(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5140903号
(P5140903)

(45)発行日　平成25年2月13日(2013.2.13)　(24)登録日　平成24年11月30日(2012.11.30)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 290/12	(2006.01)	C08F	290/12	
C08F 2/50	(2006.01)	C08F	2/50	
G02B 5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G02F 1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	505
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501

請求項の数 7　(全 53 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-197214 (P2004-197214)
(22)出願日　平成16年7月2日 (2004.7.2)
(65)公開番号　特開2006-16545 (P2006-16545A)
(43)公開日　平成18年1月19日 (2006.1.19)
審査請求日　平成19年6月14日 (2007.6.14)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　上村　次郎
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石１番１号
三菱化学株式会社内
(72)発明者　藤原　英資
東京都港区芝五丁目３３番８号　三菱化学株式会社内

審査官　鈴木　亨

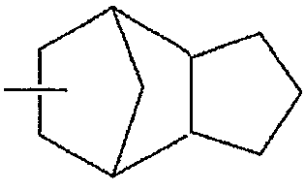
最終頁に続く

(54)【発明の名称】着色樹脂組成物、カラーフィルタ及び液晶表示装置

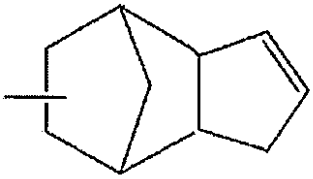
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）色材、ｂ）窒素原子非含有バインダー樹脂、ｃ）窒素原子含有分散剤、ｄ）溶剤、ｅ）光重合開始剤系を含有する着色樹脂組成物であって
ｂ）が（メタ）アクリル酸及び／又は２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸を含む重合性モノマーを重合して得られるカルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基に、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、α－エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジルエーテル、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、及び脂環式エポキシ基含有不飽和化合物から選ばれるエポキシ基含有不飽和化合物のエポキシ基を付加させてなる構造を有する樹脂、
及び／又は
（Ａ）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、及び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から選ばれるエポキシ含有（メタ）アクリレート５～９０モル％、
（Ｂ）下記化学式（１３）～（１５）で表される構造の少なくとも一つを有するモノ（メタ）アクリレート、スチレン、スチレンのアルキル又はエステル誘導体、ジエン類、下記式（１３）～（１５）で表される構造を含まない（メタ）アクリル酸エステル類、ビニル化合物、及び不飽和ジカルボン酸ジエステルから選ばれる（Ａ）成分と共重合し得るラ

ジカル重合性化合物１０～９５モル％を共重合させ、

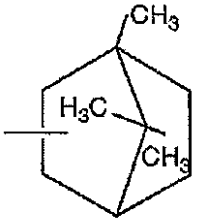
【化１】



（１３）



（１４）



（１５）

得られた共重合物に含まれるエポキシ基の１０～１００モル％に

（Ｃ）アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ｏ－、ｍ－、ｐ－ビニル安息香酸、並びにハロアルキル基、アルコキシル基、又はハロゲン基をα位に有するアクリル酸の群からなるいずれかを付加させ、

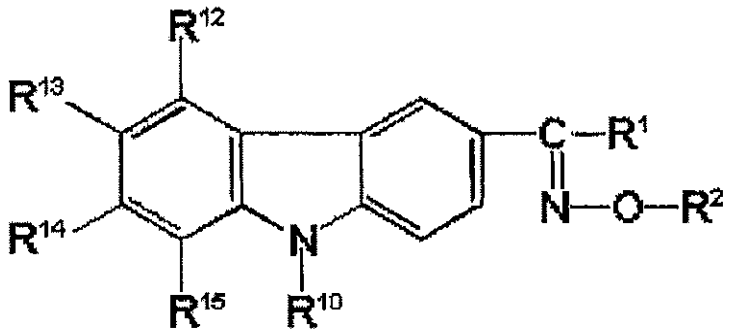
前記（Ｃ）成分を付加したときに生成される水酸基の１０～１００モル％に

（Ｄ）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を付加させて得られる樹脂を含有し、

更に、ｃ）窒素原子含有分散剤がアミノ基及び／又は４級アンモニウム塩を有し、

かつ ｅ）が、下記一般式（６）で示されるオキシムエステル系化合物を含有することを特徴とする着色樹脂組成物。

【化２】



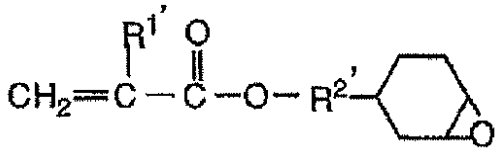
（６）

（式中、R^1は、置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、R^2は、それぞれ置換されていてもよい炭素数２～１０のアルカノイル基、ベンゾイル基であり、R^{10}は、水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～５のアルケニル基又はフェニル基を示し、R^{10}は、R^{10}が結合している窒素原子を介して結合する芳香族環の双方又は一方の更なる置換基又は芳香族環の炭素原子の一つと結合して環構造を形成してもよく、R^{12}、R^{13}、R^{14}及びR^{15}は、互いに独立して、水素原子、それぞれ置換されていてもよいフェニル基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数５～８

のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルカノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アミド基又はニトロ基を示す。）

【請求項２】

前記脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が、下記式（３）で表される化合物であることを特徴とする、請求項１に記載の着色樹脂組成物。

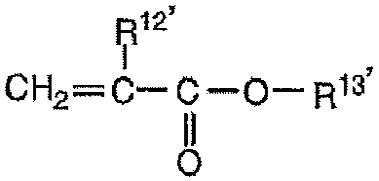


（３）

（式中、$R^{1'}$は水素原子またはメチル基、$R^{2'}$は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

【請求項３】

前記化学式（１３）～（１５）で表される構造の少なくとも一つを有するモノ（メタ）アクリレートが、下記式（１６）で表される化合物であることを特徴とする、請求項１又は２に記載の着色樹脂組成物。



（１６）

（式（１６）中、$R^{12'}$は水素原子またはメチル基を表し、$R^{13'}$は前記の化学式（１３）～（１５）のいずれかを表す。）

【請求項４】

前記ｃ）窒素原子含有分散剤が、６０℃で４８時間、１０ｍｍＨｇで減圧乾燥後、２３０℃３０分加熱したときの全窒素量の残留率（加熱前の全窒素量に対する加熱後の全窒素量の重量比）が９０重量％以下であることを特徴とする、請求項１乃至３の何れか一項に記載の着色樹脂組成物。

【請求項５】

ｅ）がオキシムエステル系化合物の他にヘキサアリールビイミダゾール誘導体、及び芳香族メルカプト化合物を含有する請求項１乃至４の何れか１項に記載の着色樹脂組成物。

【請求項６】

請求項１乃至５の何れか１項に記載の着色樹脂組成物を使用して形成してなることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項７】

請求項６に記載のカラーフィルターを使用して成ることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、着色樹脂組成物、カラーフィルタ及び液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、感度、解像性に優れ、液晶の電圧保持率低下を防止する着色樹脂組成物及び高精度のカラーフィルター及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来より、液晶表示装置などに使用されるカラーフィルタの製造方法としては、顔料分散法、染色法、電着法、印刷法が知られている。分光特性、耐久性、パターン形状および精度などの観点から、平均的に優れた特性を有する顔料分散法が最も広く採用されている。

以下、顔料分散法の概要を説明する。通常、最初に、ガラス基板などの透明支持体上に

、クロム、酸化クロム等の金属遮光膜により、ブラックマトリックスを形成する。次いで、例えば、スピンコート法などにより赤色の顔料を分散させた着色樹脂組成物（カラーレジスト）を全面に塗布し、マスクを介して露光する。露光後に現像を行うと、赤色の画素が得られる。青色と緑色の画素についても同様の手法が採用され、３色の画素が形成される。

