

(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2010-145857

(P2010-145857A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1	2 H 0 2 5
C 0 8 L 33/00 (2006.01)	C 0 8 L 33/00	2 H 0 4 8
C 0 8 F 2/44 (2006.01)	C 0 8 F 2/44 Z	2 H 1 9 1
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 A	3 K 1 0 7
H 0 5 B 33/12 (2006.01)	H 0 5 B 33/12 E	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 61 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-324589 (P2008-324589)
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (72) 発明者 大畑 達寛
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 小川 克浩
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 Fターム(参考) 2H025 AB13 AB14 AC01 AD01 BC43
 BC53 BC74 CA03 CA19 CA31
 CA32 FA17 FA29
 2H048 BA02 BA48 BB02 BB42
 2H191 FA02 FB04 FB22 FC10 FC36
 FD04 LA13
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用着色樹脂組成物、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 画素の透過率を低下させることなく、またコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、リタデーションを効果的に増大できるカラーフィルタ用着色樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 顔料、(B) 分散剤、及び(C) バインダ樹脂を含有するカラーフィルタ用着色樹脂組成物であって、(A) 顔料が、C.I. ピグメントグリーン58を含有し、(C) バインダ樹脂が、重量平均分子量Mw及び二重結合当量が特定の範囲内にある樹脂((C-9) 樹脂)を含有してなるカラーフィルタ用着色樹脂組成物、及びその用途。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 顔料、(B) 分散剤、および(C) バインダ樹脂を含有するカラーフィルタ用着色樹脂組成物であって、

(A) 顔料が、C . I . ピグメントグリーン 58 を含有し、

(C) バインダ樹脂が、

(C - 9) 樹脂：重量平均分子量 Mw が 12000 を超え 40000 以下、かつ、二重結合当量が 1000 未満である樹脂、

を含有することを特徴とする、カラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項 2】

(C - 9) 樹脂が、メタクリル酸由来の繰返し単位とメタクリル酸エステル由来の繰返し単位を必須成分とする請求項 1 に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項 3】

メタクリル酸エステルが、ベンジルメタクリル酸エステルまたはシクロヘキシルメタクリル酸エステルを含む事を特徴とする、請求項 2 に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに(E) 重合性モノマーを含有する、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに(F) 光重合開始剤系を含有する、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有する、カラーフィルタ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のカラーフィルタを備えてなる液晶表示装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のカラーフィルタを備えてなる有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、着色樹脂組成物（以下、任意に「レジスト」と称することがある。）、カラーフィルタ、液晶表示装置及び有機 EL ディスプレイに関する。

【背景技術】**【0002】**

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

近年、技術革新の流れは急速であり、カラーフィルタに対しては、より高透過率、且つ高コントラストが要求されてきた。高コントラストのカラーフィルタを形成するには、高度に微粒化し、かつ粒度分布を狭く制御した顔料を分散する必要がある、顔料粒径の制御の技術も急速に発展している。

【0003】

一方で、液晶表示装置等には、全方位について視認性等の表示特性をより高めることが要求されており、カラーフィルタのリタレーションについても、表示特性への影響を無視出来ない。液晶表示装置に用いられる他の部材に比べて、カラーフィルタのリタレーションは比較的小さいものであったために、これまでこの問題は重視されていなかったが、例えば、通常、光学設計は緑色を中心として行われるため、赤色及び青色の着色表示画素と

10

20

30

40

50

緑色の着色表示画素のリタレーションが大きく異なると、漏れ光として視野角視認性に問題が生じてしまうことがある。

【 0 0 0 4 】

また、臭素化亜鉛フタロシアニン系の緑色顔料である C . I . (カラーインデックス) ピグメントグリーン 5 8 は、当該用途に従来使用されてきた緑色顔料に比べて、極めて高い透過率を示すため、近年これを用いた検討が各社で進められている。C . I . ピグメントグリーン 5 8 の特性を生かすためには、顔料の一次粒径を十分に小さくし、これを用いて形成される画素のコントラストを向上させることが好ましいが、コントラストが向上するに従い、従来不問に付されてきた画素のリタレーションの最適化が求められるようになってきた。

10

【 0 0 0 5 】

この液晶表示装置等の位相差補償を行うために、位相差フィルムが併用される場合がある (特許文献 1 参照) 。この位相差フィルムは、通常、ポリカーボネートフィルム等を延伸したものか、もしくは複屈折異方性を有する液晶材料をトリアセチルセルロースフィルム等に塗布したものが用いられる。

しかしながら、上述した位相差フィルムでは、そのリタレーション量は面内で均一に保たれているため、実際に表示される画素ごとには最適なリタレーション量に設定されておらず、必ずしも最適な位相差補償が行われているわけではない。その理由の一つとして、液晶の位相差・屈折率そのものが透過光の波長依存性を持つため、カラーフィルタを構成する各色の表示画素色 (実際には透過光の波長) に応じて位相差フィルムに要求されるリタレーション量も異なることが挙げられる。

20

【 0 0 0 6 】

これに対しては、例えば、特許文献 2 に記載されているように、透過光の波長に応じてリタレーションを制御し、位相差補償をより最適に行う試みの提案がなされている。

しかしながら、実際にはこのような試みにもかかわらず、斜め方向からの視野角補償を施された黒表示を観察すると、赤色と青色の漏れ光により赤紫色に着色されて見えるといった問題があった。

【 0 0 0 7 】

他の理由として、カラーフィルタを構成する各着色表示画素自身がリタレーションを有する場合に、透過光に位相差が生じるため、液晶表示装置の視野角依存性等が大きくなり、表示特性が低下することが挙げられる。これに対しては、例えば、特許文献 3 ないし 5 に記載されているように、例えばカラーフィルタの画素にあたる着色高分子薄膜に、側鎖に平面構造基を有する高分子を含有させるか、または着色高分子薄膜に、高分子と正負逆の複屈折率をもつ複屈折低減粒子を含有させることで、カラーフィルタのもつリタレーション量を低減させる試みが提案されている。

30

【 0 0 0 8 】

しかしながらこの方法では、着色樹脂組成物への溶解性が不足し必要な量を添加できない問題や、添加により着色する為に、画素の透過率が低下する問題があった。また、赤色、緑色および青色の各色表示画素においてリタレーションが制御されたカラーフィルタを提供するために、特許文献 6 および 7 に記載されているように、顔料の種類の選択とそれぞれの微粒化度 (顔料の一次粒径) を制御することにより、各色表示画素の厚み方向位相差値を制御する方法が提案されている。

40

【 0 0 0 9 】

しかしながらこの方法では、コントラスト比制御や色相制御との両立が困難となる問題があった。

また一方で、特定の色のリタレーションを各色のバランスを取る為に意図的に大きくすることを目的とする場合も想定されるが、以上の公知の技術では、リタレーションを変化させる方向としては、小さくする (すなわち位相差を無くす) ものが多く、上記の問題点を全て克服した上で、リタレーションを増大させる技術については、見出されていない。

【 特許文献 1 】 特開平 1 0 - 1 5 3 8 0 2 号公報

50

【特許文献2】特開2005-148118号公報
【特許文献3】特開2000-136253号公報
【特許文献4】特開2000-187114号公報
【特許文献5】特開2003-344655号公報
【特許文献6】特開2008-152140号公報
【特許文献7】特開2007-293061号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、その目的は下記の通りである。

10

(1) 通常、液晶表示装置などの光学設計時に基準とされる緑色画素について、画素の透過率を低下させることなく、またコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、リタデーションを効果的に増大できる着色樹脂組成物を提供すること。

(2) このような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造可能とすること。

(3) このようなカラーフィルタを備えることにより、斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ELディスプレイを提供すること。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の緑色顔料を使用した場合に、併用する(C)バインダ樹脂の構造を制御することにより、カラーフィルタの緑色画素においてリタデーションを増大可能である事を見出し、本発明に至った。

20

すなわち、本発明の要旨は以下に存する。

(1) (A)顔料、(B)分散剤、および(C)バインダ樹脂を含有するカラーフィルタ用着色樹脂組成物であって、

(A)顔料が、C.I.ピグメントグリーン58を含有し、

(C)バインダ樹脂が、

(C-9)樹脂：重量平均分子量Mwが12000を超え40000以下、かつ、二重結合当量が1000未満である樹脂、

を含有することを特徴とする、カラーフィルタ用着色樹脂組成物。

30

(2) (C-9)樹脂が、メタクリル酸由来の繰り返し単位とメタクリル酸エステル由来の繰り返し単位を必須成分とする、前記(1)に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

(3) メタクリル酸エステルが、ベンジルメタクリル酸エステルまたはシクロヘキシルメタクリル酸エステルを含む事を特徴とする、前記(2)に記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

(4) さらに(E)重合性モノマーを含有する、前記(1)ないし(3)のいずれかーに記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物。

(5) さらに(F)光重合開始剤系を含有する、前記(1)ないし(4)のいずれかーに記載のカラーフィルタ用着色樹脂組成物

40

(6) 前記(1)ないし(5)のいずれかーに記載の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有する、カラーフィルタ。

(7) 前記(6)に記載のカラーフィルタを備えてなる液晶表示装置。

(8) 前記(6)に記載のカラーフィルタを備えてなる有機ELディスプレイ。

【発明の効果】

【0012】

本発明の着色樹脂組成物を用いることにより、画素の透過率を低下させることなく、またコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、緑色画素のリタデーションを効果的に増大することができる。またこのような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造することができ、引いて

50

は斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ＥＬディスプレイを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

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

なお本発明において、カラーフィルタ用画素の「リタデーション（retardation）」とは、以下の式で表される R_{th} を意味する。

【００１４】

【数１】

$$R_{th} = \left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) \times d$$

10

【００１５】

上記式中、 n_x 及び n_y は、直交する任意の面内２方向における屈折率、 n_z は膜厚方向における屈折率を表し、 d は膜厚を表す。なおカラーフィルタ用画素の場合、通常は面内等方性であるため、 n_x と n_y は面内のいずれの方向に設定しても R_{th} の値に影響はないと考えられる。

「（メタ）アクリル」等は「アクリル及びメタクリルのうち少なくとも一つ」、「（メタ）アクリレート」等は、「アクリレート及びメタクリレートのうち少なくとも一つ」等を意味するものとし、例えば「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸及びメタクリル酸のうち少なくとも一つ」を意味するものとする。

20

【００１６】

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

また本発明において、特に断りの無い限り、重量平均分子量とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）を指す。「C・I・」は、カラーインデックス（C・I・）を意味する。

更に、本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分１gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表される値である。尚、測定方法については後述する。一方、「酸価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定により算出する。

30

【００１７】

<カラーフィルタ用着色樹脂組成物>

続いて、本発明の着色樹脂組成物の各構成成分を説明する。本発明に係る着色樹脂組成物は、（A）顔料、（B）分散剤、及び（C）バインダ樹脂を必須成分とし、更に要すれば、上記成分以外の添加物等を含含有していてもよい。

<（A）顔料>

本発明の着色樹脂組成物に使用される（A）顔料は、C・I・ピグメントグリーン５８を必須成分として含有する。なお「C・I・」はカラーインデックスを意味する。

40

臭素化亜鉛フタロシアニン顔料であるC・I・ピグメントグリーン５８は、カラーフィルタ用組成物において従来使用されてきた緑色顔料に比べて、極めて高い透過率を示すが、その特性を更に生かすためには、顔料の一次粒径を十分に小さくし、これを用いて形成される画素のコントラストを向上させることが好ましい。

一次粒径の微細化は、例えばソルベントソルトミリング法やソルベントボイリング法等により行うことができる。微細化の方法には特に制限は無いが、容易に結晶成長を抑制でき、且つ比表面積の大きい顔料粒子が得られる点でソルベントソルトミリング処理を採用するのが好ましい。

【００１８】

50

C・I・ピグメントグリーン58の平均一次粒径は、通常0.1 μm以下、好ましくは0.05 μm以下、より好ましくは0.04 μm以下であり、また通常0.005 μm以上である。平均一次粒径をこの範囲に制御することにより、消偏特性を良好に保ち、高いコントラストや透過率などを実現し、また分散安定性が良好で、耐熱性や耐光性に優れたカラーフィルタ用着色樹脂組成物を得ることができる。

【0019】

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

【0020】

個々の顔料粒子の粒径： $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_i, \dots, X_m$

平均粒径 = X_i / m

【0021】

こうして得られたC・I・ピグメントグリーン58は、単独で使用してもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、中心金属が他の金属に置換された臭素化フタロシアニンなどと混合して用いることができる。塩素化率及び臭素化率を変えることや、中心金属を変えることにより顔料としての色調が変わり、再現できる色相のバリエーションが増えることが期待できる。又、同じ緑色顔料でもC・I・ピグメントグリーン(P・G.)36や7等のハロゲン化銅フタロシアニンと混合しても良い。

【0022】

又、色相の調整には、少なくとも1種以上の黄色顔料と組み合わせることが有効である。黄色顔料としては、例えば、C・I・ピグメントイエロー(P・Y.)1、1:1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、24、31、32、34、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、126、127、128、129、138、139、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、199、200、202、203、204、205、206、207、208、215、及び特開2005-325350号公報に記載の顔料等が挙げられるが、中でもP・Y.83、138、139、150、180、185、215、及び特開2005-325350号公報に記載の顔料が好ましく、特にP・Y.138、150、185、及び特開2005-325350号公報に記載の顔料が好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0023】

これらの黄色顔料の平均一次粒子径は、通常0.2 μm以下、好ましくは0.1 μm以下、より好ましくは0.04 μm以下である。

また、本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物における顔料の含有量は、固形分全量に対し、通常75重量%以下、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下であり、また通常1重量%以上、好ましくは3重量%以上、より好ましくは5重量%以上である。

【0024】

顔料の量が多すぎると、顔料の分散状態が維持されにくく、凝集や沈降が生じ、結果として増粘や輝度、コントラストの低下という問題が生じる可能性があり、また少なすぎる

10

20

30

40

50

と、色濃度が薄く、カラーフィルタとして十分に機能しないという問題が生じる可能性がある。

【 0 0 2 5 】

< (B) 分散剤 >

本発明の着色樹脂組成物は、必須成分の一つとして (B) 分散剤を含有する。(B) 分散剤の種類は、本発明の効果を損なわない限り特に制限はないが、例えば

(B - 1) 窒素原子を含有するグラフト共重合体、

(B - 2) 窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体、及び

(B - 3) ウレタン樹脂分散剤、

から選ばれた少なくとも 1 つ以上の分散剤を含有することが好ましい。

10

これら (B - 1) ~ (B - 3) はいずれも、これに含まれる窒素原子が顔料表面に対して親和性をもち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、全体として分散安定性の向上に寄与するものと推定される。

【 0 0 2 6 】

(B) 分散剤の性能は、その固体表面に対する吸着挙動により大きく左右される。分子のアーキテクチャーと吸着挙動の関係については、同じユニットを用いた場合は、ランダム共重合 < グラフト共重合体 < ブロック共重合体、の順で吸着挙動が優れていることが知られている (例えば、Jones and Richards, "Polymers at Surfaces and Interfaces" p281)。

詳しいメカニズムは不明だが、以下のことが推察される。

20

即ち、通常のランダム共重合体の場合、共重合体を構成するモノマーは、重合体形成時に、立体的に及び / 又は電氣的に、共重合体中に安定的に配置される確率が高くなる。モノマーが安定的に配置された部分 (分子) は、立体的に及び / 又は電氣的に安定しているため、顔料に吸着するとき、かえって障害となる場合がある。これに対し、グラフト共重合体あるいはブロック共重合体のように分子配列が制御された樹脂は、分散剤の吸着を妨げる部分を、顔料と分散剤との吸着部から離れた位置に配置することができる。つまり、顔料と分散剤との吸着部には吸着に最適な部分を、溶媒親和性が必要な部分にはそれに適した部分を配置することができる。特に結晶子サイズの小さい顔料を含有する顔料の分散には、この分子配置が良好な分散性に影響するものと推察される。

