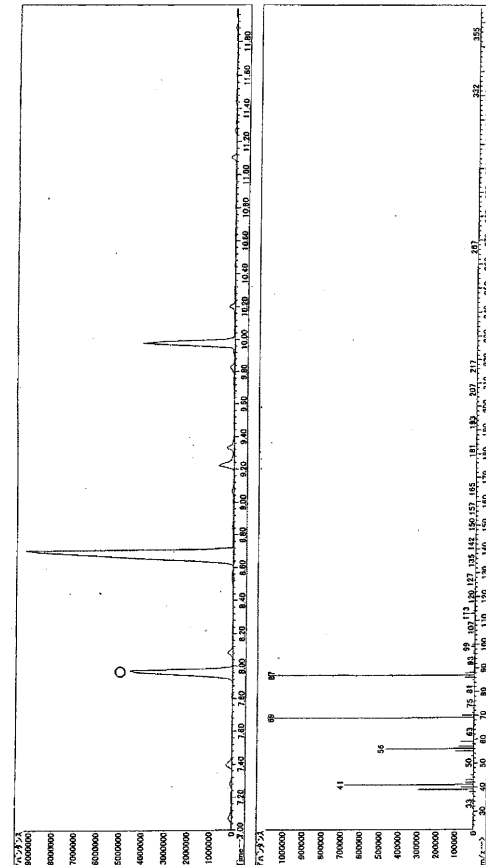
【図 5】



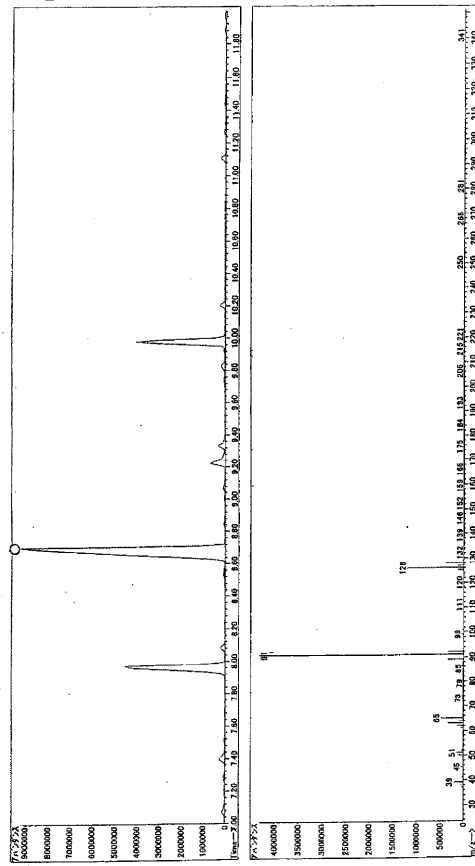
【図 6】



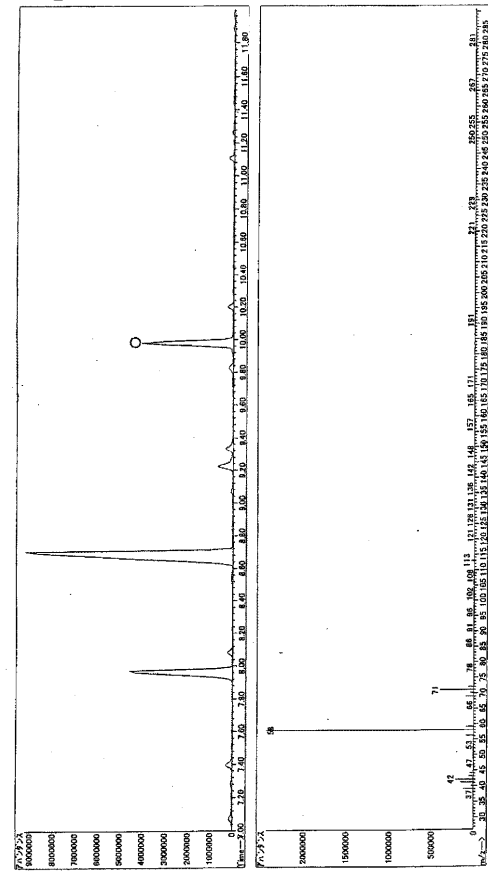
【図 7】



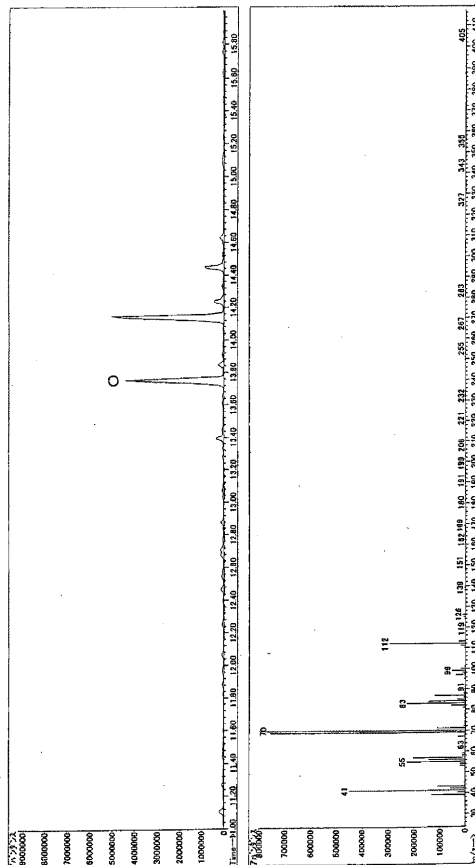
【図 8】



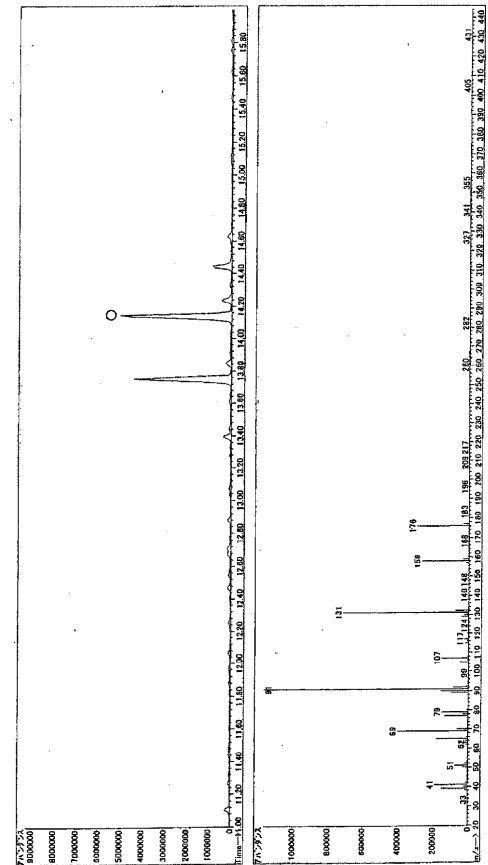
【図 9】



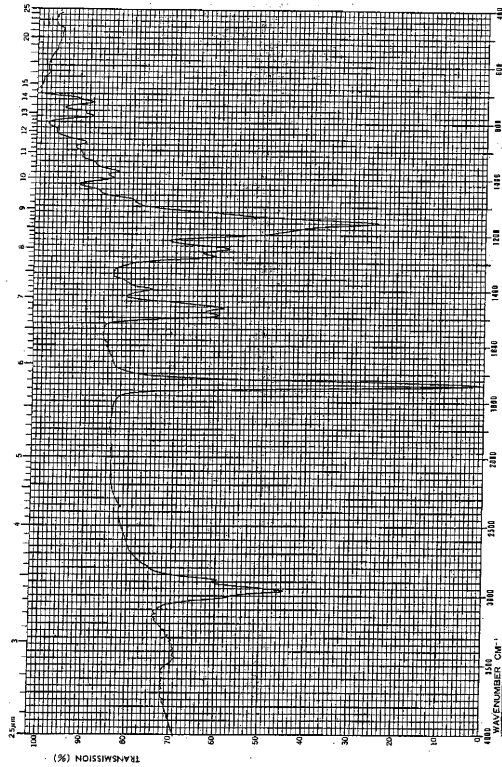
【図 10】



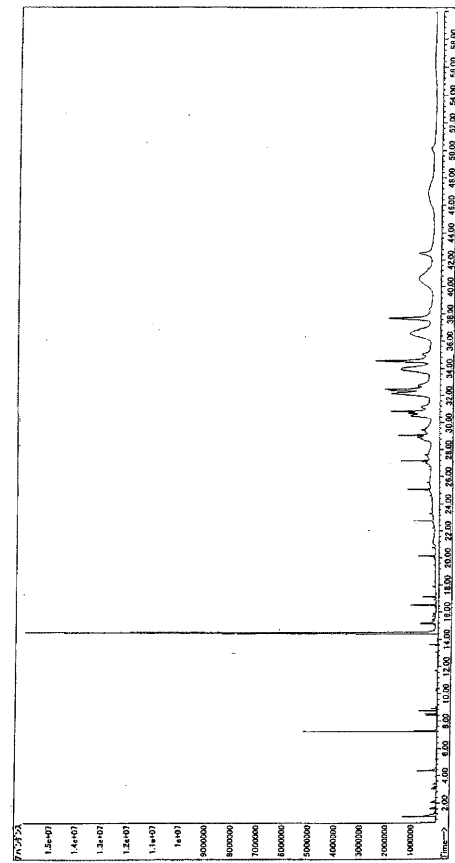