【０００３】

各画素間は、ブラックマトリックス部が凹（へこ）みとなるので、平滑化のために、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などの透明樹脂の保護膜で表面を被覆するが、この保護膜は設けない場合もある。更に、保護膜上にスパッタリングや真空蒸着などでＩＴＯ膜などの透明導電膜を形成する。また、最近では、ブラックマトリックスを形成する際にも顔料分散法が採用されることが多い。具体的には、黒色顔料が分散させた着色樹脂組成物（ブラックレジスト）を塗布、露光、現像することにより、ブラックマトリックスが作成される。

【０００４】

上記の様にして得られたカラーフィルタは次の様にして液晶表示装置に使用される。すなわち、配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサーを散布した後、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液晶表示装置を完成する。

近年、技術革新の流れは急速であり、液晶表示素子の色再現性を更に広め、より鮮やかなカラー画像を表現できるカラー液晶表示素子に対する要望が強くなっている。鮮やかなカラー画像の実現のために、カラーフィルターの色純度を向上させようとすると、大量の顔料が必要となり、カラーレジストの感光特性を低下させる要因となる。即ち、各画素中の顔料濃度が高くなることで光の透過率が減少し、例えば、（１）露光部分と未露光部分における画素の架橋密度の差をつけるのが著しく困難なこと、（２）露光された部分でも膜厚方向に対する架橋密度の差が発生すること、つまり、光照射面で十分硬化しても、基底面では硬化しないこと等により、著しく感光特性を付与する上で障害となっている。

【０００５】

一定の光透過性を有する感光性樹脂においては感度、解像性の性能を改善する手法について知られている。例えば、顔料を分散させたカラーフィルター用着色組成物としてバインダー樹脂、多官能アクリルモノマー、トリアジン化合物からなる開始剤を含有する感光性組成物が知られている（特許文献１～４参照）。また、同様な組成において開始剤がビスイミダゾールであるものも知られている（特許文献５～６参照）が、これらに開示の組成物の場合、空気中で露光した場合には酸素による重合阻害を受けるため、実用的な感度を得ることができなかった。

【０００６】

また、光重合開始剤として特定のオキシムエステル化合物を使用する技術が知られている（特許文献７参照）が、従来の開始剤（例えば、ビスイミダゾールやトリアジン系開始剤）を、単に該オキシム化合物に置き換えるだけでは、顔料濃度の高いレジストに求められる画像特性、すなわち感度や解像性或いは後述する電圧保持率の低下を改善することはできなかった。

【０００７】

上記理由から、近年、着色樹脂組成物は高透過で且つ高濃度であることが要求されているが、高透過のカラーフィルタを形成するためには、色材の分散度を上げる必要があり、分散性に優れた、窒素原子含有分散剤が広く使用される様になった。一方、高透過で且つ高濃度のカラーフィルタを形成するには、使用する着色樹脂組成物中の色材濃度を上げる必要があり、それに伴って上記の窒素原子含有分散剤の含有濃度も同時に上げる必要があった。

【０００８】

また、液晶表示装置としては、動画表示への対応から、高速応答の要求が高まり、カラーフィルタと対向基板との間のセルギャップが狭まる傾向にあり、すなわち、セルの面積

当たりの液晶量が少なくなってきた。
着色樹脂組成物中に窒素原子含有分散剤が多量に含まれる場合は、液晶セル化後に、ＩＴＯ膜などを介して液晶中への溶出が起こり、液晶の電圧保持率を低下させる問題が生じる。加えて、高速応答化が進むと、上記の通り、セル面積当たりの液晶量が低下するため、更に電圧保持率が低下する。液晶の電圧保持率が低下すると、表示ムラ、焼き付け等の表示不良を引き起こすといわれており（例えば特許文献８及び９参照）、特に、高透過、高濃度、高速応答の液晶表示装置で大きな問題になっている。
【０００９】
表示ムラの問題を解決するため、着色樹脂組成物に含有する分散剤として、着色層形成工程時の温度から－２０℃以上高い分解温度を有する分散剤を使用する方法が提案されている。そして、分解温度として、分散剤を含む着色樹脂組成物を加熱処理して着色層を形成した場合に、この着色層を液晶で抽出したときの有機不純物の抽出量が１００ｐｐｍとなったときの加熱温度と定義づけられている（特許文献１０参照）。
【００１０】
しかしながら、窒素原子含有分散剤を使用した場合、この方法では却って電圧保持率が低下し表示ムラの問題が大きくなる場合があった。
【特許文献１】特開平１－１５２４４９号公報
【特許文献２】特開平１－２５４９１８号公報
【特許文献３】特開平２－１５３３５３号公報
【特許文献４】特開平２－８０４号公報
【特許文献５】特開平６－７５３７２号公報
【特許文献６】特開平６－７５３７３号公報
【特許文献７】特開２０００－８００６８号公報
【特許文献８】特開２０００－２９２９２０号公報
【特許文献９】特開２００２－３１１２２８号公報
【特許文献１０】特開２０００－１７１７８４号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高濃度の顔料を用いても、感度、解像性に優れた着色樹脂組成物を提供することにある。また、高透過、高濃度の要求を満たしつつ、液晶層と間接的、直接的に接触する材料に起因する液晶の電圧保持率低下ならびに表示不良を抑制した着色樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記着色樹脂組成物を使用した高品質のカラーフィルタを提供することにあり、本発明の更に他の目的は、上記カラーフィルタ基板を使用した高品質の液晶表示装置を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するバインダ樹脂を含有し、且つ、特定の構造を有する光重合開始剤を含有することにより、高濃度の顔料を用いても感度、解像性に優れ、更に液晶の電圧保持率低下ならびに表示不良を防止できることを見出し、本発明の完成に到った。
すなわち、本発明の第１の要旨は、ａ）色材、ｂ）窒素原子非含有バインダー樹脂、ｃ）窒素原子含有分散剤、ｄ）溶剤、ｅ）光重合開始剤系を含有する光重合性組成物であって ｂ）がカルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物のエポキシ基を付加させてなる構造を有する樹脂及び／又は（Ａ）エポキシ含有（メタ）アクリレート５～９０モル％、（Ｂ）（Ａ）成分と共重合し得る他のラジカル重合性化合物１０～９５モル％を共重合させ、得られた共重合物に含まれるエポキシ基の１０～１００モル％に（Ｃ）不飽和一塩基酸を付加させ、前記（Ｃ）成分を付加したときに生成される水酸基の１０～１００モル％に（Ｄ）多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂を含有

し、かつ ｅ）がオキシムエステル系化合物を含有することを特徴とする着色樹脂組成物に存する。

【００１３】

そして、本発明の第２の要旨は、上記の着色樹脂組成物を使用して形成して成ることを特徴とするカラーフィルターに存し、第３の要旨は、上記のカラーフィルターを使用して形成して成ることを特徴とする液晶表示装置に存する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明の着色樹脂組成物は顔料濃度が高くても感度、解像性に優れ、また、液晶の電圧保持率低下を防止するため、高品質のカラーフィルターを形成することが出来る。また、この様な着色樹脂組成物を用いて形成されたカラーフィルター及び液晶表示は、液晶の電圧保持率の低下が防止されているため、表示ムラ、焼き付け等の表示不良がなく高品質である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】

［１］着色樹脂組成物（レジスト）の構成成分

先ず、本発明の着色樹脂組成物の構成成分について説明する。本発明の着色樹脂組成物（レジスト）は、ａ）色材、ｂ）窒素原子非含有バインダー樹脂、ｃ）窒素原子含有分散剤、ｄ）溶剤、ｅ）光重合開始剤を必須成分とし、更に、要すれば、上記成分以外の他の添加物などが配合されていてもよい。以下、各構成成分を説明する。

［１-１］ａ）色材：

色材は本発明に係る着色樹脂組成物を着色するものをいう。色材としては、染顔料が使用できるが、耐熱性、耐光性などの点から顔料が好ましい。顔料としては、青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料など各種の色の顔料を使用することが出来る。また、その構造としては、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、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系などの有機顔料が挙げられる。この他に種々の無機顔料なども利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２」等の用語は、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する。