【 0 0 2 7 】

30

< (B - 1) 窒素原子を含有するグラフト共重合体 >

(B - 1) 窒素原子を含有するグラフト共重合体 (以下、「(B - 1) 分散剤」と称する場合がある。) は、(A) 顔料を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は明らかではないが、顔料と分散剤との吸着の障害となる部分 (分子) が、顔料への吸着部周辺に配置することを、積極的に排斥し得る構造を有しているためと推察される。窒素原子を含有するグラフト共重合体としては、主鎖に窒素原子を含有する繰り返し単位を有するものが好ましい。中でも、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位又は / 及び下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

【化 1】

40



【 0 0 2 9 】

(上記一般式 (I) 中、 R^{51} は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表し、A は水素原子又は下記一般式 (I I I) ~ (V) のいずれかを表す。)

一般式 (I) 中、 R^{51} は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖状又は分

50

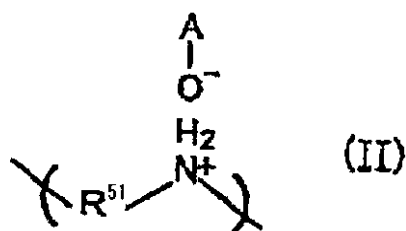
岐状の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基を表し、好ましくは炭素数 2 ~ 3 であり、更に好ましくはエチレン基である。

【 0 0 3 0 】

A は水素原子又は下記一般式 (I I I) ~ (V) のいずれかを表すが、好ましくは下記一般式 (I I I) である。

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



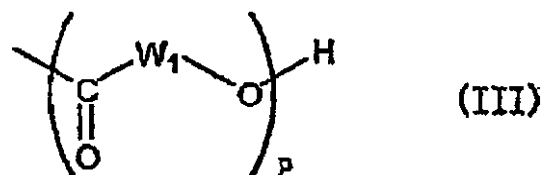
10

【 0 0 3 2 】

(上記一般式 (I I) 中、 R^{51} 、A は、それぞれ前記一般式 (I) における R^{51} 、A と同義である。)

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】



20

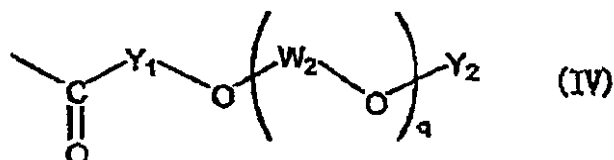
【 0 0 3 4 】

(上記一般式 (I I I) 中、 W_1 は炭素数 2 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表し、中でもブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等の炭素数 4 ~ 7 のアルキレン基が好ましい。p は 1 ~ 20 の整数を表し、好ましくは 5 ~ 10 の整数である。)

30

【 0 0 3 5 】

【 化 4 】



【 0 0 3 6 】

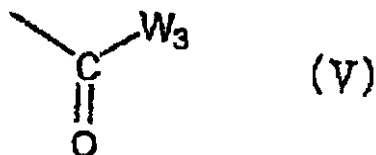
(上記一般式 (I V) 中、 Y_1 は 2 価の連結基を表し、中でもエチレン基、プロピレン基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、又はエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキレンオキシ基が好ましい。 W_2 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表し、中でもエチレン基、プロピレン基等の炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基が好ましい。 Y_2 は水素原子又は $-\text{CO}-\text{R}^{52}$ (R^{52} はエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、中でもエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数 2 ~ 5 のアルキル基が好ましい。) を表す。q は、1 ~ 20 の整数を表し、好ましくは 5 ~ 10 の整数である。)

40

【 0 0 3 7 】

50

【化 5】



【0038】

(上記一般式(V)式中、 W_3 は炭素数1～50のアルキル基又は水酸基を1～5個有する炭素数1～50のヒドロキシアルキル基を表し、中でもステアリル基等の炭素数10～20のアルキル基、モノヒドロキシステアリル基等の水酸基を1～2個有する炭素数10～20のヒドロキシアルキル基が好ましい。)

10

(B-1)分散剤における一般式(I)又は一般式(II)で表される繰り返し単位の含有率は、高い方が好ましく、通常50モル%以上であり、好ましくは70モル%以上である。一般式(I)で表される繰り返し単位と、一般式(II)で表される繰り返し単位の、両方を併有してもよく、その含有比率に特に制限は無いが、一般式(I)の繰り返し単位を多く含有していた方が好ましい。一般式(I)又は一般式(II)で表される繰り返し単位の合計数は、1分子中に通常1～100、好ましくは10～70、更に好ましくは20～50である。

20

【0039】

又、(B-1)分散剤は一般式(I)及び一般式(II)以外の繰り返し単位を含んでもよく、他の繰り返し単位としては、例えばアルキレン基、アルキレンオキシ基などが例示できる。

(B-1)のグラフト共重合体は、その末端が $-\text{NH}_2$ 及び $-\text{R}^{51}-\text{NH}_2$ (R^{51} は、式(I)の R^{51} と同義である)のものが好ましい。

【0040】

なお、(B-1)分散剤はグラフト共重合体であれば、主鎖が直鎖状であっても分岐していてもよい。

(B-1)分散剤のアミン価は、通常5～100mg KOH/gであり、好ましくは10～70mg KOH/gであり、更に好ましくは15～40mg KOH/g以下である。アミン価が低すぎると分散安定性が低下し、粘度が不安定になることがあり、逆に高すぎると残渣が増加したり、液晶パネルを形成した後の電気特性が低下したりすることがある。

30

【0041】

なお、分散剤のアミン価は、分散剤試料中の溶媒を除いた固形分1gあたりの塩基量と当量のKOHの重量で表し、次の方法により測定する。

100mLのビーカーに分散剤試料の0.5～1.5gを精秤し、50mLの酢酸で溶解する。pH電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を0.1mol/LのHClO₄酢酸溶液にて中和滴定する。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

40

【0042】

$$\text{アミン価} [\text{mg KOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$$

(但し、W：分散剤試料秤取量[g]、V：滴定終点での滴定量[mL]、S：分散剤試料の固形分濃度[重量%]を表す。)

【0043】

(B-1)分散剤の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の重量平均分子量(Mw)は、3000～100000が好ましく、5000～50000が特に好ましい。重量平均分子量(Mw)が3000未満であると、顔料の凝集を防ぐことができず、高粘度化ないしはゲル化してしまうことがあり、逆に、100000を超えるとそれ自体が高粘度となり、また有機溶媒への溶解性が不足する場合

50

がある。

(B - 1) 分散剤の合成方法は、公知の方法が採用でき、例えば特公昭 63 - 30057 号公報に記載の方法を用いることができる。

本発明において、(B - 1) 分散剤としては、上述のものと同様の構造を有する市販のグラフト共重合体を適用することもできる。

【0044】

< (B - 2) アクリル系ブロック共重合体 >

(B - 2) アクリル系ブロック共重合体 (以下「(B - 2) 分散剤」と称する場合がある。) は、(A) 顔料を極めて効率よく分散しうる点で好ましい。その理由は明らかではないが、分子配列が制御されていることにより、分散剤が顔料に吸着する際に障害となる構造が少ないためと推察される。

10

【0045】

(B - 2) 分散剤のアクリル系ブロック共重合体としては、親溶媒性を有する A - ブロック及び窒素原子を含む官能基を有する B - ブロックからなるブロック共重合体が好ましい。

具体的には B - ブロックとしては、窒素原子含有官能基として側鎖に 4 級アンモニウム塩基、及び / 又はアミノ基を有する B - ブロックが挙げられ、親溶媒性の A - ブロックとしては、4 級アンモニウム塩基、及び / 又はアミノ基を有さない A - ブロックが挙げられる。これら A - ブロックおよび B - ブロックからなる、A - B ブロック共重合体、及び / 又は A - B - A ブロック共重合体が好ましい。以下、これらを例に、より詳細に説明する。

20

4 級アンモニウム塩基は、好ましくは $-N^+R^{31}R^{32}R^{33} \cdot Z^-$ (但し、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} 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。或いは、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} のうち 2 つ以上が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。 Z^- は、対アニオンを表す。) で表される 4 級アンモニウム塩基である。この 4 級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していてもよいが、2 価の連結基を介して主鎖に結合していてもよい。

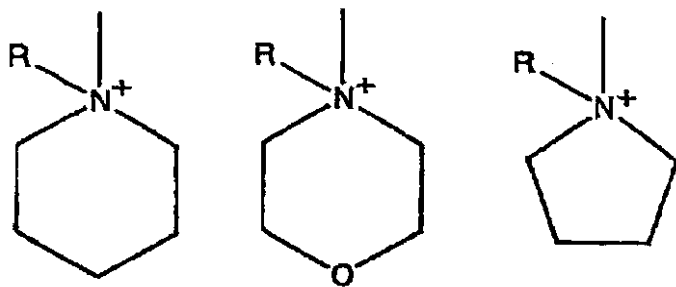
【0046】

$-N^+R^{31}R^{32}R^{33} \cdot Z^-$ において、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} 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、例えば下記のもの挙げられる。

30

【0047】

【化 6】



40

【0048】

(上記一般式中、R は R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} のうち何れかの基を表す。これらの環状構造は、更に置換基を有していてもよい。)

$-N^+R^{31}R^{32}R^{33}$ における R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} としてより好ましいのは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、又は置換基を有していてもよいベンジル基である。

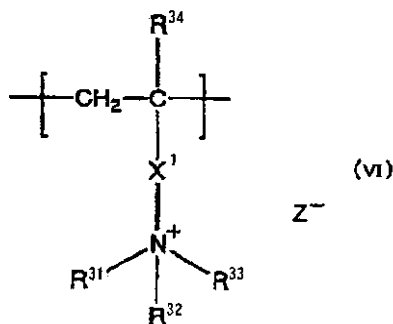
50

【 0 0 4 9 】

4 級アンモニウム塩基を有する B - ブロックとしては、下記一般式 (V I) で表される部分構造を含有するものが好ましい。

【 0 0 5 0 】

【 化 7 】



10

【 0 0 5 1 】

(上記一般式 (V I) 中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 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。或いは、 R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} のうち 2 つ以上が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。 R^{34} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、2 価の連結基を表し、 Z^- は、対アニオンを表す。)

20

一般式 (V I) において、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} の炭化水素基は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を有する置換基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンジル基、フェニル基等を挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基が好ましい。

【 0 0 5 2 】

一般式 (V I) において、2 価の連結基 X^1 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、 $-\text{CONH}-\text{R}^{35}-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}^{36}-$ (但し、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に、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 ($-\text{R}^{37}-\text{O}-\text{R}^{38}-$; R^{37} 及び R^{38} は、各々独立にアルキレン基) を表す。) 等が挙げられ、好ましくは $-\text{COO}-\text{R}^{36}-$ である。

30

【 0 0 5 3 】

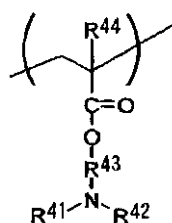
また、対アニオンの Z^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。

B - ブロックが有する窒素原子含有官能基としては 1 ~ 3 級アミノ基も好ましい。1 ~ 3 級アミノ基の含有比率は、窒素原子含有官能基全体の 20 モル % 以上が好適であり、より好ましくは 50 モル % 以上である。1 ~ 3 級アミノ基の中でも特に 3 級アミノ基が好ましい。該 3 級アミノ基として、具体的には $-\text{NR}^{41}\text{R}^{42}$ (但し、 R^{41} 及び R^{42} は、各々独立に、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。) で表される構造などが挙げられる。このような構造を有する繰り返し単位としては、例えば下記一般式で表される構造が挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

【化 8】



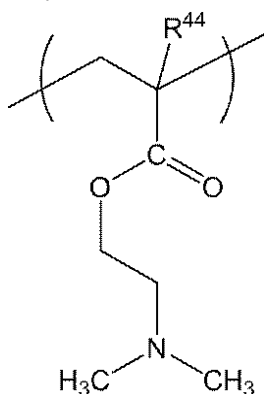
【 0 0 5 5】

(但し、 R^{41} 及び R^{42} は、上記の R^{41} 及び R^{42} と同義であり、 R^{43} は炭素数 1 以上のアルキレン基、 R^{44} は水素原子又はメチル基を表す。)

中でも、 R^{41} 及び R^{42} はメチル基が好ましく、 R^{43} はメチレン基又はエチレン基が好ましい。 R^{44} は水素原子もしくはメチル基であるのが好ましいが、より好ましくはメチル基である。このような部分構造としては、下記構造式で表されるジメチルアミノエチルアクリレートやジメチルアミノエチルメタアクリレート由来の構造などが、特に好適に用いられる。

【 0 0 5 6】

【化 9】



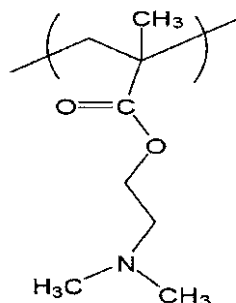
【 0 0 5 7】

(式中、 R^{44} は前述と同義である。)

又、最も好ましい構造式として、下記構造式で表される構造を挙げることできる。

【 0 0 5 8】

【化 10】



【 0 0 5 9】

上記の如き特定の 4 級アンモニウム塩基及び / 又はアミノ基を含有する部分構造は、1 つの B - ブロック中に 2 種以上含有されていてもよい。その場合、2 種以上の 4 級アンモニウム塩基及び / 又はアミノ基含有部分構造は、該 B - 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何れの態様で含有されていてもよい。また、該 4 級アンモニウム塩基及び / 又はアミノ基を含有しない部分構造が、B - ブロック中に含まれていてもよく、該部分構造の例としては、後述の (メタ) アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造等が挙げられる。かかる 4 級アンモニウム塩基及び / 又はアミノ基を含まない部分構造

の、B - 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4級アンモニウム塩基及び/又はアミノ基非含有部分構造はB - ブロック中に含まれないことが最も好ましい。

【0060】

一方、(B - 2)分散剤のアクリル系ブロック共重合体を構成する親溶媒性のA - ブロックとしては、上述したアミノ基等の窒素原子含有官能基を有さず、上述したB - ブロックを構成するモノマーと共重合しうるモノマーから成るものであれば、特に制限は無い。

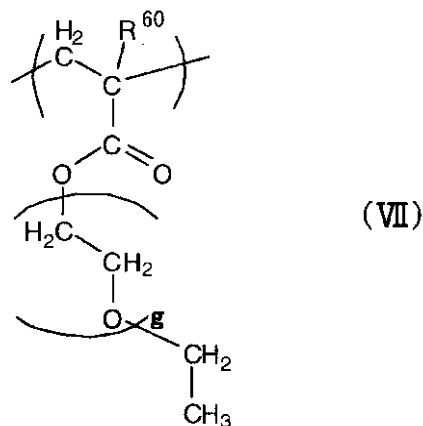
(B - 2)分散剤のアクリル系ブロック共重合体を構成する親溶媒性のA - ブロックとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチルアクリル酸グリシジル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系モノマー；(メタ)アクリル酸クロライドなどの(メタ)アクリル酸塩系モノマー；酢酸ビニル系モノマー；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル系モノマーなどのモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

【0061】

中でも、A - ブロックとして、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを共重合成分として含む(すなわち、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造を含む)ものが好ましく、特に下記一般式(VII)で表される部分構造を有するA - ブロックが好ましい。

【0062】

【化11】



【0063】

(上記一般式(VII)中、gは1~5の整数を表し、 R^{60} は水素原子又はメチル基を表す。)