【図 11】



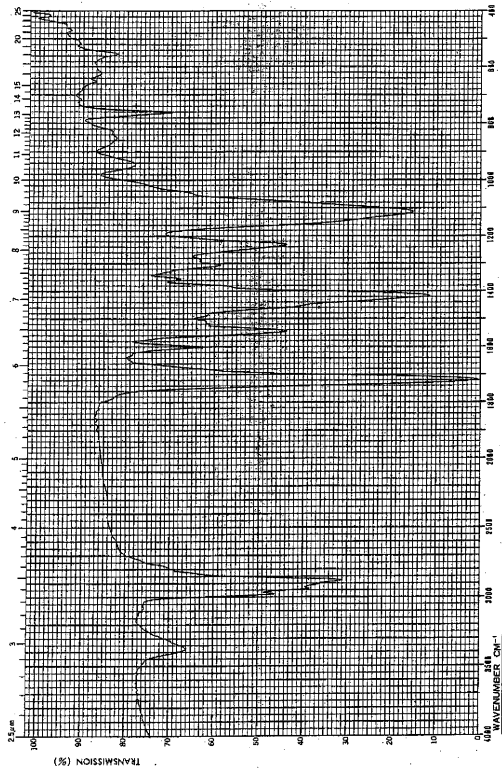
【図 12】



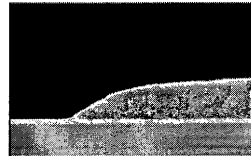
【図 13】



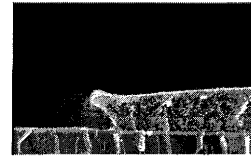
【図 16】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/038	G 0 2 B 5/20 1 0 1	
	G 0 3 F 7/038 5 0 1	

(72)発明者 田口 裕務

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会 社 高分子研究所内

(72)発明者 長谷川 三高

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会 社 高分子研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA14 AB13 AC01 AD01 BC07 BC13 BC42 BC53 BC83
BC92 CA00 CC11 CC20 FA17
2H048 BA02 BA45 BA47 BA48 BB02 BB42
4J027 AA02 AB01 AE01 AG01 AH02 AH03 BA19 BA20 BA21 BA24
BA25 BA26 BA27 BA28 CA06 CA34 CB10 CC03 CD10