【００１６】

赤色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、４、５、６、７、８、９、１２、１４、１５、１６、１７、２１、２２、２３、３１、３２、３７、３８、４１、４７、４８、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、４９、４９：１、４９：２、５０：１、５２：１、５２：２、５３、５３：１、５３：２、５３：３、５７、５７：１、５７：２、５８：４、６０、６３、６３：１、６３：２、６４、６４：１、６８、６９、８１、８１：１、８１：２、８１：３、８１：４、８３、８８、９０：１、１０１、１０１：１、１０４、１０８、１０８：１、１０９、１１２、１１３、１１４、１２２、１２３、１４４、１４６、１４７、１４９、１５１、１６６、１６８、１６９、１７０、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７８、１７９、１８１、１８４、１８５、１８７、１８８、１９０、１９３、１９４、２００、２０２、２０６、２０７、２０８、２０９、２１０、２１４、２１６、２２０、２２１、２２４、２３０、２３１、２３２、２３３、２３５、２３６、２３７、２３８、２３９、２４２、２４３、２４５、２４７、２４９、２５０、２５１、２５３、２５４、２５５、２５６、２５７、２５８、２５９、２６０、２６２、２６３、２６４、２６５、２６６、２６７、２６８、２６９、２７０、２７１、２７２、２７３、２７４、２７５、２７６を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、１２２、１６８、１７７、２０２、２０６、２０７、２０９、２２４、２４２、２５４であり、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、２０９、２２４、２５４である。

【００１７】

青色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１、１：２、９、１４、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、１７、１９、２５、２７、２８、２９、３３、３５、３６、５６、５６：１、６０、６１、６１：１、６２、６３、６６、６７、６８、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７８、７９を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６であり、更に好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６である。

【００１８】

緑色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１、２、４、７、８、１０、１３、１４、１５、１７、１８、１９、２６、３６、４５、４８、５０、５１、５４、５５を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントグリーン７、３６である。

黄色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、１：１、２、３、４、５、６、９、１０、１２、１３、１４、１６、１７、２４、３１、３２、３４、３５、３５：１、３６、３６：１、３７、３７：１、４０、４１、４２、４３、４８、５３、５５、６１、６２、６２：１、６３、６５、７３、７４、７５，８１、８３、８７、９３、９４、９５、９７、１００、１０１、１０４、１０５、１０８、１０９、１１０、１１１、１１６、１１７、１１９、１２０、１２６、１２７、１２７：１、１２８、１２９、１３３、１３４、１３６、１３８、１３９、１４２、１４７、１４８、１５０、１５１、１５３、１５４、１５５、１５７、１５８、１５９、１６０、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１６７、１６８、１６９、１７０、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１８０、１８１、１８２、１８３、１８４、１８５、１８８、１８９、１９０、１９１、１９１：１、１９２、１９３、１９４、１９５、１９６、１９７、１９８、１９９、２００、２０２、２０３、２０４、２０５、２０６、２０７、２０８を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、１１７、１２９、１３８、１３９、１５０、１５４、１５５、１８０、１８５、更に好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、１３８、１３９、１５０、１８０である。

【００１９】

オレンジ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１、２、５、１３、１６、１７、１９、２０、２１、２２、２３、２４、３４、３６、３８、３９、４３、４６、４８、４９、６１、６２、６４、６５、６７、６８、６９、７０、７１、７２、７３、７４、７５、７７、７８、７９を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３８、７１である。

【００２０】

紫色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、１：１、２、２：２、３、３：１、３：３、５、５：１、１４、１５、１６、１９、２３、２５、２７、２９、３１、３２、３７、３９、４２、４４、４７、４９、５０を挙げることが出来る。これらの中では、好ましくは、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、２３であり、更に好ましくはＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３である。

【００２１】

また、その他の顔料として、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等が挙げられる。

上記の各種の顔料は、複数種を併用することも出来る。例えば、色度の調整のために、顔料として、緑色顔料と黄色顔料とを併用したり、青色顔料と紫色顔料とを併用したりすることが出来る。なお、これらの顔料の平均粒径は、通常１μｍ、好ましくは０．５μｍ以下、更に好ましくは０．２５μｍ以下である。

【００２２】

また、色材として使用できる染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料などが挙げられる。

アゾ系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１１，Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ７，Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３７，Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１８０，Ｃ．Ｉ．アシッドブルー２９，Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２８，Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８３，Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１２，Ｃ．Ｉ．ダイレクトオレンジ２６，Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン２８，Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン５９，Ｃ．Ｉ．リアクティブイエロー２，Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１７，Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１２０，Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック５，Ｃ．Ｉ．ディスパースオレンジ５，Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド５８，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー１６５，Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー４１，Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド１８，Ｃ．Ｉ．モルダントレッド７，Ｃ．Ｉ．モルダントイエロー５，Ｃ．Ｉ．モルダントブラック７等が挙げられる。

【００２３】

アントラキノン系染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．バットブルー４，Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４０，Ｃ．Ｉ．アシッドグリーン２５，Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー１９，Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー４９，Ｃ．Ｉ．ディスパースレッド６０，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー５６，Ｃ．Ｉ．ディスパースブルー６０等が挙げられる。

上記の他、フタロシアニン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．パッドブルー５等が、キノンイミン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー３，Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー９等が、キノリン系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー３３，Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー３，Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー６４等が、ニトロ系染料として、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１，Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ３，Ｃ．Ｉ．ディスパースイエロー４２等が挙げられる。

【００２４】

また、着色樹脂組成物を使用してカラーフィルターの樹脂ブラックマトリクスを形成する場合には、黒色色材を使用することが出来る。黒色色材は、黒色色材を単独でもよく、赤、緑、青などの混合によるものでもよい。また、これら色材は、無機または有機の顔料や染料の中から適宜選択することが出来る。無機、有機顔料の場合は、平均粒径として、通常１μｍ以下、好ましくは０．５μｍ以下に分散して使用するのが好ましい。

【００２５】

単独使用可能な黒色色材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。

上記の黒色色材の中では、遮光率、画像特性の観点からカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの例としては、以下の様なカーボンブラックが挙げられる。

【００２６】

三菱化学社製の商品としては、ＭＡ７、ＭＡ８、ＭＡ１１、ＭＡ１００、ＭＡ１００Ｒ、ＭＡ２２０、ＭＡ２３０、ＭＡ６００、＃５、＃１０、＃２０、＃２５、＃３０、＃３２、＃３３、＃４０、＃４４、＃４５、＃４７、＃５０、＃５２、＃５５、＃６５０、＃７５０、＃８５０、＃９５０、＃９６０、＃９７０、＃９８０、＃９９０、＃１０００、＃２２００、＃２３００、＃２３５０、＃２４００、＃２６００、＃３０５０、＃３１５０、＃３２５０、＃３６００、＃３７５０、＃３９５０、＃４０００、＃４０１０、ＯＩＬ７Ｂ、ＯＩＬ９Ｂ、ＯＩＬ１１Ｂ、ＯＩＬ３０Ｂ、ＯＩＬ３１Ｂ等が挙げられる。

【００２７】

デグサ社製の商品としては、Ｐｒｉｎｔｅｘ３、Ｐｒｉｎｔｅｘ３ＯＰ、Ｐｒｉｎｔｅｘ３０、Ｐｒｉｎｔｅｘ３０ＯＰ、Ｐｒｉｎｔｅｘ４０、Ｐｒｉｎｔｅｘ４５、Ｐｒｉｎｔｅｘ５５、Ｐｒｉｎｔｅｘ６０、Ｐｒｉｎｔｅｘ７５、Ｐｒｉｎｔｅｘ８０、Ｐｒｉｎｔｅｘ８５、Ｐｒｉｎｔｅｘ９０、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ａ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｌ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｇ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｐ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｖ、ＰｒｉｎｔｅｘＧ、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ３５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ２５０、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ１００、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ６、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ５、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ４、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａ

ｃｋ ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２Ｖ、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ２００、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１６０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１７０等が挙げられる。