上記一般式(VII)で表される部分構造は、A - ブロック中に5~40モル%含まれていることが、特に好ましい。

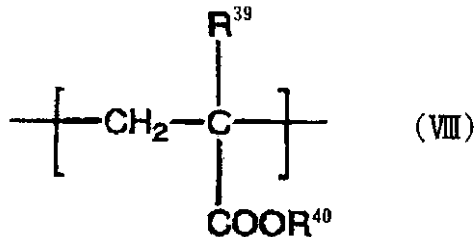
作用機構の詳細は不明であるが、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート由来の部分構造、特に上記一般式にて表される部分構造を有することにより、分散剤分子の立体反発を高めることが可能であり、分散系の安定性が増すものと考えられる。前記一般式(VII)で表される繰り返し単位が、A - ブロック中5モル%未満であると、この効果が十分に発揮されない可能性があり、40%モルを超えて増やしても分散安定性の向上は頭打ちとなる傾向にある。

【0064】

また、A - ブロックは、適度な疎水性を付与することにより、溶媒の非極性部分へのなじみを良くする点において、特に下記一般式 (VII) で表される、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造を含むことが好ましい。

【0065】

【化12】



10

【0066】

(上記一般式 (VII) 中、 R^{39} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{40} 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。)

なお、顔料との親和性が高く、なじみが良いという点では、 R^{40} は環状の基であることが好ましい。

【0067】

上記(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造は、1つのA - ブロック中に2種以上含有されていてもよい。もちろん該A - ブロックは、更にこれら以外の部分構造を含有していてもよい。2種以上のモノマー由来の部分構造が、親溶媒性のA - ブロック中に存在する場合、各部分構造は該A - 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何れの態様で含有されていてもよい。A - ブロック中に上記(メタ)アクリル酸エステル系モノマー由来の部分構造以外の部分構成を含有する場合、当該(メタ)アクリル酸エステル系モノマー以外の部分構造の、A - ブロック中の含有量は、好ましくは0 ~ 99重量%、より好ましくは0 ~ 85重量%である。

20

【0068】

(B - 2)分散剤は、上述のようなA - ブロックとB - ブロックとからなる共重合体、好ましくはA - Bブロック又はA - B - Aブロック共重合体を含有する。中でもA - Bブロック共重合体が好ましい。このようなブロック共重合体は、例えば以下に示すリビング重合法にて調製される。

30

リビング重合法にはアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法がある。具体的には、例えば特開2007 - 270147号公報に記載の方法が挙げられる。

【0069】

(B - 2)分散剤1gのアミン価は、有効固形分換算で通常1 ~ 300mg KOH / g程度であるが、その好ましい範囲は、B - ブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合と有さない場合とで異なる。

40

即ち、(B - 2)分散剤のA - Bブロック共重合体及びA - B - Aブロック共重合体の、B - ブロックが4級アンモニウム塩基を有する場合、該共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、0.1 ~ 10mmolであることが好ましい。この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。このようなブロック共重合体中には、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があり、そのアミン価は、通常、共重合体1gあたり1 ~ 100mg KOH / g程度、好ましくは1 ~ 50mg KOH / g、より好ましくは1 ~ 30mg KOH / gである。

【0070】

又、B - ブロックに4級アンモニウム塩基を含まない場合、該共重合体のアミン価は、通常、1gあたり50 ~ 300mg KOH / g程度、好ましくは50 ~ 200mg KOH

50

/g、より好ましくは80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下、更に好ましくは90～150mg KOH/gであり、最も好ましくは100～140mg KOH/gである。

【0071】

窒素原子含有官能基が少なすぎると、分散剤分子の顔料表面への吸着力が不十分となり、十分な分散安定性を得ることが困難となる。一方、アミン価が高すぎると、相対的にAブロックの分子量が小さくなることを意味するため、顔料の凝集防止機能を充分発現する事が出来ずに分散安定性が不十分となる場合がある。言い換えれば、最適な分散性を発現するために、アミン価が上記範囲にある、ということになる。尚、アミン価の測定方法は前述の通りである。

10

【0072】

このブロック共重合体の酸価は、該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましい。またその分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で通常1000以上、100,000以下の範囲である。ブロック共重合体の分子量が小さすぎると分散安定性が低下し、大きすぎると現像性、解像性が低下する傾向にある。

【0073】

(B-2)分散剤として、上述のものと同様の構造を有する市販のアクリル系ブロック共重合体を適用することもできる。特に、B-ブロックにおける窒素原子を含む官能基を有する繰り返し単位のうち20モル%以上が窒素原子含有官能基を有する繰り返し単位であることにより、十分な吸着力を得ることができ、高い分散安定性が得られるため好ましい。

20

【0074】

<(B-3)ウレタン樹脂分散剤>

(B-3)ウレタン樹脂分散剤(以下「(B-3)分散剤」と称する場合がある。)としては、ポリイソシアネート化合物と、同一分子内に水酸基を1個又は2個有する化合物と、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られるウレタン樹脂が特に好ましい。

【0075】

上記ポリイソシアネート化合物の例としては、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、4,4'-ジイソシネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシネートジメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート；リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニルメタン)、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等のトリイソシアネート；及び、これらの3量体、水付加物、並びにこれらのポリオール付加物等が挙げられる。

30

40

【0076】

ポリイソシアネートとして好ましいのは有機ジイソシアネートの三量体で、最も好ましいのはトリレンジイソシアネートの三量体とイソホロンジイソシアネートの三量体であり、これらを単独で用いても、複数種併用してもよい。

イソシアネートの三量体の製造方法としては、前記ポリイソシアネート類を適当な三量化触媒、例えば第3級アミン類、ホスフィン類、アルコキシド類、金属酸化物、カルボン

50

酸塩類等を用いてイソシアネート基の部分的な三量化を行い、触媒毒の添加により三量化を停止させた後、未反応のポリイソシアネートを溶媒抽出、薄膜蒸留により除去して目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

上記同一分子内に水酸基を 1 個又は 2 個有する化合物としては、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリオレフィングリコール等、又はこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数 1 ~ 2 5 のアルキル基でアルコキシ化されたもの、若しくはこれら 2 種類以上の混合物が挙げられる。

ポリエーテルグリコールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、又はこれら 2 種類以上の混合物が挙げられる。

10

【 0 0 7 8 】

ポリエーテルジオールとしては、アルキレンオキシドを単独又は共重合させて得られるもの、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン - プロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキシオクタメチレングリコール、又はそれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

ポリエーテルエステルジオールとしては、エーテル基含有ジオール若しくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸又はそれらの無水物と反応させるか、ポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによって得られるもの、例えば、ポリ(ポリオキシテトラメチレン)アジペート等が挙げられる。

20

ポリエーテルグリコールとして最も好ましいのは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、又はこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数 1 ~ 2 5 のアルキル基でアルコキシ化された化合物である。

【 0 0 8 0 】

ポリエステルグリコールとしては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等のジカルボン酸類又はそれらの無水物と、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタメチレングリコール、2 - メチル - 1, 8 - オクタメチレングリコール、1, 9 - ノナンジオール等の脂肪族グリコール；ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール；キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール；N - メチルジエタノールアミン等の N - アルキルジアルカノールアミン等のジオール類と、を重縮合させて得られたもの、例えば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレン / プロピレンアジペート等、又は前記ジオール類若しくは炭素数 1 ~ 2 5 の 1 価アルコールを開始剤として用いて得られるポリラクトンジオールあるいはポリラクトンモノオール、例えば、ポリカプロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトン、又はこれら 2 種以上の混合物が挙げられる。ポリエステルグリコールとして最も好ましいのは、ポリカプロラクトングリコール又は炭素数 1 ~ 2 5 のアルコールを開始剤としたポリカプロラクトン、より具体的には、モノオールに - カプロラクトンを開環付加重合して得られる化合物である。

30

40

【 0 0 8 1 】

ポリカーボネートグリコールとしては、ポリ(1, 6 - ヘキシレン)カーボネート、ポ

50

リ(3-メチル-1,5-ペンチレン)カーボネート等が挙げられる。

又、ポリオレフィングリコールとしては、ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。

これらの同一分子内に水酸基を1個又は2個有する化合物のうち、特にポリエーテルグリコールとポリエステルグリコールが好ましい。

【0082】

なお、同一分子内に水酸基を1個又は2個有する化合物の数平均分子量は、通常300～10,000、好ましくは500～6,000、更に好ましくは1,000～4,000である。

上記同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物において、活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子に直接結合している水素原子としては、水酸基、アミノ基、チオール基等の官能基中の水素原子が挙げられ、中でもアミノ基、特に1級のアミノ基の水素原子が好ましい。また、3級アミノ基としては、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル等の炭素数1～4のアルキル基を有するジアルキルアミノ基や、該ジアルキルアミノ基が連結してヘテロ環構造を形成している基、より具体的には、イミダゾール環、又はトリアゾール環が挙げられるが、中でもジメチルアミノ基及びイミダゾール環が分散安定性に優れるため好ましい。

【0083】

このような同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を例示するならば、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジプロピル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジブチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジプロピルエチレンジアミン、N,N-ジブチルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジエチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジプロピル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジブチル-1,4-ブタンジアミン等が挙げられる。

【0084】

又、3級アミノ基が窒素含有ヘテロ環であるものとして、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環等の窒素原子含有ヘテロ5員環；ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、アクリジン環、イソキノリン環等の窒素原子含有ヘテロ6員環が挙げられる。これらのイミダゾール環と1級アミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、ヒスチジン、2-アミノイミダゾール、1-(2-アミノエチル)イミダゾール等が挙げられる。

【0085】

また、トリアゾール環と1級アミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-(2-アミノ-5-クロロフェニル)-3-フェニル-1H-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-4H-1,2,4-トリアゾール-3,5-ジオール、3-アミノ-5-フェニル-1H-1,3,4-トリアゾール、5-アミノ-1,4-ジフェニル-1,2,3-トリアゾール、3-アミノ-1-ベンジル-1H-2,4-トリアゾール等が挙げられる。

【0086】

これらの中でも、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール等が好ましい。

これらのウレタン樹脂分散剤原料の好ましい使用比率は、ポリイソシアネート化合物100重量部に対し、同一分子内に水酸基を1個又は2個有する化合物が、通常10～200重量部、好ましくは20～190重量部、更に好ましくは30～180重量部、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物が、通常0.2～25重量部、好ましくは

0.3 ~ 2.4 重量部である。

【0087】

同一分子内に水酸基を1個または2個以上有する化合物の含有量が、上記範囲よりも多いと、化合物合成時に反応点多すぎてゲル化する等、合成が困難になる場合があり、また上記範囲より少ない場合は、分散剤のいわゆる *tail* 部分が短くなるため、分散能が不十分となるおそれがある。

又、同一分子内に活性水素とアミノ基を有する化合物の含有量が、上記範囲より多いと、顔料に吸着しないフリーの吸着基が多くなり、これらが着色樹脂組成物中で反応点となると考えられ、保存安定性に悪影響が出るおそれがある。上記範囲より少ない場合には、分散剤が顔料に吸着しづらくなるため、分散剤として十分に機能しなくなる可能性がある。

10

【0088】

(B-3) 分散剤の製造は、ウレタン樹脂製造の公知の方法に従って行われる。製造する際の溶媒としては、通常、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類；ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等の一部のアルコール類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が用いられる。また、製造する際の触媒としては、通常のウレタン化反応触媒が用いられる。例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系；鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン系等が挙げられる。

20

【0089】

又、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の導入量は、反応により得られたウレタン樹脂のアミン価で1 ~ 100 mg KOH / g の範囲に制御するのが好ましく、より好ましくは5 ~ 80 mg KOH / g の範囲であり、更に好ましくは10 ~ 60 mg KOH / g の範囲である。アミン価が上記範囲以下であると分散能力が低下する傾向があり、また、上記範囲を超えると現像性が低下しやすくなる。なお、以上の反応で得られたウレタン樹脂にイソシアネート基が残存する場合には、更にアルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を漬すとウレタン樹脂の経時安定性が高くなるので好ましい。

30

【0090】

ウレタン樹脂(B-3)分散剤のGPCで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、通常1,000 ~ 200,000、好ましくは2,000 ~ 100,000、より好ましくは3,000 ~ 50,000の範囲である。分子量が1,000未満では分散性及び分散安定性が劣る傾向があり、200,000を超えると溶解性が低下し、分散性が劣ると同時に反応の制御が困難となる場合がある。

【0091】

<(B-4) その他の分散剤>

40

(B) 分散剤としては、上記の各種(B-1)分散剤 ~ (B-3)分散剤以外の分散剤(以下「(B-4)分散剤」と称することがある。)を含有していてもよい。

(B-4) 分散剤としては、例えば、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、脂肪酸変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。

【0092】

このような分散剤の具体例としては、EFKA(エフカーケミカルズビービー(EFKA)社製)、Disperbyk(ビュッケーミー社製)、ディスパロン(楠本化成社製)

50

、SOLSPERSE（ルーブリゾール社製）、KP（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社化学社製）、アジスパー（味の素ファインテクノ社製）等のシリーズ名で市販のものを挙げることができる。

【0093】

上述の（B-1）分散剤～（B-4）分散剤は1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物は、上述した各種分散剤のうち、（B-1）窒素原子を含有するグラフト共重合体、（B-2）窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体、及び（B-3）ウレタン樹脂分散剤から選択された一つ以上の分散剤を含むことが好ましく、（B-2）窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体を含むことが特に好ましい。

10

【0094】

また、本発明の必須成分であるC・I・ピグメントグリーン58を最も良好に分散し得る点から、（B-2）窒素原子を含有するアクリル系ブロック共重合体の中でも特に、窒素原子含有官能基として、側鎖にアミノ基を有し、かつアミン価が80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下（有効固形分換算）である分散剤が、最も好ましい。

本発明の着色樹脂組成物において、（B）分散剤の含有割合は、（A）顔料に対して5～200重量％程度使用することが好ましく、10～100重量％程度使用することがより好ましい。（B）分散剤の含有割合をこの範囲に制御することにより、必要かつ十分な量の分散剤が顔料表面に付着するため、着色樹脂組成物の着色力を低下させずに、凝集を効果的に防ぐことが可能となり、また高粘度化ないしゲル化を避けることができるため、

20

【0095】

<（C）バインダ樹脂>

<（C-9）樹脂について>

本発明の着色樹脂組成物は、（C）バインダ樹脂として、（C-9）樹脂：重量平均分子量Mwが12000を超えて40000以下、かつ、二重結合当量が1000未満である樹脂、を含有することの特徴とする。（C-9）樹脂を含有することにより、該組成物を用いて形成されるカラーフィルタ用画素のリタデーションを有効に増大することが可能となる。なお、後述する分散処理工程において、（C-9）樹脂を分散樹脂として使用することにより、その効果は更に高まる。

30

【0096】

如何なる理論にも拘泥するわけではなく、またその詳細は不明であるが、重量平均分子量と二重結合当量が上記特定の範囲にある樹脂を使用することにより、リタデーション増大が達成される理由について、次のとおり推定している。即ち、カラーフィルタ層のリタデーションは、絶対値としては比較的小さいものであるが、この発現の原因として次のように推察している。顔料にはその製造方法にも依るが、結晶性や粒子形状の異方性が多少なりとも存在する。顔料の分散体やカラーフィルタに於いては、顔料に吸着するために、それを取り巻く分散剤やバインダ樹脂についても、顔料に吸着する官能基や吸着しないが分子中に連動して存在するその他の官能基が、同様に多少なりとも配向し異方性を持つことが考えられる。

40

【0097】

重量平均分子量が大きい場合、バインダ樹脂は顔料との位置関係を比較的強める（つまり比較的コンフォーメーション等が変わりにくく、分散時の配向を維持しやすい）事が推測され、また、二重結合等の不飽和基も多い方が、顔料との親和性や立体障害が大きくなる為に、同様に強める事が推測され、このため官能基の持つ異方性が増大されると推察される。

【0098】

（C-9）樹脂の重量平均分子量は、通常12000以上で40000以下であり、好ましくは12000以上で35000以下、より好ましくは13000以上で30000以下である。重量平均分子量が大きすぎると、樹脂の粘度が非常に高くなり、合成が困難

50

となる場合や、分散液の粘度が高過ぎる場合がある。逆に小さすぎると、リタデーションを十分に増大できない。

【 0 0 9 9 】

(C - 9) 樹脂の二重結合当量は小さい方が好ましく、通常は 1 0 0 0 以下、より好ましくは 8 0 0 以下である。二重結合当量が大きすぎる場合、リタデーションを増大する事が出来ない。

なお、本発明の着色樹脂組成物における (C - 9) 樹脂の含有量は、該組成物に含まれる (A) 顔料の総量に対し、好ましくは 1 0 ~ 5 0 重量 % であり、より好ましくは 2 5 ~ 3 5 重量 % である。(C - 9) 樹脂の量が少なすぎると、リタデーションを充分増大する事が出来ない可能性があり、逆に多すぎると現像性や、着色力、硬化性等他の特性が劣化する可能性がある。

10

【 0 1 0 0 】

なお、本発明の着色樹脂組成物における (C) バインダ樹脂としては、上述した (C - 9) 樹脂のみ使用しても良いが、現像液に対する溶解性を向上させる点からは、(C - 9) 樹脂以外の樹脂、すなわち重量平均分子量が (C - 9) 樹脂より小さいか、二重結合当量が 1 0 0 0 以上である樹脂、或いはその両方を兼ね備えた樹脂を併用することが好ましい。

【 0 1 0 1 】

(C) バインダ樹脂が (C - 9) 樹脂以外の樹脂をも含有する場合、その含有量は、(C - 9) 樹脂の含有量に加算したときに、着色樹脂組成物における (C) バインダ樹脂の含有量 (後述する) を満たすよう調整すればよい。

20

(C - 9) 樹脂の種類に特に制限は無いが、樹脂構造の修飾が比較的容易で、得られるカラーフィルタの電気特性が良く、熱キュア後の黄変に依る透過率低下が少ない点から、原料としてメタクリル酸とメタクリル酸エステルを含む樹脂が好ましく、中でも顔料の分散性・親和性が高い事からメタクリル酸エステルが、ベンジルメタクリル酸エステルまたはシクロヘキシルメタクリル酸エステルであることが好ましい。

【 0 1 0 2 】

なお、得られる画素のリタデーション増大効果が大きいことから、後述する (C - 4) 樹脂につき、重量平均分子量と二重結合当量が上述の範囲を満たすよう調製されたものが、(C - 9) 樹脂として特に好ましい。

30

一方、上述した「(C) バインダ樹脂に含まれる、(C - 9) 樹脂以外の樹脂」についても、特に制限はないが色特性、現像残渣や電気特性等が総合的に優れている点から、後述する (C - 1) 樹脂が好ましい。

< (C - 9) 樹脂以外の (C) バインダ樹脂 >

前述のように、基本的に (C - 9) 樹脂は、カラーフィルタに使用可能な種類の樹脂であれば、特に制限無く使用することができる。また (C) バインダ樹脂は、(C - 9) 樹脂以外の樹脂 (すなわち重量平均分子量と二重結合当量が上述の範囲に制御されていない樹脂) も含有していてもよい。

【 0 1 0 3 】

以下では、本発明における (C) バインダ樹脂として使用できる樹脂の種類について説明する。なお (C - 9) 樹脂として、好ましいものは前述の通りだが、基本的には以下に述べる樹脂の中から任意に選択することができる。

40

本発明における (C) バインダ樹脂の種類としては、例えば、特開昭 6 0 - 1 8 4 2 0 2 号公報などに記載されたいわゆるリフトオフ方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物、特開 2 0 0 4 - 2 2 0 0 3 6 号公報などに記載されたインクジェット方式のカラーフィルタ製造工程に用いる熱硬化性樹脂組成物、後述する光重合性樹脂組成物などが挙げられる。着色樹脂組成物を、どのような手段により硬化させ、カラーフィルタを作製するかに依り、適したタイプの樹脂組成物を選択すれば良い。着色樹脂組成物が光重合性組成物である場合には、後述する光重合開始系を含有することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

50

本発明の着色樹脂組成物は、後述するように、フォトリソグラフィ法、又はインクジェット方式によるカラーフィルタの製造に用いられることが好ましく、光重合性（フォトリソグラフィ法又はインクジェット方式の場合）、又は熱硬化性（インクジェット方式）であることが好ましい。

以下、本発明の着色樹脂組成物が光重合性樹脂組成物である場合、及び熱硬化性樹脂組成物である場合を例に、詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0105】

本発明の着色樹脂組成物が光重合性樹脂組成物の場合、（Ｃ）バインダ樹脂としては、例えば特開平 7 - 207211 号、特開平 8 - 259876 号、特開平 10 - 300922 号、特開平 11 - 140144 号、特開平 11 - 174224 号、特開 2000 - 56118 号、特開 2003 - 233179 号、特開 2007 - 270147 号などの各公報等に記載された公知の高分子化合物を使用することができるが、好ましくは、

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

（Ｃ - ２）：主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂、

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

（Ｃ - ４）：（メタ）アクリル系樹脂、

（Ｃ - ５）：カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂等が挙げられる。

【0106】

以下、これら各樹脂について説明する。

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

本発明の着色樹脂組成物に用いる（Ｃ）バインダ樹脂の中でも、特に好ましい（Ｃ）バインダ樹脂の一つとして、「エポキシ基含有（メタ）アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の少なくとも一部に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の少なくとも一部に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂」（以下、（Ｃ - １）樹脂と称することがある。）が挙げられる。

【0107】

より具体的には、「エポキシ基含有（メタ）アクリレート 5 ~ 90 モル％と、他のラジカル重合性単量体 10 ~ 95 モル％との共重合体に対し、該共重合体が有するエポキシ基の 10 ~ 100 モル％に不飽和一塩基酸を付加させてなる樹脂、或いは該付加反応により生じた水酸基の 10 ~ 100 モル％に多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂」が挙げられる。

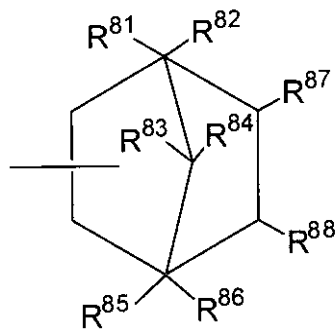
【0108】

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

【0109】

上記エポキシ基含有（メタ）アクリレートと共重合させる他のラジカル重合性単量体としては、下記一般式（１）で表される構造を有するモノ（メタ）アクリレートが好ましい

°
 【 0 1 1 0 】
 【 化 1 3 】



(1)

10

【 0 1 1 1 】

上記一般式において、 $R^{81} \sim R^{88}$ は各々独立して、水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示すが、 R^{87} 及び R^{88} は互いに連結して環を形成していてもよい。

一般式 (1) において、 R^{87} と R^{88} が連結して形成される環は、脂肪族環であるのが好ましく、飽和又は不飽和の何れでもよく、又、炭素数が 5 ~ 6 であるのが好ましい。

中でも、一般式 (1) で表される構造としては、下記式 (1 a)、(1 b)、又は (1 c) で表される構造が好ましい。

20

【 0 1 1 2 】

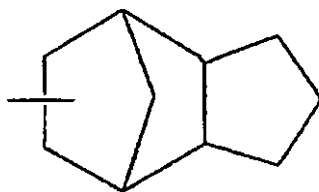
(C) バインダ樹脂にこれらの構造を導入することによって、本発明の着色樹脂組成物をカラーフィルタや液晶表示素子に使用する場合に、該着色樹脂組成物の耐熱性を向上させたり、該着色樹脂組成物を用いて形成された画素の強度を増すことが可能である。

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

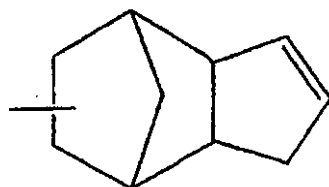
【 0 1 1 3 】

【 化 1 4 】

30

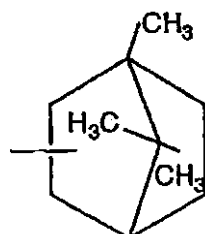


(1 a)



(1 b)

40



(1 c)

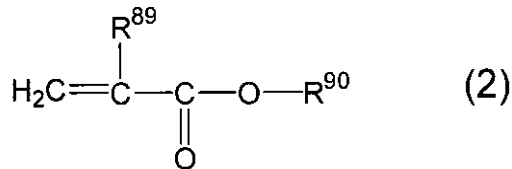
50

【 0 1 1 4 】

前記一般式(1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートとしては、当該構造を有する限り公知の各種のものが使用できるが、特に下記一般式(2)で表されるものが好ましい。

【 0 1 1 5 】

【 化 1 5 】



10

【 0 1 1 6 】

上記一般式(2)中、 R^{89} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{90} は前記一般式(1)で表される構造を示す。

前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと、他のラジカル重合性単量体との共重合体において、前記一般式(1)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位は、「他のラジカル重合性単量体」に由来する繰返し単位中、5～90モル%含有するものが好ましく、10～70モル%含有するものが更に好ましく、15～50モル%含有するものが特に好ましい。

20

【 0 1 1 7 】

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

30

40

50

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

【0118】

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

【0119】

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

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

【0120】

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

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

【0121】

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

10

20

30

40

50

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

【0122】

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

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

【0123】

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

【0124】

(C-1)樹脂において、前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートと前記他のラジカル重合性単量体との共重合体としては、エポキシ基含有(メタ)アクリレートに由来する繰返し単位5~90モル%と、他のラジカル重合性単量体に由来する繰返し単位10~95モル%と、からなるものが好ましく、前者20~80モル%と、後者80~20モル%とからなるものが更に好ましく、前者30~70モル%と、後者70~30モル%とからなるものが特に好ましい。

【0125】

エポキシ基含有(メタ)アクリレートが少なすぎると、後述する重合性成分及び多塩基酸無水物の付加量が不十分となる場合があり、一方、エポキシ基含有(メタ)アクリレートが多すぎて、他のラジカル重合性単量体が少なすぎると、耐熱性や強度が不十分となる可能性がある。

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

【0126】

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

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

【0127】

このような成分を付加させることにより、(C-1)樹脂に重合性を付与することができる。

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

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

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

例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の三塩基以上の酸の無水物が挙げられる。中でも、テトラヒドロ無水フタル酸及び無水コハク酸が好ましい。これらの多塩基酸無水物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 9 】

このような成分を付加させることにより、(C-1)樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。又、インクジェット方式のカラーフィルタ製造時に、(画素バンク内ブラックマトリックスで囲まれた画素形成用エリア内での)組成物の濡れ拡がり性(以下、単に「組成物の濡れ拡がり性」と称することがある。)向上が期待できる。

これらの多塩基酸無水物は、通常、前記共重合体が有するエポキシ基に、不飽和一塩基酸を付加させることにより生じる水酸基の10~100モル%に付加させるが、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%に付加させる。この範囲での付加割合の調整が、組成物の濡れ拡がり性の制御に有効であると考えられる。又、この付加割合が多すぎると、現像時の残膜率が低下する場合があります、少なすぎると溶解性が不十分となる可能性がある。尚、当該水酸基に多塩基酸無水物を付加させる方法としては、公知の方法を採用することができる。

【 0 1 3 0 】

更に、本発明の着色樹脂組成物を光重合性の組成物とする場合には、光に対する感度を向上させるために、前述の多塩基酸無水物を付加させた後、生成したカルボキシル基の一部にグリシジル(メタ)アクリレートや重合性不飽和基を有するグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。また、現像性を向上させるために、生成したカルボキシル基の一部に、重合性不飽和基を有さないグリシジルエーテル化合物を付加させてもよい。又、この両方を付加させてもよい。

【 0 1 3 1 】

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

【 0 1 3 2 】

尚、このような樹脂の構造に関しては、例えば特開平8-297366号公報や特開2001-89533号公報に記載されている。

上述した(C-1)樹脂を、本発明の着色樹脂組成物における(C-9)樹脂以外の(C)バインダ樹脂として使用する場合、そのGPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、3000~100000が好ましく、5000~50000が特に好ましい。分子量が3000未満であると、耐熱性や膜強度に劣る可能性があり、100000を超えると現像液に対する溶解性が不足する傾向がある。又、分子量分布の目安として、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)の比は、2.0~5.0が好ましい。

【 0 1 3 3 】

(C-1)樹脂の酸価は、通常10~200mg KOH/g、好ましくは15~150mg KOH/g、更に好ましくは25~100mg KOH/gである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりすることを防ぐことができる。

【 0 1 3 4 】

< (C - 2) 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂 (以降、(C - 2) 樹脂と称することがある。) >

(C - 2) 主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有していれば特に限定されず、通常、カルボキシル基を含有する重合性モノマーを重合して得られる。

【0135】

カルボキシル基含有重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアジピン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルアジピン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルアジピン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイルオキシブチルフタル酸等のビニル系モノマー；アクリル酸に - カプロラクトン、 - プロピオラクトン、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものであるモノマー；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにコハク酸、マレイン酸、フタル酸、或いはそれらの無水物等の酸或いは無水物を付加させたモノマー等が挙げられる。これらは複数種使用してもよい。

10

20

【0136】

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

又、(C - 2) 樹脂は、上記のカルボキシル基含有重合性モノマーに、カルボキシル基を有さない他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

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

30

40

【0137】

特に好ましいのは、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - フェニルマレイミドである。

【0138】

50

(C-2)樹脂は、更に水酸基を有していてもよい。水酸基含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらを上述の各種モノマーと共重合させることにより、カルボキシル基および水酸基を有する樹脂を得ることができる。

【0139】

(C-2)樹脂として具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸と、メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルマレイミド等の水酸基を含まない重合性モノマーと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマーとの共重合体；(メタ)アクリル酸と、メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体；(メタ)アクリル酸とスチレンとの共重合体；(メタ)アクリル酸とスチレンと - メチルスチレンとの共重合体；(メタ)アクリル酸とシクロヘキシルマレイミドとの共重合体等が挙げられる。顔料分散性に優れる点からは、特にベンジル(メタ)アクリレートを含む共重合体樹脂が好ましい。

【0140】

(C-2)樹脂の酸価は、通常30～500mg KOH/g、好ましくは40～350mg KOH/g、さらに好ましくは50～300mg KOH/gである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりすることを防ぐことができる。

なお上述した(C-2)樹脂を、本発明の着色樹脂組成物における(C-9)樹脂以外の(C)バインダ樹脂として使用する場合、そのGPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常2000～80000、好ましくは3000～50000、さらに好ましくは4000～30000である。重量平均分子量が小さすぎると、着色樹脂組成物の安定性に劣る傾向があり、大きすぎると、現像液に対する溶解性が悪化する傾向がある。

【0141】

<(C-3)(C-2)の樹脂のカルボキシル基部分に、エポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂(以降、(C-3)樹脂と称することがある。)>

前記(C-2)主鎖にカルボキシル基を含有する直鎖状アルカリ可溶性樹脂の、カルボキシル基部分にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させた樹脂も特に好ましい。