【００２８】

キャボット社製の商品としては、Ｍｏｎａｒｃｈ１２０、Ｍｏｎａｒｃｈ２８０、Ｍｏｎａｒｃｈ４６０、Ｍｏｎａｒｃｈ８００、Ｍｏｎａｒｃｈ８８０、Ｍｏｎａｒｃｈ９００、Ｍｏｎａｒｃｈ１０００、Ｍｏｎａｒｃｈ１１００、Ｍｏｎａｒｃｈ１３００、Ｍｏｎａｒｃｈ１４００、Ｍｏｎａｒｃｈ４６３０、ＲＥＧＡＬ９９、ＲＥＧＡＬ９９Ｒ、ＲＥＧＡＬ４１５、ＲＥＧＡＬ４１５Ｒ、ＲＥＧＡＬ２５０、ＲＥＧＡＬ２５０Ｒ、ＲＥＧＡＬ３３０、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ５５Ｒ０、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＢＬＡＣＫ ＰＥＡＲＬＳ４８０、ＰＥＡＲＬＳ１３０、ＶＵＬＣＡＮ ＸＣ７２Ｒ、ＥＬＦＴＥＸ－８等が挙げられる。

【００２９】

コロンビヤン カーボン社製の商品としては、ＲＡＶＥＮ１１、ＲＡＶＥＮ１４、ＲＡＶＥＮ１５、ＲＡＶＥＮ１６、ＲＡＶＥＮ２２ＲＡＶＥＮ３０、ＲＡＶＥＮ３５、ＲＡＶＥＮ４０、ＲＡＶＥＮ４１０、ＲＡＶＥＮ４２０、ＲＡＶＥＮ４５０、ＲＡＶＥＮ５００、ＲＡＶＥＮ７８０、ＲＡＶＥＮ８５０、ＲＡＶＥＮ８９０Ｈ、ＲＡＶＥＮ１０００、ＲＡＶＥＮ１０２０、ＲＡＶＥＮ１０４０、ＲＡＶＥＮ１０６０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１０８０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１１７０、ＲＡＶＥＮ１１９０Ｕ、ＲＡＶＥＮ１２５０、ＲＡＶＥＮ１５００、ＲＡＶＥＮ２０００、ＲＡＶＥＮ２５００Ｕ、ＲＡＶＥＮ３５００、ＲＡＶＥＮ５０００、ＲＡＶＥＮ５２５０、ＲＡＶＥＮ５７５０、ＲＡＶＥＮ７０００等が挙げられる。

【００３０】

黒色色材を調製するために混合使用可能な色材としては、ビクトリアピュアブルー（４２５９５）、オーラミンＯ（４１０００）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック１３）、ローダミン６ＧＣＰ（４５１６０）、ローダミンＢ（４５１７０）、サフラニンＯＫ７０：１００（５０２４０）、エリオグラウシンＸ（４２０８０）、Ｎｏ．１２０／リオノールイエロー（２１０９０）、リオノールイエローＧＲＯ（２１０９０）、シムラーファーストイエロー８ＧＦ（２１１０５）、ベンジジンイエロー４Ｔ－５６４Ｄ（２１０９５）、シムラーファーストレッド４０１５（１２３５５）、リオノールレッド７Ｂ４４０１（１５８５０）、ファーストゲンブルーＴＧＲ－Ｌ（７４１６０）、リオノールブルーＳＭ（２６１５０）、リオノールブルーＥＳ（ピグメントブルー１５：６）、リオノーゲンレッドＧＤ（ピグメントレッド１６８）、リオノールグリーン２ＹＳ（ピグメントグリーン３６）等が挙げられる（なお、上記の（ ）内の数字は、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する）。

【００３１】

また、更に、他の混合使用可能な顔料について、Ｃ．Ｉ．ナンバーにて示すと、例えば、Ｃ．Ｉ．黄色顔料２０、２４、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２５、１３７、１３８、１４７、１４８、１５３、１５４、１６６、Ｃ．Ｉ．オレンジ顔料３６、４３、５１、５５、５９、６１、Ｃ．Ｉ．赤色顔料９、９７、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、Ｃ．Ｉ．バイオレット顔料１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．青色顔料１５、１５：１、１５：４、２２、６０、６４、Ｃ．Ｉ．緑色顔料７、Ｃ．Ｉ．ブラウン顔料２３、２５、２６等を挙げることが出来る。

【００３２】

着色樹脂組成物中の全固形分に対する色材の割合は、通常１～７０重量％、好ましくは１０～７０重量％、更に好ましくは２０～６０重量％である。色材の割合が少なすぎると、色濃度に対する膜厚が大きくなりすぎて、液晶セル化の際のギャップ制御などに悪影響を及ぼす。また、逆に色材の割合が多すぎると、十分な画像形成性が得られなくなることがある。なお、本発明において「全固形分」とは、後記する溶剤成分以外の全成分を意味

する。
【００３３】
［１-２］ｂ）窒素原子非含有バインダ樹脂：
本発明におけるｂ）窒素原子非含有バインダ樹脂は、カルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物のエポキシ基を付加させてなる構造を有する樹脂、及び／又は（Ａ）エポキシ含有（メタ）アクリレート５～９０モル％、（Ｂ）（Ａ）成分と共重合し得る他のラジカル重合性化合物１０～９５モル％を共重合させ、得られた共重合物に含まれるエポキシ基の１０～１００モル％に（Ｃ）不飽和一塩基酸を付加させ、前記（Ｃ）成分を付加したときに生成される水酸基の１０～１００モル％に（Ｄ）多塩基酸無水物を付加させて得られる樹脂を含有することが特徴である。
【００３４】
［１－２－１］
本発明における窒素原子非含有バインダ樹脂は、カルボキシル基を有する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のエポキシ部分を付加させてなる構造を有する樹脂を単独で、あるいは併用で用いることが出来る。
カルボキシル基を有する樹脂としては、特に限定されないが、通常、カルボキシル基を有する重合性モノマーを重合して得られる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、２－アクリロイロキシエチルアジピン酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルマレイン酸、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルコハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルアジピン酸、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルマレイン酸、２－（メタ）アクリロイロキシブチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシブチルアジピン酸、２－（メタ）アクリロイロキシブチルヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシブチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシブチルマレイン酸の他、（メタ）アクリル酸にε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン類を付加させたモノマー、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに（無水）コハク酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸などの酸（無水物）を付加させたモノマー等が挙げられる。これらの中では、好ましくは、（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸であり、更に好ましくは（メタ）アクリル酸である。これらは複数種使用してもよい。
【００３５】
また、カルボキシル基を有する樹脂は、上記のカルボキシル基を有する重合性モノマーに、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、スチレン及びその誘導体、α－メチルスチレン、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等が挙げられる。
【００３６】
上記の中では、好ましくは、スチレン、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタク

リレート、ベンジルメタクリレート、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）アクリレートである。これらは複数種併用してもよい。

【００３７】

なお、本明細書において、「（メタ）アクリル～」、「（メタ）アクリレート」等は、「アクリル～又はメタクリル～」、「アクリレート又はメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味するものとする。

カルボキシル基を有する樹脂は、顔料の分散性の面から、更に、水酸基を有することが好ましい。特には、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）アクリレートを共重合成分として含む共重合体が好ましい。

【００３８】

具体的には、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を含む重合性モノマーと、（メタ）アクリル酸との共重合体などが挙げられる。

【００３９】

その他、好ましい樹脂の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸メチル、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／（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン／α－メチルスチレン／（メタ）アクリル酸共重合体などが挙げられる。

【００４０】

本発明における「カルボキシル基を有する樹脂」の酸価は、通常３０～５００ＫＯＨｍｇ／ｇ、好ましくは４０～３５０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは５０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇである。また、エチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物を付加させる際の、「カルボキシル基を有する樹脂」のカルボキシル基への導入率は、通常１０～９０ｍｏｌ％、好ましくは３０～８０ｍｏｌ％である。導入率が小さすぎる場合は、エチレン性不飽和二重結合を有する側鎖を十分に導入することが出来ないため、十分な分散性能が得られない傾向にあり、逆に多すぎると、着色樹脂組成物の溶解性が悪化する傾向がある。