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

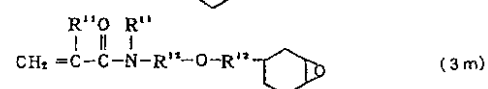
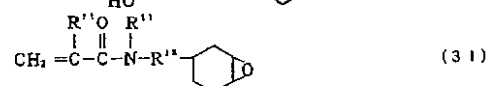
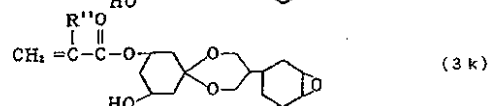
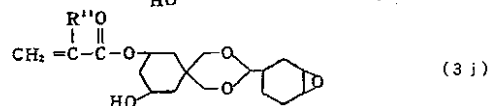
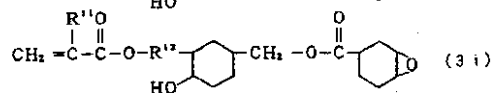
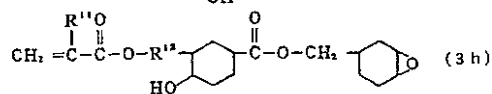
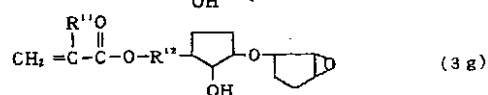
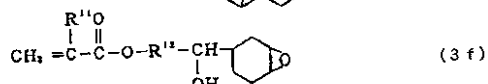
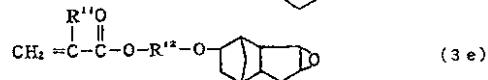
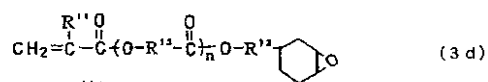
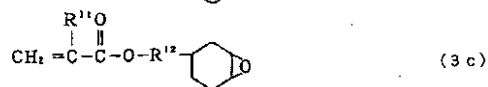
例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジル-エチルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、(イソ)クロトン酸グリシジルエーテル、N-(3,5-ジメチル-4-グリシジル)ベンジルアクリルアミド、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等の非環式エポキシ基含有不飽和化合物も挙げることができるが、耐熱性や、後述する(A)顔料の分散性の観点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

【0142】

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

【 0 1 4 3 】

【 化 1 6 】



10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

上記一般式(3a)～(3m)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を、 R^{12} はアルキレン基を、 R^{13} は2価の炭化水素基をそれぞれ示し、 n は1～10の整数である。

一般式(3a)～(3m)における、 R^{12} のアルキレン基は、炭素数1～10であるものが好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が例示できるが、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基である。又、 R^{13} の炭化水素基としては、炭素数が1～10であるものが好ましく、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

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

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

前記(C-2)樹脂のカルボキシル基部分に、前記エポキシ基含有不飽和化合物を付加させるには、公知の手法を用いることができる。例えば、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン；ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、

テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩；ピリジン、トリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、有機溶媒中、反応温度５０～１５０ で数時間～数十時間反応させることにより、樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物を導入することができる。

【０１４６】

エポキシ基含有不飽和化合物を導入したカルボキシル基含有樹脂の酸価は、通常１０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは２０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは３０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。酸価をこれらの範囲に制御することにより、現像液に対する溶解性が低下したり、膜荒れが生じたりすることを防ぐことができる。

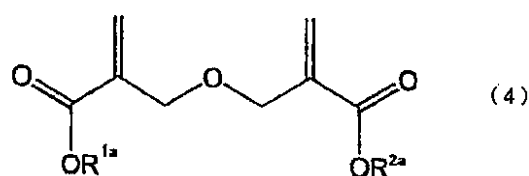
上述した（Ｃ－３）樹脂を、本発明の着色樹脂組成物における（Ｃ－９）樹脂以外の（Ｃ）バインダ樹脂として使用する場合、そのＧＰＣで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常２０００～１０００００、好ましくは４０００～５００００、更に好ましくは５０００～３００００である。重量平均分子量が小さすぎると、着色樹脂組成物の安定性に劣る傾向があり、大きすぎると、現像液に対する溶解性が悪化する傾向がある。

【０１４７】

<（Ｃ－４）（メタ）アクリル系樹脂（以降、（Ｃ－４）樹脂と称することがある。）>
（Ｃ－４）（メタ）アクリル系樹脂としては、下記一般式（４）で表される化合物を必須とするモノマー成分を重合してなる樹脂が挙げられる。

【０１４８】

【化１７】



【０１４９】

上記一般式（４）において、 R^{1a} および R^{2a} は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を示す。

一般式（４）で表されるエーテルダイマーにおいて、 R^{1a} および R^{2a} で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ステアリル、ラウリル、２-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、２-メチル-２-アダマンチル等の脂環式基；１-メトキシエチル、１-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい１級または２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。なお、 R^{1a} および R^{2a} は、同種の置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

【０１５０】

前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジエチル-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（*n*-プロピル）-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（イソプロピル）-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（*n*-ブチル）-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（イソブチル）-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（*t*-ブチル）-２，２-[オキシビス（メチレン）]ビス-２-プロペノエート、ジ（*t*-アミル）-２，２-[オキシビス（メ

チレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ステアリル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ラウリル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (2 - エチルヘキシル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (1 - メトキシエチル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (1 - エトキシエチル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジフェニル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (t - ブチルシクロヘキシル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ジシクロペンタジエニル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (トリシクロデカニル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (イソボルニル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジアダマンチル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジ (2 - メチル - 2 - アダマンチル) - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

これらの中でも特に、ジメチル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジエチル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2 - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエートが好ましい。

【 0 1 5 2 】

これらエーテルダイマーは、1 種のみ単独で使用してもよいし、2 種以上併用してもよい。

(C - 4) 樹脂を得る際の、モノマー成分中における前記エーテルダイマーの割合は、特に制限されないが、全モノマー成分中、通常 2 ~ 6 0 重量 %、好ましくは 5 ~ 5 5 重量 %、さらに好ましくは 5 ~ 5 0 重量 % である。エーテルダイマーの量が多すぎると、重合の際、低分子量のものを得ることが困難になったり、あるいはゲル化し易くなったりする場合があります、一方、少なすぎると、透明性や耐熱性等の塗膜性能が不充分となる場合がある。

【 0 1 5 3 】

(C - 4) 樹脂は、酸基を有することが好ましい。酸基を有することにより、得られる着色樹脂組成物が、酸基とエポキシ基が反応してエステル結合を形成する架橋反応 (以下、酸 - エポキシ硬化と略することがある。) により硬化が可能な着色樹脂組成物、あるいは未硬化部をアルカリ現像液で顕像可能な組成物、とすることができる。前記酸基としては、特に制限されないが、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基等が挙げられる。樹脂 1 分子中に含まれるこれらの酸基は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

【 0 1 5 4 】

(C - 4) 樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマー、及び / 又は「重合後に酸基を付与しうるモノマー」 (以下「酸基を導入するためのモノマー」と称することもある。) を、モノマー成分として使用すればよい。なお、「重合後に酸基を付与しうるモノマー」をモノマー成分として使用する場合には、重合後に、後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

【 0 1 5 5 】

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

10

20

30

40

50

ユア時の画素の黄変に依る透過率低下が比較的小さいこと等、の点からは、メタクリル酸が最も好ましい。

【0156】

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

これら酸基を導入するためのモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0157】

10

(C-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記酸基を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。酸基を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、良好な電気特性や現像性を得ることができる。

又、(C-4)樹脂は、ラジカル重合性二重結合を有するものであってもよい。

【0158】

(C-4)樹脂にラジカル重合性二重結合を導入するには、例えば「重合後にラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマー」(以下「ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマー」と称することもある。)を、モノマー成分として重合した後に、後述するようなラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行えばよい。

20

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

【0159】

(C-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。ラジカル重合性二重結合を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、良好な製版特性が得られ、欠けが少なく、所望のテーパ角を有する画素を得ることができる。

30

【0160】

また(C-4)樹脂は、エポキシ基を有することが好ましい。

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

前記エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、o-(またはm-、またはp-)ビニルベンジルグリシジリエーテル等が挙げられる。これらエポキシ基を導入するためのモノマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

40

【0161】

(C-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記エポキシ基を導入するためのモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、通常は全モノマー成分中5~70重量%、好ましくは10~60重量%であるのがよい。エポキシ基を導入するためのモノマーの量をこの範囲に調整することにより、露光感度や色特性の低下を招くことなく、耐熱性等を向上させることができる。

【0162】

(C-4)樹脂を得る際のモノマー成分は、上記必須のモノマー成分のほかに、必要に

50

応じて、他の共重合可能なモノマーを含んでいてもよい。

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

【0163】

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

【0164】

(C-4)樹脂を得る際のモノマー成分が、前記共重合可能な他のモノマーをも含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95重量%以下が好ましく、85重量%以下がより好ましい。含有割合が多すぎると、現像性が悪化する可能性がある。

次に、(C-4)樹脂の製造方法(重合方法)について説明する。

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

【0165】

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

【0166】

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

10

20

30

40

50

い。

【0167】

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

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

【0168】

尚、一般式(4)の化合物を必須の単量体成分として使用する場合、前記重合反応においては、エーテルダイマーの環化反応が同時に進行するものと考えられるが、このときのエーテルダイマーの環化率は必ずしも100モル%である必要はない。

(C-4)樹脂を得る際に、単量体成分として、前述した酸基を付与しうるモノマーを用いることにより酸基を導入する場合、重合後に酸基を付与するための処理を行う必要がある。該処理は、用いるモノマーの種類によって異なるが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような水酸基を有するモノマーを用いた場合には、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させればよい。グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有するモノマーを用いた場合には、N-メチルアミノ安息香酸、N-メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させるか、もしくは、まず(メタ)アクリル酸のような酸を付加させ、結果生じた水酸基に、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させればよい。2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマーを用いた場合には、例えば、2-ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させればよい。

【0169】

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

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

【0170】

(C-4)樹脂を、本発明の着色樹脂組成物における(C-9)樹脂以外の(C)バインダ樹脂として使用する場合、その重量平均分子量は、特に制限されないが、好ましくはGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が2000～200000、より

好ましくは4000～100000である。重量平均分子量が200000を超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる場合があり、一方2000未満であると、十分な耐熱性を発現しにくくなる傾向がある。

【0171】

(C-4)樹脂が酸基を有する場合、好ましい酸価は5～500mg KOH/g、より好ましくは10～400mg KOH/gである。酸価が5mg KOH/g未満の場合、アルカリ現像に適用することが難しくなる場合がある。また、500mg KOH/gを超える場合、高粘度となりすぎ塗膜を形成しにくくなる傾向がある。

尚、酸価が比較的高い場合、これを含む着色樹脂組成物の、粘度の経時変化(増粘)が生じにくくなるため好ましく、酸価が比較的低い場合、これを含む着色樹脂組成物の、コントラストの経時変化(低下)が生じにくくなるため、好ましい。

10

【0172】

尚、(C-4)樹脂、即ち一般式(4)で示される化合物を必須の単量体成分とする共重合体としては、例えば、特開2004-300203号公報及び特開2004-300204号公報に記載の化合物を挙げることが出来る。

【0173】

<(C-5)カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂(以降、(C-5)樹脂と称することがある。)>

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

20

【0174】

原料となるエポキシ樹脂として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、ジャパンエポキシレジン社製の「エピコート828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」、「エピコート1004」等)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「NER-1302」(エポキシ当量323, 軟化点76)、ビスフェノールF型樹脂(例えば、ジャパンエポキシレジン社製の「エピコート807」、「EP-4001」、「EP-4002」、「EP-4004」等)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「NER-7406」(エポキシ当量350, 軟化点66))、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニルグリシジルエーテル(例えば、ジャパンエポキシレジン社製の「YX-4000」)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「EPPN-201」、ジャパンエポキシレジン社製の「EP-152」、「EP-154」、ダウケミカル社製の「DEN-438」)、(o, m, p-)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「EOCN-102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」)、トリグリシジリソシアヌレート(例えば、日産化学社製の「TEPIC」)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「EPPN-501」、「EPN-502」、「EPPN-503」)、フルオレンエポキシ樹脂(例えば、新日鐵化学社製のカルドエポキシ樹脂「ESF-300」)、脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業社製の「セロキサイド2021P」、「セロキサイドEHPE」)、ジシクロペンタジエンとフェノールの反応によるフェノール樹脂をグリシジル化したジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「XD-1000」、大日本インキ社製の「EXA-7200」、日本化薬社製の「NC-3000」、「NC-7300」)、および下記構造式で示されるエポキシ樹脂(特開平4-355450号公報参照)、等を好適に用いることができる。

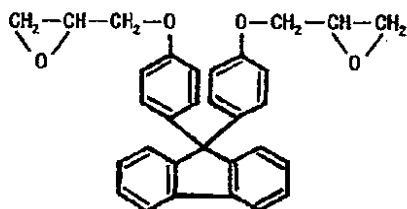
30

40

【0175】

50

【化 18】



【0176】

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

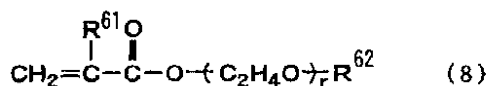
10

エポキシ樹脂の他の例としては共重合型エポキシ樹脂が挙げられる。共重合型エポキシ樹脂としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド等(以下「共重合型エポキシ樹脂の第1成分」と称す。)とこれら以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物(以下、「共重合型エポキシ樹脂の第2成分」と称す。)、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、-メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、下記一般式(8)で表される化合物から選ばれる1種又は2種以上、とを反応させて得られた共重合体が挙げられる。

20

【0177】

【化 19】



【0178】

上記一般式(8)において、 R^{61} は水素又はエチル基、 R^{62} は水素又は炭素数1~6のアルキル基を示し、 r は2~10の整数である。

一般式(8)で表される化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0179】

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

40

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

【0180】

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

エステル部分にカルボキシル基を有する、 - 不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、アクリル酸-2-マレイノイルオキシ

50

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

【0181】

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

10

【0182】

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

20

【0183】

、 - 不飽和カルボン酸又はそのエステルが付加したエポキシ樹脂に、更に付加させる多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、好ましくは、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましい化合物は、無水テトラヒドロフタル酸及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

30

【0184】

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

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

40

【0185】

その他、カルボキシル基を有する (C - 5) エポキシアクリレート樹脂としては、例えば特開平 6 - 49174 号公報記載のナフタレン含有樹脂；特開 2003 - 89716、特開 2003 - 165830、特開 2005 - 325331、特開 2001 - 354735 号公報記載のフルオレン含有樹脂；特開 2005 - 126674、特開 2005 - 55814、特開 2004 - 295084 号公報等に記載の樹脂を挙げることができる。

【0186】

また、市販のカルボキシル基を有する (C - 5) エポキシアクリレート樹脂を用いるこ

50

ともでき、市販品としては例えばダイセル社製の「ACA-200M」等を挙げることが出来る。

また(C-5)樹脂としては、例えば特開2005-154708号公報等に記載のアクリル系の樹脂も用いることができる。

【0187】

<(C)バインダ樹脂の含有量等について>

本発明の着色樹脂組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、上述の(C)バインダ樹脂以外のバインダ樹脂を含有してもよい。

又、本発明の着色樹脂組成物に用いる(C)バインダ樹脂としては、(C-1)樹脂～(C-5)樹脂のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

更に、(C)バインダ樹脂の含有割合は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上であり、又、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下である。(C)バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、膜が脆くなり、基板への密着性が低下する場合がある。逆に、多すぎた場合、露光部への現像液の浸透性が高くなり、画素の表面平滑性や感度が悪化することがある。

【0188】

<(D)溶媒>

本発明の着色樹脂組成物において、(D)溶媒は、(A)顔料、(B)分散剤、(C)バインダ樹脂のほか、場合により配合した上記以外の成分などを溶解又は分散させ、粘度を調節する機能を有する。