【００４１】

また、本発明におけるカルボキシル基を有する樹脂のＧＰＣで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常２０００～１００００、好ましくは３０００～８００００、更に好ましくは４０００～５００００である。重量平均分子量が小さすぎる場合は液安定性に劣り、大きすぎる場合は着色樹脂組成物の溶解性が悪化する傾向にある。

エポキシ基含有不飽和化合物とは、１つの分子内にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物のことである。

【００４２】

エポキシ基含有不飽和化合物としては、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、α－エチルアクリル酸グリシジル、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、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が挙げられるが、耐熱性、分散性の点から、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が好ましい。

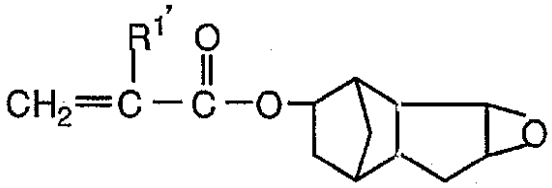
【００４３】

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〕基などが挙げられる。また、エチレン性不飽和結合としては、（メタ）アクリロイル基に由来するものであるのが好ましい。好適な脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、例えば、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレートや以下の化学式（１）～（１１）で表される化合物などが挙げられる。

【００４４】

【化１】



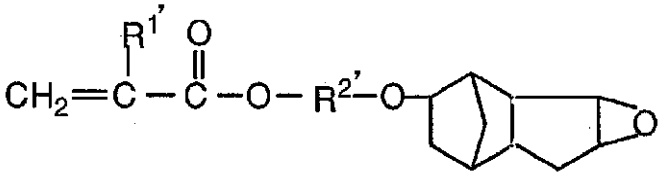
(1)

【００４５】

（式中、$R^{1'}$は水素原子またはメチル基を表す。）

【００４６】

【化２】



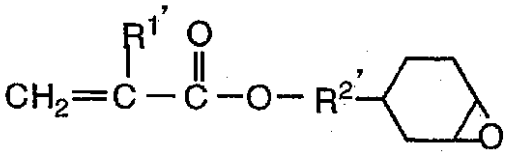
(2)

【００４７】

（式中、$R^{1'}$は水素原子またはメチル基、$R^{2'}$は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

【００４８】

【化３】



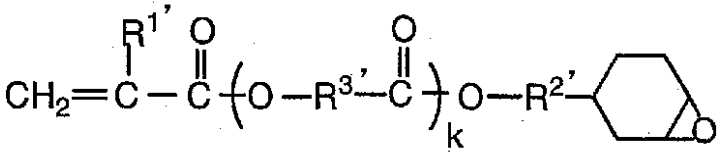
(3)

【００４９】

（式中、$R^{1'}$は水素原子またはメチル基、$R^{2'}$は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

【００５０】

【化４】



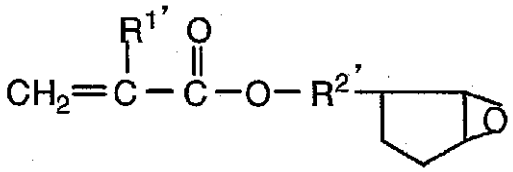
(4)

【００５１】

（式中、$R^{1'}$は水素原子またはメチル基、$R^{2'}$は炭素数１～１０のアルキレン基、$R^{3'}$は炭素数１～１０の炭化水素基、ｋは０又は１～１０の整数を表す。）

【００５２】

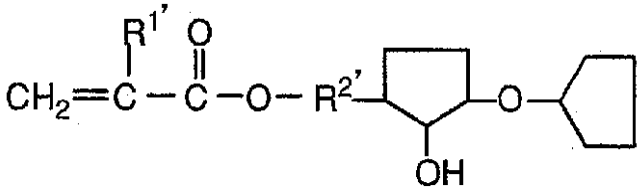
【化５】



(5)

【００５３】
（式中、Ｒ^{1}’は水素原子またはメチル基、Ｒ^{2}’は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

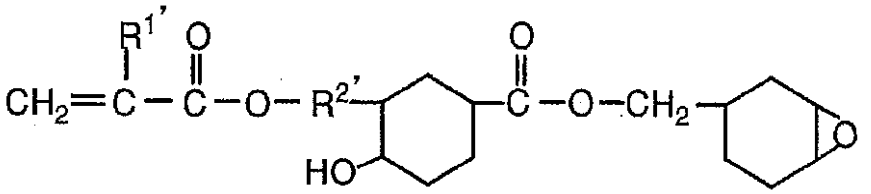
【００５４】
【化６】



(6)

【００５５】
（式中、Ｒ^{1}’は水素原子またはメチル基、Ｒ^{2}’は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

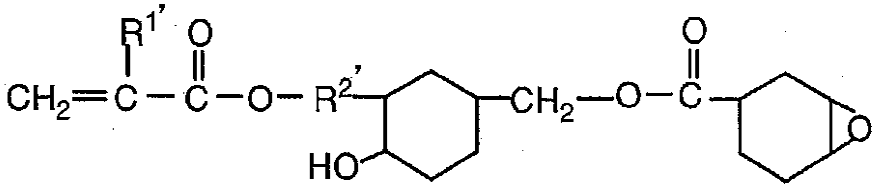
【００５６】
【化７】



(7)

【００５７】
（式中、Ｒ^{1}’は水素原子またはメチル基、Ｒ^{2}’は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

【００５８】
【化８】

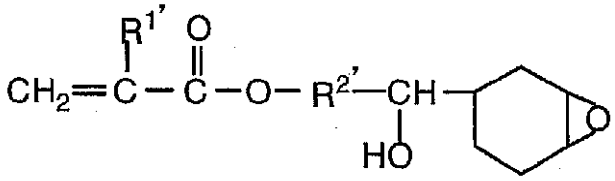


(8)

【００５９】
（式中、Ｒ^{1}’は水素原子またはメチル基、Ｒ^{2}’は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

【００６０】

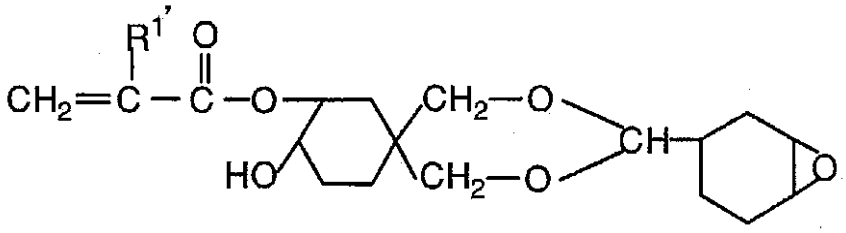
【化９】



(9)

【００６１】
（式中、Ｒ$^{1'}$は水素原子またはメチル基、Ｒ$^{2'}$は炭素数１～１０のアルキレン基を表す。）

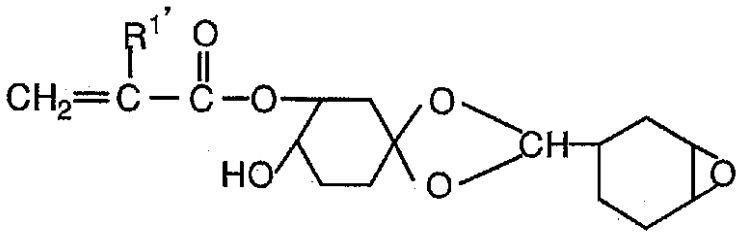
【００６２】
【化１０】



(10)

【００６３】
（式中、Ｒ$^{1'}$は水素原子またはメチル基を表す。）

【００６４】
【化１１】



(11)

【００６５】
（式中、Ｒ$^{1'}$は水素原子またはメチル基を表す。）

上記の式（２）～（９）において、Ｒ$^{2'}$は、メチレン、エチレン又はプロピレンが好ましく、式（４）において、Ｒ$^{3'}$は炭素数３～６が好ましく、ｋは２～８が好ましい。そして、上記の化合物の中では、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。これらのエポキシ基含有不飽和化合物は、２種以上併用して使用することが出来る。

【００６６】
本発明における、カルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基にエポキシ基含有不飽和化合物のエポキシ基を付加させてなる構造を有する樹脂は、必ずしも、実際にカルボキシル基を有する樹脂にエポキシ基含有不飽和化合物を反応させて製造する必要はなく、結果として、上記の構造を有していればよい。