【0189】

溶媒としては、各成分を溶解又は分散させることができるものであればよい。

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

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

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

エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサノールジアセテートなどのグリコールジア

10

20

30

40

50

セテート類；

シクロヘキサノールアセテートなどのアルキルアセテート類；

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

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

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

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

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；

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

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

ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類等が挙げられる。

【 0 1 9 0 】

上記に該当する市販の溶媒としては、ミネラルスピリット、バルソル # 2、アブコ # 1 8 ソルベント、アブコシンナー、ソーカルソルベント No. 1 及び No. 2、ソルベッソ # 1 5 0、シェル TS 2 8 ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）などが挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【 0 1 9 1 】

< フォトリソグラフィ法にてカラーフィルタの画素を形成する場合 >

フォトリソグラフィ法にてカラーフィルタの画素を形成する場合、溶媒としては沸点が 1 0 0 ~ 2 0 0 （圧力 1 0 1 3 . 2 5 [h P a] 条件下。以下、沸点に関しては全て同様。）の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは 1 2 0 ~ 1 7 0 の沸点をもつものである。沸点が低過ぎると突沸により塗膜表面に気泡の跡が残り、欠陥となってしまうことがある。また沸点が高すぎると所定の時間に塗膜の乾燥が終了せず、画素中に色ムラ等の問題が発生する事がある。

【 0 1 9 2 】

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

また、グリコールアルキルエーテルアセテート類は、単独で使用してもよいが、他の溶媒を併用してもよい。併用する溶媒として、特に好ましいのはグリコールモノアルキルエ

10

20

30

40

50

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

【0193】

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

【0194】

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

【0195】

<インクジェット法にてカラーフィルタの画素を形成する場合>

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

【0196】

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

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

【0197】

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

【0198】

さらに、顔料分散液や着色樹脂組成物の粘度調整や固形分の溶解度調整のためには、沸点が180より低い溶媒を一部含有することも効果的である。このような溶媒としては、低粘度で溶解性が高く、低表面張力であるような溶媒が好ましく、エーテル類、エステル類やケトン類などが好ましい。中でも特に、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコー

ルジメチルエーテル、シクロヘキサノールアセレートなどが好ましい。

【0199】

一方、溶媒がアルコール類を含有すると、インクジェット法における吐出安定性が劣化する場合がある。よって、アルコール類は溶媒全体の中で20重量%以下とすることが好ましく、10重量%以下がより好ましく、5重量%以下が特に好ましい。

本発明の着色樹脂組成物全体に占める溶媒の含有量は、特に制限はないが、その上限は通常99重量%以下とする。溶媒が99重量%を超える場合は、(A)顔料、(B)分散剤などが少なくなり過ぎて塗布膜を形成するには、不適当である。一方、溶媒含有量の下限は、塗布に適した粘性などを考慮して、通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上である。

【0200】

<(E)重合性モノマー>

本発明の着色樹脂組成物は、必要に応じて(E)重合性モノマーを更に含有することが好ましい。(E)重合性モノマーは、重合可能な低分子化合物であれば、特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する付加重合可能な化合物(以下、「エチレン性化合物」と称することがある。)が好ましい。エチレン性化合物とは、本発明の着色樹脂組成物が活性光線の照射を受けた場合、前述の光重合開始剤系の作用により付加重合して硬化するような、或いは加熱された際に、前述の熱重合開始剤の作用により付加重合して硬化するような、エチレン性二重結合を有する化合物である。尚、本発明における(E)重合性モノマーは、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義のモノマー以外に二量体、三量体、オリゴマーも含有する概念を意味する。

【0201】

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

【0202】

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

【0203】

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

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

【0204】

ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ(1,1,1-トリアクリロイルオキシメチル)プロパン、3-ヒドロキシ(1,1,1-トリメタクリロイルオキシメチル)プロパン等の(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

10

【0205】

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

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

20

【0206】

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

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg KOH/gであり、特に好ましくは5~30mg KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣る傾向がある。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

30

【0207】

本発明の着色樹脂組成物において、より好ましい酸基を有する多官能モノマーは、東亜合成(株)製T O 1 3 8 2として市販されているジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物である。この多官能モノマーの他の多官能モノマーを組み合わせて使用することもできる。

【0208】

これらの(E)重合性モノマーの含有量は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常0重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは70重量%以下、更に好ましくは50重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。又、(A)顔料に対する比率は、通常0重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上であり、通常200重量%以下、好ましくは100重量%以下、更に好ましくは80重量%以下である。(E)重合性モノマーが多すぎると、組成物にした際にアルカリ現像液に対する溶解性が著しく低下することが考えられる。逆に少なすぎると、架橋密度が減少し、硬化性が低下する可能性がある。

40

【0209】

<(F)光重合開始剤系及び/又は熱重合開始剤>

本発明の着色樹脂組成物は、塗膜を硬化させる目的で、(F)光重合開始剤系及び/又

50

は熱重合開始剤を更に含むことが好ましい。ただし、硬化の方法はこれらの開始剤によるもの以外でもよい。

【0210】

特に、本発明の着色樹脂組成物が、(C)バインダ樹脂成分としてエチレン性二重結合を有する樹脂を含む場合や、(E)重合性モノマー成分としてエチレン性化合物を含む場合には、光を直接吸収し、又は光増感されて分解反応あるいは水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する光重合開始剤系、及び/又は熱によって重合活性ラジカルを発生する熱重合開始剤を含有することが好ましい。なお、本発明において光重合開始剤系としての(F)成分とは、光重合開始剤(以降、(F-1)成分と称することがある。)に重合加速剤(以降、(F-2)成分と称することがある。)、増感色素(以降、(F-3)成分と称することがある。)などの付加剤が併用されている混合物を意味する。

10

【0211】

<光重合開始剤系>

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい(F)光重合開始剤系は、通常、(F-1)光重合開始剤と、必要に応じて添加される(F-3)増感色素、(F-2)重合加速剤等の付加剤との混合物として用いられ、光を直接吸収し、或いは光増感されて分解反応または水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。

20

【0212】

(F)光重合開始剤系を構成する(F-1)光重合開始剤としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報等に記載のチタノセン誘導体類；特開平10-300922号、特開平11-174224号、特開2000-56118号各公報等に記載されるヘキサアリアルビイミダゾール誘導体類；特開平10-39503号公報等に記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体類、ハロメチル-s-トリアジン誘導体類、N-フェニルグリシン等のN-アリアル- -アミノ酸類、N-アリアル- -アミノ酸塩類、N-アリアル- -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 -アミノアルキルフェノン誘導体類；特開2000-80068号公報等に記載のオキシムエステル系誘導体類等が挙げられる。

30

【0213】

具体的には、例えば、チタノセン誘導体類としては、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2,6-ジフルオロフェニ-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2,4-ジフルオロフェニ-1-イル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2,6-ジフルオロフェニ-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウム〔2,6-ジ-フルオロ-3-(ピロ-1-イル)-フェニ-1-イル〕等が挙げられる。

40

【0214】

ビイミダゾール誘導体類としては、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体等が挙げられる。

【0215】

ハロメチル化オキサジアゾール誘導体類としては、2-トリクロロメチル-5-(2'

50

- ベンゾフリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - [- (2' - ベンゾフリル) ビニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - [- (2' - (6'' - ベンゾフリル) ビニル)] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - フリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

【0216】

ハロメチル - s - トリアジン誘導体類としては、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシカルボニルナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

10

【0217】

又、- アミノアルキルフェノン誘導体類としては、2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン、4 - ジメチルアミノエチルベンゾエ - ト、4 - ジメチルアミノイソアミルベンゾエ - ト、4 - ジエチルアミノアセトフェノン、4 - ジメチルアミノプロピオフェノン、2 - エチルヘキシル - 1, 4 - ジメチルアミノベンゾエート、2, 5 - ビス(4 - ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - ジエチルアミノベンゾイル) クマリン、4 - (ジエチルアミノ) カルコン等が挙げられる。

20

【0218】

又、オキシムエステル系誘導体類としては、1, 2 - オクタジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル]、2 - (o - ベンゾイルオキシム)、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]、1 - (o - アセチルオキシム) 等が挙げられる。

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

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

30

2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、- ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4' - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトン等のアセトフェノン誘導体類；

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

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

40

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

9, 10 - ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体類；

ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体類等も挙げられる。

【0219】

これら(E - 1) 光重合開始剤の中では、- アミノアルキルフェノン誘導体類、オキシムエステル系誘導体類、およびチオキサントン誘導体類がより好ましい。

又、本発明の着色樹脂組成物は、特に(F) 光重合開始剤系を含む場合、必要に応じて更に(F - 2) 重合加速剤を配合することができる。(F - 2) 重合加速剤としては、例

50

例えば、N，N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のN，N - ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル類；2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物；脂肪族多官能メルカプト化合物等のメルカプト化合物類等が挙げられる。

【0220】

これらの(F - 1)光重合開始剤および(F - 2)重合加速剤は、それぞれ1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、更に(F)光重合開始剤系に、感応感度を高める目的で、(F - 3)増感色素が用いられることがある。(F - 3)増感色素は、画像露光光源の波長に応じて、適切なものが用いられるが、例えば特開平4 - 221958号、特開平4 - 219756号各公報等に記載のキサンテン系色素；特開平3 - 239703号、特開平5 - 289335号各公報等に記載の複素環を有するクマリン系色素；特開平3 - 239703号、特開平5 - 289335号各公報等に記載の3 - ケトクマリン系色素；特開平6 - 19240号公報等に記載のピロメテン系色素；特開昭47 - 2528号、特開昭54 - 155292号、特公昭45 - 37377号、特開昭48 - 84183号、特開昭52 - 112681号、特開昭58 - 15503号、特開昭60 - 88005号、特開昭59 - 56403号、特開平2 - 69号、特開昭57 - 168088号、特開平5 - 107761号、特開平5 - 210240号、特開平4 - 288818号各公報等に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げるができる。

【0221】

これらの(F - 3)増感色素のうち好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、更に好ましいものは、アミノ基およびフェニル基を同一分子内に有する化合物である。(F - 3)増感色素として特に好ましいのは、例えば、4，4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4，4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、2 - アミノベンゾフェノン、4 - アミノベンゾフェノン、4，4' - ジアミノベンゾフェノン、3，3' - ジアミノベンゾフェノン、3，4 - ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2 - (p - ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル)ベンゾ〔4，5〕ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル)ベンゾ〔6，7〕ベンゾオキサゾール、2，5 - ビス(p - ジエチルアミノフェニル) - 1，3，4 - オキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2，5 - ビス(p - ジエチルアミノフェニル) - 1，3，4 - チアジアゾール、(p - ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p - ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p - ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p - ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p - ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p - ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等のp - ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等である。このうち最も好ましいものは、4，4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4，4' - ジエチルアミノベンゾフェノン等の4，4' - ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

【0222】

(F - 3)増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の着色樹脂組成物において、これらの(F)光重合開始剤系((F - 1)光重合開始剤、(F - 2)重合加速剤および(F - 3)増感色素)の含有割合は、全固形分中、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、また、通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。この含有割合が著しく低いと露光光線に対する感度が低下する原因となることがあり、反対に著しく高いと未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起したり、又、開始剤そのものの影響で、即ち、開始剤自身の吸光特性により、画素の透過率が下がるところで輝度が低下したりすることがある。

【0223】

<熱重合開始剤>

本発明の着色樹脂組成物に含有されていてもよい熱重合開始剤の具体例としては、アゾ系化合物、有機過酸化物および過酸化水素等を挙げることができる。これらのうち、アゾ系化合物が好適に用いられる。

【0224】

アゾ系化合物としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキセン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、1 - [(1 - シアノ - 1 - メチルエチル)アゾ]ホルムアミド(2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2' - アゾビス[N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス[N - (2 - プロペニル) - 2 - エチルプロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス[N - ブチル - 2 - メチルプロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス(N - シクロヘキシル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(ジメチル - 2 - メチルプロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(ジメチル - 2 - メチルプロピオネート)、2, 2' - アゾビス(2, 4, 4 - トリメチルペンテン)等を挙げることができ、これらのうちでも、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)等が好ましい。

【0225】

有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ - t - ブチル、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられる。具体的には、ジイソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ - n - プロピルパーオキシジカルボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ - sec - ブチルパーオキシジカルボネート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ(2 - エトキシエチル)パーオキシジカルボネート、ジ(2 - エチルヘキシル)パーオキシジカルボネート、t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジカルボネート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ヘキシルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシピバレート、ジ(3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジ - n - オクタノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(2 - エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ(4 - メチルベンゾイル)パーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1 - ジ(t - ブチルパーオキシ) - 2 - メチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ(t - ヘキシルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ(t - ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1 - ジ(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ジ(4, 4 - ジ(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t - ブチルパーオキシマレイン酸、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(3 - メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカルボネート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - ブチルパーオキシアセテート、2, 2 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、n - ブチル - 4, 4 - ジ(t - ブチルパーオキシ)バレレート、ジ(2 - t - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ - t - ヘキシルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ - t - ブチルパーオキシド、p - メンタンハイドロパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ヘキシン - 3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメ

10

20

30

40

50

チルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキシド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキシドとベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキシドとジベンゾイルパーオキシドの混合物等を挙げることができる。

【0226】

尚、上述した(F-1)光重合開始剤の中には、例えば アミノアルキルフェノン誘導体のように熱重合開始剤としても働くものがある。そのため、熱重合開始剤として、(F-1)光重合開始剤の例として挙げた中から選択した化合物を使用してもよい。

これらの熱重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。着色樹脂組成物中の熱重合開始剤の割合が少な過ぎると膜の硬化が不十分であり、カラーフィルタとしての耐久性が不足する場合がある。多過ぎると熱収縮の度合いが大きくなり、熱硬化後にヒビ割れ、クラックの発生が起こるおそれがある。また、保存安定性が低下する傾向が見られる。従って、熱重合開始剤の含有割合は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中0~30重量%、特に0~20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0227】

<分散助剤>

本発明の着色樹脂組成物には、顔料の分散性の向上、分散安定性の向上のために分散助剤として顔料誘導体等を含っても良い。顔料誘導体としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、アントラキノン系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系顔料等の誘導体が挙げられる。顔料誘導体の置換基としてはスルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシル基、アミド基等が顔料骨格に直接またはアルキル基、アリール基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好ましくはスルホンアミド基及びその4級塩、スルホン酸基が挙げられ、より好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していても良いし、置換数の異なる化合物の混合物でも良い。顔料誘導体の具体例としてはアゾ顔料のスルホン酸誘導体、フタロシアニン顔料のスルホン酸誘導体、キノフタロン顔料のスルホン酸誘導体、イソインドリン顔料のスルホン酸誘導体、アントラキノン顔料のスルホン酸誘導体、キナクリドン顔料のスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロール顔料のスルホン酸誘導体、ジオキサジン顔料のスルホン酸誘導体等が挙げられる。

【0228】

顔料誘導体の添加量は、(A)顔料に対して通常0.1重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。添加量が少ないとその効果が発揮され難い傾向があり、逆に添加量が多過ぎると分散性、分散安定性がかえって悪くなることもある(着色力の低下や、現像性等他の性能の低下を引き起こす事がある)ためである。

【0229】

<分散樹脂>

本発明に係る着色樹脂組成物は、後述するように、予め顔料分散液を調製しておき、これに他の成分を含有させて調製することができる。顔料分散液は、少なくとも(A)顔料、(B)分散剤、(C)溶媒を用い、これらを分散処理することにより調製する。この分散処理工程において、前述の(C)バインダ樹脂から選ばれた樹脂の一部または全部を、顔料分散液に含有させてもよい。このように、分散処理工程に使用する(C)バインダ樹脂を、特に分散樹脂と称することがある。

【0230】

より具体的には、後述する顔料分散液の調製における分散処理工程において、前述の(B)分散剤とともに、(C)バインダ樹脂を含有させることにより、該(C)バインダ樹脂が、(B)分散剤との相乗効果で(A)顔料の分散安定性に寄与する。結果として(B)分散剤の添加量を減らせる可能性があるため好ましい。又、現像性が向上し、基板の非

画素部に未溶解物が残存せず、画素の基板への密着性が向上する、といった効果も奏するため好ましい。

【0231】

本発明における(C)バインダ樹脂のうち、その必須成分である(C-9)樹脂は、この顔料の分散時に添加することにより、リタデーション増大効果がより顕著となるため好ましい。

分散樹脂は、顔料分散液中の顔料全量に対して5～200重量%程度使用することが好ましく、10～100重量%程度使用することがより好ましい。

【0232】

分散樹脂の酸価は0mg KOH/g以上が好ましく、1mg KOH/g以上がより好ましく、5mg KOH/g以上が最も好ましく、また300mg KOH/g以下が好ましく、200mg KOH/g以下がより好ましく、150mg KOH/g以下が最も好ましい。酸価が高すぎると、高粘度となり合成や取り扱いが困難になる傾向があり、また低すぎるとアルカリ現像に適用することが難しくなる場合がある。

【0233】

又、分散樹脂のGPCにて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上が最も好ましく、また20000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が最も好ましい。分子量が大きすぎると、アルカリ現像に適用することが困難になる傾向があり、又、分子量が小さすぎると、分散安定性が低下する場合がある。

【0234】

<その他の成分>

本発明の着色樹脂組成物は、必要に応じ上記以外の成分を含有していてもよい。このような成分としては、界面活性剤、熱重合防止剤、可塑剤、保存安定剤、表面保護剤、密着向上剤、現像改良剤、染料等が挙げられる。

【0235】

<界面活性剤>

本発明の着色樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性界面活性剤等、各種のものをを用いることができるが、電圧保持率や有機溶媒に対する相溶性等の諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0236】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、花王社製の「エマル10」等のアルキル硫酸エステル塩系界面活性剤、花王社製の「ペレックスNB-L」等のアルキルナフタレンスルホン酸塩系界面活性剤、花王社製の「ホモゲノールL-18」、「ホモゲノールL-100」等の特殊高分子系界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、特殊高分子系界面活性剤が好ましく、特殊ポリカルボン酸型高分子系界面活性剤が更に好ましい。

【0237】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、花王社製の「アセタミン24」等のアルキルアミン塩系界面活性剤、花王社製の「コータミン24P」、「コータミン86W」等の第4級アンモニウム塩系界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、第4級アンモニウム塩系界面活性剤が好ましく、ステアリルトリメチルアンモニウム塩系界面活性剤が更に好ましい。

【0238】

非イオン系性面活性剤としては、例えば、トーレシリコン社製の「SH8400」；シリコン社製の「KP341」等のシリコン系界面活性剤；住友3M社製の「FC430」；大日本インキ化学工業社製の「F470」；ネオス社製の「DFX-18」等の弗素系界面活性剤；花王社製の「エマルゲン104P」、「エマルゲンA60」等のポリオキシエチレン系界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、シリコン系界面活性剤が好ましく、ポリジメチルシロキサンにポリエーテル基又はアラルキル基の側鎖が付加され

た構造を有する、いわゆるポリエーテル変性又はアラルキル変性シリコーン系界面活性剤が更に好ましい。

【0239】

界面活性剤は2種類以上を併用してもよく、例えばシリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤／特殊高分子系界面活性剤、弗素系界面活性剤／特殊高分子系界面活性剤の組み合わせ等が挙げられる。中でも、シリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤の組み合わせが好ましい。

このシリコーン系界面活性剤／弗素系界面活性剤の組み合わせとしては、例えばポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤／オリゴマー型弗素系界面活性剤の組み合わせ等が挙げられる。具体的には、例えば、ジーイー東芝シリコーン社製「TSF4460」／ネオ
10
ス社製「DFX-18」、ビックケミー社製「BYK-300」／セイミケミカル社製「S-393」、信越シリコーン社製「KP340」／大日本インキ化学工業社製「F-478」、トーレシリコーン社製「SH7PA」／ダイキン社製「DS-401」、日本ユニカー社製「L-77」／住友3M社製「FC4430」等の組み合わせが挙げられる。

【0240】

これら界面活性剤の含有割合は、全固形分中、通常0.001重量%以上、好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.01重量%以上である。又、通常10重量%
20
以下、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の範囲で用いられる。界面活性剤の含有量をこの範囲に制御することによって、実際のラインにおいてオーバーコート
を塗布した際に、オーバーコートが弾かれてしまう可能性がなくなり、又、キュア後に塗布膜がひび割れたりして、膜しわになることも少なくなる。

【0241】

<熱重合防止剤>

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2,6-t-ブチル-p-クレゾール、-ナフトール等が用いられる。熱重合防止剤の配合量は、組成物の全固形分に対し0重量%以上、3重量%以下の範囲であることが好ましい。

【0242】

<可塑剤>

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が用いられる。これら可塑剤の配合量は、組成物の全固形分に対し、通常10重量%以下の範囲であることが好ましい。
30

【0243】

<着色樹脂組成物の調製方法>

本発明の着色樹脂組成物は、該組成物を構成する材料を一度に、または順次混合して調製してもよいが、以下に述べるように、予め顔料分散液を調製し、これに他の成分を混合することが好ましい。

以下、本発明の着色樹脂組成物を調製する方法の一例を説明するが、調製方法に特に制限はなく、以下に述べる方法に限定されるわけではない。
40

なお本発明の着色樹脂組成物は、前述したように、カラーフィルタの画素形成用の材料として用いることが好ましい。本発明のカラーフィルタ用着色樹脂組成物は、適用したいカラーフィルタの製造プロセスに応じて、光硬化性（光重合性）であっても熱重合性であってもよい。

【0244】

本発明の着色樹脂組成物は、先ず、少なくとも（A）顔料、（B）分散剤、及び任意に分散助剤、分散樹脂（好ましくは（C）バインダ樹脂の一部または全部）、（D）溶媒等
50
を含有してなる顔料分散液を調製し、これと（C）バインダ樹脂（残部）、及び任意に用いられる（E）重合性モノマー、（F）光重合開始剤系及び／又は熱重合開始剤等、他の

成分を混合して調製することが好ましい。

【0245】

先ず、(A)顔料、(B)分散剤、及び任意に分散樹脂等を各所定量秤量し、分散処理工程において、(A)顔料を分散させてインキ状液体(顔料分散液)とする。この分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグライnder、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を使用することができる。この分散処理を行なうことによって顔料が微粒子化されるため、着色樹脂組成物の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタ基板等の透過率が向上する。(A)顔料を分散処理する際には、上述の通り、分散助剤などを適宜併用するのが好ましい。

【0246】

サンドグライnderを用いて分散処理を行なう場合は、0.1～数mm径のガラスビーズ、又はジルコニアビーズを用いるのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常0℃以上、好ましくは室温以上、又、通常100℃以下、好ましくは80℃以下の範囲に設定する。尚、分散時間は、インキ状液体の組成、及びサンドグライnderの装置の大きさ等により適正時間が異なるため、適宜調整する必要がある。

【0247】

上記分散処理によって得られたインキ状液体に、(C)バインダ樹脂、及び任意に用いられる(E)重合性モノマー、(E)光重合開始剤類、及び/又は熱重合開始剤類、界面活性剤など、他の成分を混合し、均一な分散溶液とすることにより着色樹脂組成物を得る。尚、分散処理工程及び混合処理の各工程において、微細なゴミが混入することがあるため、得られたインキ状液体をフィルタ等によって濾過処理することが好ましい。

【0248】

<着色樹脂組成物の応用>

本発明の着色樹脂組成物は、通常、すべての構成成分が溶媒中に溶解或いは分散された状態である。これが基板上へ供給され、カラーフィルタや、表示装置の構成部材が形成される。

以下、本発明の着色樹脂組成物の応用例として、カラーフィルタの画素としての応用、及びそれらを用いた液晶表示装置(パネル)並びに有機ELディスプレイについて説明する。

【0249】

<カラーフィルタ基板の製造>

次に、本発明のカラーフィルタ(以下、「カラーフィルタ基板」と称することがある。)について説明する。

本発明のカラーフィルタは、基板上に上述の着色樹脂組成物を用いて形成された画素を有することを特徴とする。

【0250】

<透明基板(支持体)>

カラーフィルタの透明基板としては、透明で適度の強度があれば、その材質は特に限定されるものではない。材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート、又は各種ガラス等が挙げられる。これらの中で、耐熱性の観点からガラスまたは耐熱性樹脂が好ましい。

【0251】

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

10

20

30

40

50

以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

【0252】

<ブラックマトリックス>

上述の透明基板上にブラックマトリックスを設け、更に通常は赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより、本発明に係るカラーフィルタを製造することができる。本発明の着色樹脂組成物は、通常赤色、緑色および青色である画素の形成用塗布液として使用される。

【0253】

ブラックマトリックスは、遮光金属薄膜又はブラックマトリックス形成用塗布液（本発明の着色樹脂組成物であってもよい）を利用して、透明基板上に形成される。遮光金属材料としては、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物、ニッケルとタンゲステン合金等が用いられ、これらを複数層状に積層させたものであってもよい。

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

【0254】

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

【0255】

ブラックマトリックス形成用塗布液を利用する場合は、黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用して、ブラックマトリックスを形成する。例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等の黒色顔料単独又は複数、もしくは、無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択される赤色、緑色、青色等の混合による黒色顔料を含有する着色樹脂組成物を使用し、以下の赤色、緑色、青色の画素画像を形成する方法と同様にして、ブラックマトリックスを形成することができる。

【0256】

なお、インクジェット方式にてカラーフィルタ（の画素）を作製する場合、まず基板上に隔壁パターン（ブラックマトリックス）を設け、そのパターン内（以下「画素バンク内」と称することがある。）に画素形成用のインク（着色樹脂組成物）をダイレクトに付与し、カラーフィルタを作製する。インクの微小液滴を所望の位置に描画できるため、カラーフィルタの高生産性、低コスト化が達成できる。

【0257】

インクジェット方式によるカラーフィルタのブラックマトリックスは、従来必要とされている遮光機能のみならず、画素バンク内に打ち込まれたRGBインクが混色しないための隔壁としての機能も果たしているため、従来のフォトリソグラフィ法によるカラーフィルタの場合に比べ、膜厚が厚い（通常は膜厚 $1.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.8\sim 2.5\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $2.0\sim 2.3\mu\text{m}$ 程度の厚さである。）という特徴がある。また、RGBインクの混色を防ぐために、ブラックマトリックスの上面に撥液処理を施す場合が多い。

【0258】

従って、従来用いられてきた金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物や、ニッケルとタンゲステン合金等の遮光金属材料からなるブラックマトリックスより、黒色色材を含む感光性材料を用いて形成された、樹脂ブラックマトリックスの方が好ましい

。

インクジェット方式にて本発明のカラーフィルタを作製する場合、樹脂ブラックマトリックスは上述のようにブラックマトリックス用感光性着色樹脂組成物を用いて、一般的なフォトリソグラフィ法にて形成すればよい。続いて、透明基板表面の親水化とブラックマトリックスパターンの撥液化を、各々化学的処理あるいは物理的処理により施す。

【0259】

<画素の形成>

画素の形成方法は、使用する着色樹脂組成物の種類により異なる。まずは、着色樹脂組成物として光重合性組成物を用い、フォトリソグラフィ法にて画素を形成する場合を例に説明する。

ブラックマトリックスを設けた透明基板上に、赤色、緑色、青色のうち一色の着色樹脂組成物を塗布し、乾燥した後、塗布膜の上にフォトマスクを重ね、このフォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化又は光硬化により画素画像を形成させ、着色層を作成する。この操作を、赤色、緑色、青色の三色の着色樹脂組成物について各々行なうことによって、カラーフィルタ画像を形成することができる。

【0260】

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

【0261】

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

【0262】

次に、インクジェット方式にて画素を形成する場合について説明する。

樹脂ブラックマトリックスを設けた基板上の画素バンク内に、本発明の着色樹脂組成物を用いてインクジェット装置により描画し、乾燥および光硬化および/または熱硬化にて該組成物を完全に硬化させ、画素を形成することによりカラーフィルタを得る。なお、画素形成用の着色樹脂組成物としては、R(赤)、G(緑)、B(青)の3色が使用される場合が多いが、これらに限定されない。

【0263】

<塗布膜の乾燥>

基板に着色樹脂組成物を塗布してなる塗布膜の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱させて乾燥させる。

【0264】

予備乾燥の条件は、前記溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて適宜選択することができる。乾燥温度及び乾燥時間は、溶媒成分の種類、使用する乾燥機の性能等に応じて選択されるが、具体的には、乾燥温度は通常40 以上、好ましくは50 以上、また、通常80 以下、好ましくは70 以下の範囲であり、乾燥時間は通常15秒以上、好ましくは30秒以上、また、通常5分間以下、好ましくは3分間以下の範囲である。

【0265】

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

10

20

30

40

50

常 10 秒以上、中でも 15 秒以上、また、通常 10 分以下、中でも 5 分の範囲とするのが好ましい。乾燥温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高過ぎるとポリマーが分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。なお、この塗布膜の乾燥工程としては、温度を高めず減圧チャンパー内で乾燥を行なう減圧乾燥法を用いてもよい。好ましい乾燥条件は、0.1 ~ 1 Torr、乾燥時間は 10 秒 ~ 60 分の範囲である。

又、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は、この乾燥工程に続き、露光工程を行う。

【0266】

< 露光工程 >

画像露光は、着色樹脂組成物の塗布膜上に、ネガのマトリクスパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線又は可視光線の光源を照射して行なう。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール層等の酸素遮断層を形成した後に露光を行なってもよい。

【0267】

上記の画像露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンゲステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルタを利用することもできる。

本発明のカラーフィルタをフォトリソグラフィー法にて作製した場合は、さらに現像工程に移る。

【0268】

< 現像工程 >

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

【0269】

アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物や、モノ - ジ - 又はトリエタノールアミン、モノ - ジ - 又はトリメチルアミン、モノ - ジ - 又はトリエチルアミン、モノ - 又はジイソプロピルアミン、n - ブチルアミン、モノ - ジ - 又はトリイソプロパノールアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、コリン等の有機アルカリ性化合物が挙げられる。

【0270】

これらのアルカリ性化合物は、2 種以上の混合物であってもよい。

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

【0271】

有機溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトン

10

20

30

40

50

アルコール等が挙げられる。有機溶媒は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

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

【0272】

< 熱硬化（焼成）処理 >

現像の後のカラーフィルタには、熱硬化処理を施すことが好ましい。この際の熱硬化処理条件は、温度は通常 100 以上、好ましくは 150 以上、また、通常 280 以下、好ましくは 250 以下の範囲で選ばれ、時間は 5 分以上、60 分間以下の範囲で選ばれる。これら一連の工程を経て、一色のパターンニング画像形成は終了する。この工程を順次繰り返し、ブラック、赤色、緑色、青色をパターンニングし、カラーフィルタを形成する。なお、4 色のパターンニングの順番は、上記した順番に限定されるものではない。

10

【0273】

又、インクジェット方式にてカラーフィルタを作製する場合において、本発明の着色樹脂組成物が光重合性である場合は前記露光工程後、熱硬化性である場合はインクジェット方式による塗布工程後に、熱硬化処理を行う。好ましい熱硬化処理の条件は、上述と同様である。