カルボキシル基を有する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反応させる方法としては、公知の手法を使用することが出来る。

【００６７】
例えば、カルボキシル基を有する樹脂とエポキシ基含有不飽和化合物とを、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の３級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テ

トラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、有機溶剤中、反応温度５０～１５０℃で数時間～数十時間反応させることにより、カルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基にエポキシ化合物を導入することが出来る。

【００６８】

上記の様にして製造されるバインダ樹脂のＧＰＣで測定したポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常３０００～１２００００、好ましくは４０００～９００００、更に好ましくは５０００～６００００である。重量平均分子量が小さすぎる場合は液安定性に劣り、大きすぎる場合は着色樹脂組成物の溶解性が悪化する傾向にある。上記バインダ樹脂の着色樹脂組成物の全固形分中の割合としては、通常０～８０重量％、好ましくは２０～７０重量％である。また、色材に対する比率としては、通常０～３００重量％、好ましくは３０～２００重量％、更に好ましくは４０～１００重量％である。

【００６９】

[１－２－２]

本発明においては、上記以外の窒素原子非含有バインダ樹脂として、以下のバインダ樹脂を単独或いは併用で用いることが出来る。即ち、エポキシ基含有（メタ）アクリレート（以下、成分（Ａ）と略記する）５～９０モル％、成分（Ａ）と共重合し得る他のラジカル重合性化合物（以下、成分（Ｂ）と略記する）１０～９５モル％を共重合させ、得られた共重合物に含まれるエポキシ基の１０～１００モル％に不飽和一塩基酸（以下、成分（Ｃ）と略記する）を付加させ、成分（Ｃ）を付加したときに生成される水酸基の１０～１００モル％に多塩基酸無水物（以下、成分（Ｄ）と略記する）を付加させて得られる樹脂である。以下、斯かるバインダ樹脂について説明する

上記の成分（Ａ）：エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシブチル（メタ）アクリレート、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられるが、これらの中では、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

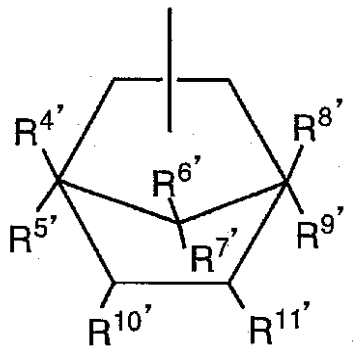
【００７０】

成分（Ａ）の含有量は、好ましくは２０～８０モル％であり、更に好ましくは３０～７０モル％である。多すぎると他の成分が減少し、耐熱性や強度が低下することがあり、少なすぎると重合性成分およびアルカリ可溶性成分の付加量が不十分となるため好ましくない。

上記の成分（Ｂ）：成分（Ａ）と共重合し得る他のラジカル重合性化合物としては、次の化学式（１２）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。

【００７１】

【化１２】



(12)

【００７２】

式（１２）中、Ｒ$^{4'}$～Ｒ$^{9'}$は、各々、水素原子、または、メチル、エチル、プロピル等の炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ$^{10'}$とＲ$^{11'}$は、各々、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数１～３のアルキル基を表すか、または連結して

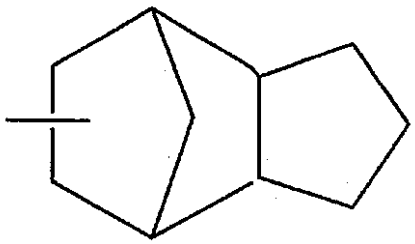
環を形成していてもよい。$R^{10'}$と$R^{11'}$が連結して形成される環は、好ましくは脂肪族環であり、飽和または不飽和の何れでもよく、好ましくは炭素数５～６である。

【００７３】

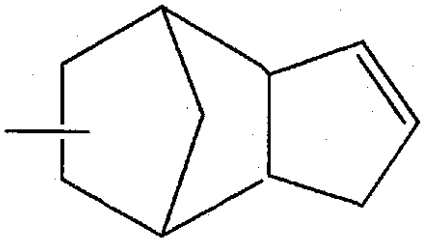
本発明において、以下の化学式（１３）、（１４）又は（１５）で表される構造を有するモノ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【００７４】

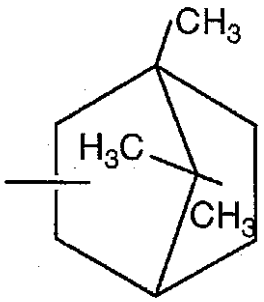
【化１３】



(13)



(14)



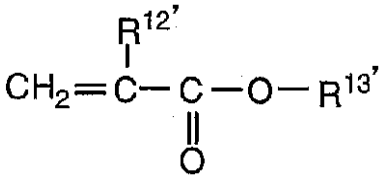
(15)

【００７５】

前記の化学式（１２）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、公知の各種のものが使用できるが、特に次の化学式（１６）で表されるものが好ましい。

【００７６】

【化１４】



(16)

【００７７】

（式（１６）中、$R^{12'}$は水素原子またはメチル基を表し、$R^{13'}$は前記の化学式（１２）を表す。）

共重合モノマー中の前記の化学式（１２）の構造を有するモノ（メタ）アクリレートの含有量は、通常１０～９０モル％、好ましくは１０～７０モル％、更に好ましくは１５～５０モル％である。斯かる構造を有することによって、耐熱性や強度を増すことが可能である。

【００７８】
その他のラジカル重合性化合物としては、特に制限されないが、その具体例としては、スチレン、スチレンのα－、ｏ－、ｍ－、ｐ－アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体；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－ｉｓｏ－プロピル、（メタ）アクリル酸－ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸－ｓｅｃ－ブチル、（メタ）アクリル酸－ｔｅｒｔ－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）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸プロパギル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ナフチル、（メタ）アクリル酸アントラセニル、（メタ）アクリル酸アントラニノニル、（メタ）アクリル酸ピペロニル、（メタ）アクリル酸サリチル、（メタ）アクリル酸フリル、（メタ）アクリル酸フルフリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、（メタ）アクリル酸ピラニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェネチル、（メタ）アクリル酸クレジル、（メタ）アクリル酸－１，１，１－トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオルエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロ－ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸パーフルオロ－ｉｓｏ－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－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；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、酢酸ビニル等のビニル化合物；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等が挙げられる。

【００７９】
一層優れた耐熱性および強度を付与させるためには、成分（Ｂ）としてスチレン及びベンジル（メタ）アクリレートの群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。

共重合モノマー中の成分（Ｂ）の含有量は、好ましくは２０～８０モル％、更に好ましくは３０～７０モル％である。成分（Ｂ）が多すぎる場合は、成分（Ａ）の割合が減少し、重合性成分およびアルカリ可溶性成分の付加量が不十分となり、成分（Ｂ）が少なすぎる場合は、耐熱性や強度が低下する。

【００８０】
上記の成分（Ｃ）：不飽和一塩基酸としては、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、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ｏ－、ｍ－、ｐ－ビニル安息香酸、（メタ）アクリル酸のα位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

【００８１】
成分（Ｃ）の付加率は、好ましくは３０～１００モル％、更に好ましくは５０～１００モル％である。付加率が少なすぎる場合は、経時安定性など、残存エポキシ基による悪影響が懸念される。

上記の成分（Ｄ）：多塩基酸無水物は、本発明におけるバインダ樹脂をアルカリ可溶性にするために使用される。成分（Ｄ）としては、公知のものが使用でき、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などの多塩基酸無水物が挙げられる。これらの中では、テトラヒドロ無水フタル酸ま

たは無水コハク酸が好ましい。

【００８２】

成分（Ｄ）の付加率は、好ましくは２０～９０モル％、更に好ましくは３０～８０モル％である。成分（Ｄ）の付加率が多すぎる場合は、現像時の残膜率が低下することがあり、少なすぎる場合は溶解性が不十分となる。

成分（Ａ）と成分（Ｂ）との共重合反応は、公知の溶液重合法が適用される。使用する溶剤は、ラジカル重合に不活性なものであれば制限されず、通常の有機溶剤を使用することが出来る。その具体例としては、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などの酢酸エステル類；エチレングリコールジアルキルエーテル類；メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールジアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類；１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、オクタン、デカン等の炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。これらの溶剤は単独または２種以上を併用してもよい。

【００８３】

溶剤の使用量は、バインダ樹脂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。この範囲外では分子量の制御が困難となる。

ラジカル重合開始剤としては、通常の有機過酸化物触媒やアゾ化合物を使用することが出来る。例えば、各種のケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイ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が挙げられる。また、アゾ化合物も有効である。

【００８４】

ラジカル重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシル－３、３－イソプロピルヒドロパーオキサイド、ｔ－ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジクミルヒドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイド、３，３，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、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。重合温度に応じて適当な半減期のラジカル重合開始剤を選択する。

【００８５】

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モノマーの合計１００重量部に対し、通常０．５～２０重量部、好ましくは１～１０重量部である。

重合方法は、共重合反応に使用されるモノマー及びラジカル重合開始剤を溶剤に溶解し攪拌しながら昇温して重合反応を行なってもよいし、昇温、攪拌した溶剤中にラジカル重合開始剤を添加したモノマーを滴下してもよい。また、溶剤中にラジカル重合開始剤を添

加して昇温した中にモノマーを滴下してもよい。反応条件は目標とする分子量に応じて適宜選択される。反応温度は、通常７０～１５０℃、好ましくは８０～１３０℃、反応時間は、通常２～２０時間、好ましくは３～１０時間である。

【００８６】

上記の共重合体に、不飽和一塩基酸（Ｃ）を付加した後、多塩基酸（Ｄ）を付加する方法としては、公知の方法を採用することが出来る。

また、本発明においては、更に光感度を向上させるため、成分（Ｄ）：多塩基酸無水物の付加後、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たり、現像性を向上させるため、成分（Ｄ）の付加後、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ることも出来、この両者を併用してもよい。

【００８７】

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（ナガセ化成工業（株）製、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。

【００８８】

上記の様にして製造されるバインダ樹脂のＧＰＣで測定したポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常３０００～１０００００、好ましくは５０００～５００００である。重量平均分子量が３０００未満の場合は、耐熱性や膜強度に劣り、１０００００を超える場合は現像液に対する溶解性が不足する。また、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常２．０～５．０とされる。上記バインダ樹脂の着色樹脂組成物の全固形分中の割合としては、通常０～７０重量％、好ましくは１０～６０重量％である。また、色材に対する比率としては、通常０～２８０重量％、好ましくは２０～２００重量％、更に好ましくは３０～１００重量％である。

【００８９】

また、本発明においてはバインダ樹脂として、上記以外のバインダ樹脂を併用することが出来る。そのようなバインダ樹脂として、例えば下記の樹脂が挙げられる。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン系ポリマー；

ポリブタジエン、ポリイソプレン等のジエン系ポリマー；

ポリアセチレン系ポリマー、ポリフェニレン系ポリマー等の共役ポリエン構造を有するポリマー；

ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルフェノール等のビニルポリマー；

ポリフェニレンエーテル、ポリオキシラン、ポリオキセタン、ポリテトラヒドロフラン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアセタール等のポリエーテル；

ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のフェノール樹脂；

ポリエチレンテレフタレート、ポリフェノールフタレインテレフタレート、ポリカーボネート、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等のポリエステル；

ナイロン－６、ナイロン６６、水溶性ナイロン、ポリフェニレンアミド等のポリアミド；

ゼラチン、カゼイン等のポリペプチド；

ノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、ノボラックエポキシアクリレート及び酸無水物による変性樹脂等のエポキシ樹脂及びその変性物；

その他、ポリウレタン、ポリイミド、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリピロール、ポリアニリン、ポリスルフィド、ポリスルホン、セルロース類等。

【００９０】

上記の樹脂の中では、ビニルポリマーが好ましく用いられ、中でもポリアクリル酸エス

テル、ポリアクリル酸とポリアクリル酸エステルの共重合体が更に好ましく用いられる。
バインダ樹脂の合計量は、着色樹脂組成物の全固形分中の割合として、通常１０～８０重量％、好ましくは２０～７０重量％である。また、色材に対する比率としては、通常２０～５００重量％、好ましくは３０～３００重量％、更に好ましくは５０～２００重量％である。

【００９１】

窒素原子非含有バインダ樹脂のうち、カルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基部分にエポキシ基含有化合物のエポキシ部分を付加させてなる構造を有する樹脂の含まれる割合は、通常０重量％以上、好ましくは２０重量％以上、更に好ましくは３０重量％以上であり、通常１００重量％以下、好ましくは９０重量％以下、更に好ましくは８０重量％以下である。

【００９２】

［１-３］ｃ）窒素原子含有分散剤：

本発明におけるｃ）窒素原子含有分散剤としては、２３０℃３０分加熱したときの全窒素量の残留率（加熱前の全窒素量に対する加熱後の全窒素量の重量比率）が通常９５重量％以下、好ましくは９０重量％以下、更に好ましくは８０重量％以下の分散剤である。また、窒素原子含有分散剤の２３０℃３０分加熱したときの重量の残留率（加熱前の重量に対する加熱後の重量の重量比率）は、９５重量％以下であることが好ましく、９０重量％以下であることが更に好ましい。

【００９３】

本発明において、２３０℃３０分の加熱を行う前に、６０℃で４８時間、１０ｍｍＨｇの条件で減圧乾燥し、溶剤成分を乾固させ、これを加熱前とする。その後、循環式の熱風炉などの加熱炉に入れて２３０℃３０分の加熱を行う。加熱前後の窒素量の測定は、通常、ＣＨＮ計などの元素分析装置を使用し、重量の測定は、通常、精密天秤を使用する。

窒素原子含有分散剤としては、通常、界面活性剤、高分子分散剤などが使用されるが、特に高分子分散剤が好適である。高分子分散剤としては、通常、ウレタン系分散剤、グラフト共重合体型分散剤及び／又はブロック共重合体型分散剤が使用される。

【００９４】

以下、上記の高分子分散剤を詳述する。

［1-3-1］ウレタン系分散剤

ウレタン系分散剤としては、（１）ポリイソシアネート化合物、（２）同一分子内に水酸基を１個または２個有する化合物、（３）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分散樹脂であることが好ましい。

【００９５】

（１）ポリイソシアネート化合物、

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）、ω，ω′－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、α，α，α′，α′－テトラ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、およびこれらの３量体、水付加物、およびこれらのポリオール付加物等が挙げられる。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、併用してもよい。

【００９６】

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剤抽出、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。

【００９７】

（２）同一分子内に水酸基を１個または２個有する化合物

同一分子内に水酸基を１個または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、およびこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数１～２５のアルキル基でアルコキシ化されたものおよびこれら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、およびこれら２種類以上の混合物が挙げられる。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また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およびそれらの２種以上の混合物が挙げられる。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もしくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸とまたはそれらの無水物と反応させるか、または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。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またはこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数１～２５のアルキル基でアルコキシ化された化合物である。

【００９８】

ポリエステルグリコールとしてはジカルボン酸（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）またはそれらの無水物とグリコール（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－プロパンジーオル、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、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－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、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）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、または前記ジオール類または炭素数１～２５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また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およびこれらの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または炭素数１～２５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ε－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。

【００９９】
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。
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。
同一分子内に水酸基を１個または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。
同一分子内に水酸基を１個または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、さらに好ましくは１，０００～４，０００である。

【０１００】
（３）同一分子内に活性水素と３級アミノ基を有する化合物
活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子またはイオウ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。
３級アミノ基は特に限定されないが、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、イミダゾール環またはトリアゾール環が挙げられる。
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－ブタンジアミン等か挙げられる。

【０１０１】
また、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Ｎ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、等の窒素含有ヘテロ６員環が挙げられる。これらの窒素含有ヘテロ環として好ましいものはイミダゾール環またはトリアゾール環である。