なお本発明のカラーフィルタは、上記した製造方法の他に、本発明の着色樹脂組成物を着色インキとして用い、インクジェットプリンターにより画素画像を形成する方法等によっても作製することができる。

20

カラーフィルタの作製方法は、本発明の着色樹脂組成物の組成に応じ、これに適した方法が採用される。

【0274】

< 透明電極の形成 >

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

30

【0275】

< 液晶表示装置（パネル） >

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

40

【0276】

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

【0277】

対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常 2 μm 以上、8 μm 以下の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。シール材は、UV 照射及び／又は

50

加熱することによって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

周辺をシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶を液晶セル内に注入する。液晶セル内の減圧度は、通常 1×10^{-2} Pa 以上、好ましくは 1×10^{-3} 以上、また、通常 1×10^{-7} Pa 以下、好ましくは 1×10^{-6} Pa 以下の範囲である。また、減圧時に液晶セルを加温するのが好ましく、加温温度は通常 30 以上、好ましくは 50 以上、また、通常 100 以下、好ましくは 90 以下の範囲である。

【0278】

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

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

【0279】

<有機ELディスプレイ>

本発明のカラーフィルタを用いて有機ELディスプレイを作成する場合、例えば図1に示すように、まず透明支持基板10上に、着色樹脂組成物により形成されたパターン（画素20、または隣接する画素20の間に設けられた樹脂ブラックマトリックス（図示せず））が形成されてなるカラーフィルタを作製し、該カラーフィルタ上に有機保護層30および無機酸化膜40を介して有機発光体500を積層することによって、有機EL素子を作製することができる。なお、画素20の内、少なくとも一つは本発明の着色樹脂組成物を用いて作製されたものである。

【0280】

有機発光体500の積層方法としては、カラーフィルタ上面へ透明陽極50、正孔注入層51、正孔輸送層52、発光層53、電子注入層54、および陰極55を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体500を無機酸化膜40上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機EL素子100を用い、例えば「有機ELディスプレイ」（オーム社、2004年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載された方法等にて、有機ELディスプレイを作製することができる。尚、本発明のカラーフィルタは、パッシブ駆動方式の有機ELディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機ELディスプレイにも適用可能である。

【実施例】

【0281】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。尚、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

[1] (C) バインダ樹脂A～Hの合成

[合成例1：(バインダ樹脂Aの合成)]

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

【0282】

一方、モノマー槽中にジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート20重量部、メタクリル酸32重量部、メタクリル酸メチル40重量部、メタクリル酸ベンジル108重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5.2重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40重量部を仕込み、連鎖移動剤槽にn-ドデシルメルカプタン4重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート27重量部を仕込み、反応槽の温度が90℃に安定してからモノマー槽

10

20

30

40

50

および連鎖移動剤槽から滴下を開始し、重合を開始させた。温度を90 に保ちながら滴下をそれぞれ135分かけて行い、滴下が終了して60分後に昇温を開始して反応槽を110 にした。3時間、110 を維持した後、室温まで冷却し、重量平均分子量9600、酸価104 mg KOH / g の30重量%バインダ樹脂A重合体溶液を得た。

【0283】

[合成例2：バインダ樹脂Bの合成]

合成例1において、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを7.8重量部にした以外は同一の方法で、重量平均分子量6400、酸価105 mg KOH / g の30重量%バインダ樹脂B重合体溶液を得た。

【0284】

10

[合成例3：バインダ樹脂Cの合成]

合成例1において、メタクリル酸ベンジル108重量部の代わりにメタクリル酸シクロヘキシル108部にした以外は同一の方法で、重量平均分子量8900、酸価104 mg KOH / g の30重量%バインダ樹脂C重合体溶液を得た。

【0285】

[合成例4：バインダ樹脂Dの合成]

合成例1において、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを2.6重量部にした以外は同一の方法で重量平均分子量15000、酸価105 mg KOH / g の30重量%バインダ樹脂D重合体溶液を得た。

【0286】

20

[合成例5：バインダ樹脂Eの合成]

反応槽として冷却管を付けたセパラブルフラスコを準備し、他方、モノマー滴下槽として、ジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート30重量部、メタクリル酸68重量部、メタクリル酸ベンジル102重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製「パーブチルO」)7.8重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60重量部をよく攪拌混合したものを準備し、連鎖移動剤滴下槽として、n-ドデカンチオール8重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル32重量部をよく攪拌混合したものを準備した。

【0287】

反応槽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375重量部を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を90 まで昇温した。反応槽の温度が90 に安定してから、モノマー滴下槽および連鎖移動剤滴下槽から滴下を開始した。滴下は、温度を90 に保ちながら、それぞれ135分間かけて行った。滴下が終了してから60分後に昇温を開始して反応槽を110 にした。3時間110 を維持した後、セパラブルフラスコにガス導入管を付け、酸素/窒素=5/95 (v/v) 混合ガスのバブリングを開始した。

30

【0288】

次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル64.9重量部、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)0.4重量部、トリエチルアミン0.8重量部を仕込み、そのまま110 で9時間反応させた。その後、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加えて室温まで冷却し、濃度が30%のバインダ樹脂E重合体溶液を得た。バインダ樹脂Eの重量平均分子量は13100、酸価は72 mg KOH / g、二重結合当量は580であった。

40

【0289】

[合成例6：バインダ樹脂Fの合成]

合成例5のメタクリル酸ベンジル102重量部に代えてメタクリル酸シクロヘキシルを用い、メタクリル酸グリシジルの使用量を49.5重量部にした他は同一の方法でバインダ樹脂F重合体溶液を得た。バインダ樹脂の重量平均分子量は8000、酸価は99 mg KOH / g、二重結合当量は715であった。

【0290】

50

[合成例 7 : バインダ樹脂 G の合成]

反応槽として冷却管を付けたセパラブルフラスコを準備し、他方、モノマー滴下槽として、トリシクロデカニルメタクリレート 5 . 3 重量部、スチレン 4 3 重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート 3 1 . 2 重量部、メタクリル酸 2 8 . 4 重量部及び *t* - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製「パーブチル O」) 9 . 7 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6 0 重量部をよく攪拌混合したものを準備した。

【 0 2 9 1 】

反応槽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 1 0 2 重量部を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を 9 0 まで昇温した。反応槽の温度が 9 0 に安定してから、モノマー滴下槽および連鎖移動剤滴下槽から滴下を開始した。滴下は、温度を 9 0 に保ちながら、それぞれ 1 3 5 分間かけて行った。滴下が終了してから 6 0 分後に昇温を開始して反応槽を 1 1 0 にした。3 時間 1 1 0 を維持した後、セパラブルフラスコにガス導入管を付け、酸素 / 窒素 = 5 / 9 5 (v / v) 混合ガスのバブリングを開始した。

10

【 0 2 9 2 】

次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル 2 1 . 3 重量部、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - *t* - ブチルフェノール) 0 . 4 重量部、トリエチルアミン 0 . 8 重量部を仕込み、そのまま 1 1 0 で 9 時間反応させた。その後、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加えて室温まで冷却し、濃度が 4 0 % のバインダ樹脂 G 重合体溶液を得た。バインダ樹脂 G の重量平均分子量は 7 2 0 0、酸価は 8 0 m g K O H / g、二重結合当量は 8 6 2 であった。

20

【 0 2 9 3 】

[合成例 8 : バインダ樹脂 H の合成]

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 4 5 重量部を、窒素置換しながら攪拌し、1 2 0 に昇温した。ここにスチレン 1 0 重量部、グリシジルメタクリレート 8 5 . 2 重量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート (日立化成社製 F A - 5 1 3 M) 6 6 重量部を滴下し、さらに 2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル 8 . 4 7 重量部を 3 時間かけて滴下し、9 0 で 2 時間攪拌し続けた。

30

【 0 2 9 4 】

次に反応容器内を空気置換し、アクリル酸 4 3 . 2 重量部に、トリスジメチルアミノメチルフェノール 0 . 7 重量部およびハイドロキノン 0 . 1 2 重量部を投入し、1 0 0 で 1 2 時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸 (T H P A) 2 8 . 5 重量部、トリエチルアミン 0 . 7 重量部を加え、1 0 0 で 3 . 5 時間反応させた。

こうして得られたバインダ樹脂 H の、GPC により測定した重量平均分子量 M_w は約 8 4 0 0、酸価は 3 3 m g K O H / g であった。

【 0 2 9 5 】

< 実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 >

[2] 着色樹脂組成物の調製

(A) 顔料として、C . I . ピグメントグリーン 5 8 (D I C 社製) を 8 . 2 4 重量部、ランクセス社製 E 4 G N - G T を 0 . 9 2 重量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6 0 . 0 0 重量部、(B) 分散剤として下記分散剤 A を固形分換算で 2 . 4 7 重量部、および (C) バインダ樹脂として、表 - 2 に記載の各種を固形分換算で 3 . 3 8 重量部、径 0 . 5 m m のジルコニアビーズ 2 2 5 重量部をステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて 6 時間分散させて緑色顔料分散液を調製した。

40

続いて、前記の緑色顔料分散液に各成分を混合して、表 - 1 に記載した組成となる様に着色樹脂組成物を調製した。

【 0 2 9 6 】

[分散剤 A : ピックケミー社製分散剤「B Y K - L P N 6 9 1 9」]

メタクリル酸系 A B ブロック共重合体であり、アミン価は、1 2 1 m g K O H / g、酸

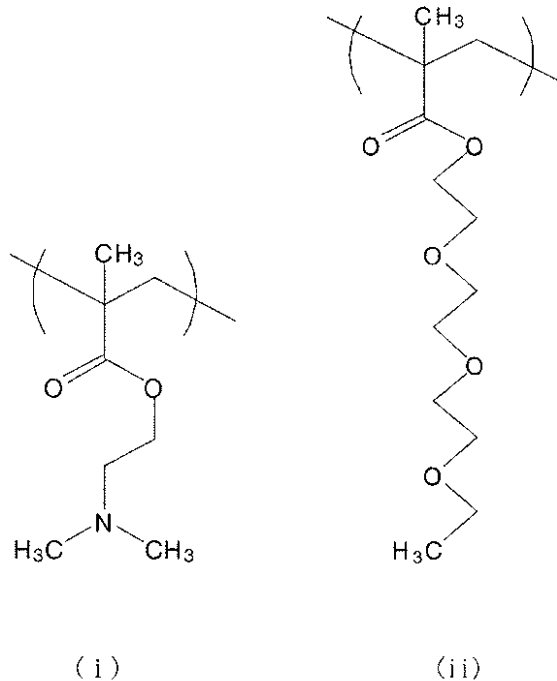
50

価は 1 m g K O H / g 以下である。

B ブロックに含まれる、窒素原子含有官能基を有する繰り返し単位のうち、約 1 0 0 モル % が下記式 (i) で表わされる構造であり、また下記式 (i i) で表わされる繰り返し単位の、A ブロックにおける割合は 1 1 モル % であった。

【 0 2 9 7 】

【 化 2 0 】



10

20

【 0 2 9 8 】

【 表 1 】

表 - 1

成分の種類	成分の詳細	配合量 (重量部) ※ 顔 料 分 散 液 お よ び (C) バ イ ン ダ 樹 脂 は 固 形 分 換 算。
表 - 2 に記載の各種分散樹脂を含む、顔料分散液		63.03
(D) 溶 媒	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	24.08
(C) バイнда樹脂	合成例 8 にて得られた樹脂 H	3.50
(E) 重合性モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.92
(F) 光重合開始剤系成分 1	2-メルカプトベンゾチアゾール	0.49
(F) 光重合開始剤系成分 2	p-ジメチルアミノ安息香酸メチル	0.49
(F) 光重合開始剤系成分 3	ミヒラーズケトン	0.49

30

40

【 0 2 9 9 】

[3] 着色樹脂膜の製造

カラーフィルタ用透明ガラス基板 (旭硝子製 A N - 1 0 0) に、[2] で得られた着色樹脂組成物をそれぞれスピンコート塗布し、8 0 のホットプレートにて 3 分間プリベークを行い、乾燥塗布膜を形成した。塗布に際しては下記ポストベーク後、色座標 $y=0.6$ となる膜厚となるように回転数を調整した。

得られた乾燥塗布膜に対し、高圧水銀灯によりマスクパターンを通して 6 0 m J / c m 2 で露光した後、0 . 0 4 重量 % 水酸化カリウム水溶液 (現像液温度 2 3) を使用して

50

圧力 0.25 MPa のスプレー現像を行った。純水で十分に洗浄し、クリーンエアにて充分乾燥を行った。

その後、230 のオープンにて30分間ポストバークを行い着色樹脂膜を形成した。乾燥後の着色樹脂膜の膜厚は3.0 μm程度であった。

【0300】

[7] [カラーフィルタの厚み位相差の測定]

0.1 nmまでの微小なリタレーションが測定できる大塚電子(株)製 RETS-100を用いて、回転検光子法にて3次元屈折率測定を行い、非接触式膜厚計で求められた値を膜厚として使用し、波長550 nmにおける厚み方向(z)のリタレーション R_{th} を求めた。 R_{th} は膜厚3.00 μm当たりの値とした。結果を表-2に示す。

【0301】

【表2】

表-2

	分散樹脂			Rth (/3.0 μm)
	種類	Mw	二重結合当量	
実施例1	D	15,000	—	10.8
実施例2	E	13,100	580	13.5
実施例3	G	7,200	862	10.3
実施例4	F	8,000	715	10.4
比較例1	A	9,600	—	8.6
比較例2	B	6,400	—	8.2
比較例3	C	8,900	—	8.4

【0302】

上記表-2において、分散樹脂の「種類」とは合成例1~7にて得られたバインダ樹脂A~Gを意味する。内、バインダ樹脂A~Cは、本発明における(C)バインダ樹脂のうち、「(C-9)樹脂：重量平均分子量Mwが12000を超えて40000以下、かつ/または、二重結合当量が1000未満に該当する。

また上記表-2において、二重結合当量が「-」とは、二重結合当量が無限大である、すなわち二重結合を有さない樹脂であることを意味する。

表-2から明らかなように、本発明の着色樹脂組成物を用いてカラーフィルター用画素を形成することにより、該画素のリタレーションが容易に増大可能であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0303】

本発明の着色樹脂組成物を用いることにより、画素の透過率を低下させることなく、またコントラスト比制御や色相制御との両立を保ちつつ、緑色画素のリタレーションを効果的に増大することができる。またこのような着色樹脂組成物を用いることにより、結果として高透過率、高コントラスト、低膜厚のカラーフィルタを製造することができ、引いては斜め方向からの観察においても着色がなく視認性の良い液晶表示装置並びに有機ELディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0304】

【図1】本発明のカラーフィルタを備えた有機EL素子の一例を示す断面概略図である。

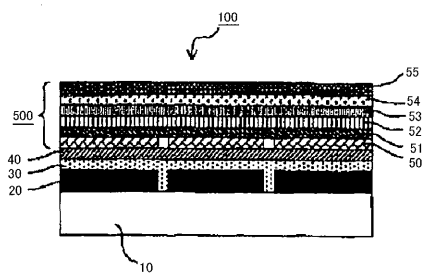
【符号の説明】

【0305】

- 10 透明支持基板
- 20 画素
- 30 有機保護層

- 4 0 無機酸化膜
- 5 0 透明陽極
- 5 1 正孔注入層
- 5 2 正孔輸送層
- 5 3 発光層
- 5 4 電子注入層
- 5 5 陰極
- 1 0 0 有機 E L 素子
- 5 0 0 有機発光体

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G 0 3 F 7/038 5 0 1	

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC06 CC32 CC37 EE23 FF18
4J002 BG01W BG04W BG05W BP03X FD090 GH00 GP00 HA06
4J011 AA05 AC04 PA69 PA79 PB25 PB40 PC02 PC08