【０１０２】
これらのイミダゾール環と一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。また、トリアゾール環と一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。なかでも、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－トリアゾールが好ましい。

【０１０３】
分散樹脂原料の好ましい配合比率は、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個または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、さらに好ましくは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は通常０．２～２５重量部、好ましくは０．３～２４重量部である。

【０１０４】

本発明のウレタン系分散樹脂のＧＰＣで測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は、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１，０００以下では分散性および分散安定性が劣り、２００，０００以上では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。

【０１０５】

本発明のウレタン系分散樹脂の製造は、ポリ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、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化物、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、ジメチルスルホキサイド等の非プロトン性極性溶媒等が用いられる。

【０１０６】

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。

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後の分散樹脂のアミン価で１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲に制御するのが好ましい。より好ましくは５～９５ｍｇＫＯＨ／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、以上の反応で分散樹脂にイソシアネート基が残存する場合にはさらに、アルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を潰すと分散樹脂の経時安定性が高くなるので好ましい。

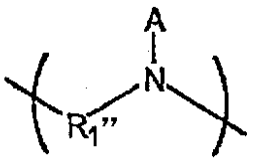
【０１０７】

［1-3-2］窒素原子を含有するグラフト共重合体

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、式（Ｉ）で表される繰り返し単位または／及び式（II）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【０１０８】

【化１５】



(I)

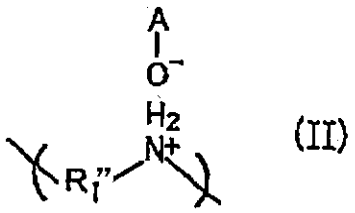
【０１０９】

（式中、R_1''は炭素数１～５のアルキレン基を表し、Ａは水素原子または下記式（III）～（Ｖ）のいずれかを表す。）

上記式（Ｉ）中、R_1''は、メチレン、エチレン、プロピレン等の直鎖状または分岐状の炭素数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。Ａは水素原子または下記式（III）～（Ｖ）のいずれかを表すが、好ましくは式（III）である。

【０１１０】

【化１６】



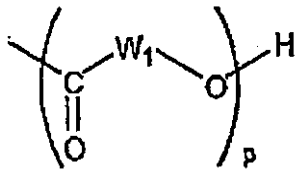
(II)

【０１１１】

上記式（II）中、R_1''、Ａは、式（Ｉ）のR_1''、Ａと同義である。

【０１１２】

【化１７】



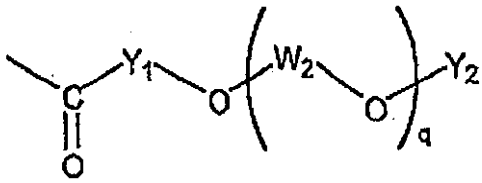
(III)

【０１１３】

上記式（III）中、W_1は炭素数２～１０の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し、中でもブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等の炭素数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。

【０１１４】

【化１８】



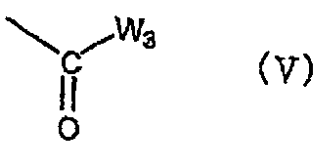
(IV)

【０１１５】

上記式（IV）中、Y_1は２価の連結基を表し、中でもエチレン、プロピレン等の炭素数１～４のアルキレン基とエチレンオキシ、プロピレンオキシ等の炭素数１～４のアルキレンオキシ基が好ましい。W_2はエチレン、プロピレン、ブチレン等の直鎖状または分岐状の炭素数２～１０のアルキレン基を表し、中でもエチレン、プロピレン等の炭素数２～３のアルキレン基が好ましい。Y_2は水素原子または－ＣＯ－R_2（R_2はエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等の炭素数１～１０のアルキル基を表し、中でもエチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数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。

【０１１６】

【化１９】



(V)

【０１１７】

上記式（Ｖ）中、W_3は炭素数１～５０のアルキル基または水酸基を１～５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。

本発明のグラフト共重合体における式（Ｉ）または（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、合計で通常５０モル％以上であり、好ましくは７０モル％以上である。式（Ｉ）で表される繰り返し単位と、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、好ましくは式（Ｉ）の繰り返し単位の方を多く含有していた方が好ましい。式（Ｉ）または式（II）で表される繰り返し単位の合計数は、通常１～１００、好ましくは１０～７０、更に好ましくは２０～５０である。また、式（Ｉ）及び式（II）以外の繰り返し単位を含んでいてもよく、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。本発明のグラフト共重合体は、その末端が－ＮＨ$_2$及び－Ｒ$_1$－ＮＨ$_2$（Ｒ$_1$は、前記Ｒ$_1$と同義）のものが好ましい。

【０１１８】

尚、本発明の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。

上記分散剤のＧＰＣで測定した重量平均分子量としては、３０００～１０００００が好ましく、５０００～５００００が特に好ましい。重量平均分子量が３０００未満であると、色材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、１００００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ため好ましくない。

【０１１９】

上記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。

［1-3-3］側鎖に４級アンモニウム塩基を有するＡブロックと、４級アンモニウム塩基を有さないＢブロックとからなる、Ａ－Ｂブロック共重合体及び／又はＢ－Ａ－Ｂブロック共重合体

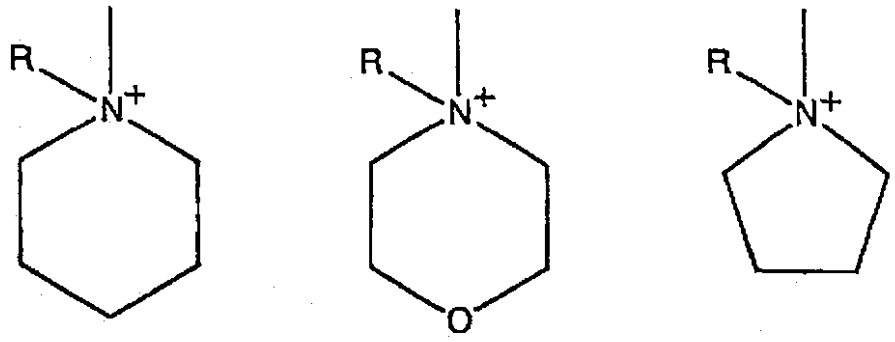
分散剤のブロック共重合体を構成するＡブロックは、４級アンモニウム塩基、好ましくは－N+Ｒ$_{1a}$Ｒ$_{2a}$Ｒ$_{3a}$・Ｙ-（但し、Ｒ$_{1a}$、Ｒ$_{2a}$及びＲ$_{3a}$は、各々独立に、水素原子、又は置換されていてもよい環状若しくは鎖状の炭化水素基を表す。或いは、Ｒ$_{1a}$、Ｒ$_{2a}$及びＲ$_{3a}$のうち２つ以上が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。Ｙ-は、対アニオンを表す。）で表わされる４級アンモニウム塩基を有する。この４級アンモニウム塩基は、直接主鎖に結合していても良いが、２価の連結基を介して主鎖に結合していても良い。

【０１２０】

－N+Ｒ$_{1a}$Ｒ$_{2a}$Ｒ$_{3a}$において、Ｒ$_{1a}$、Ｒ$_{2a}$及びＲ$_{3a}$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、例えば下記のものが挙げられる。

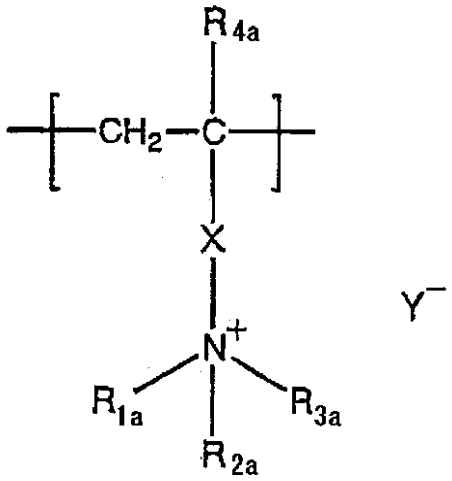
【０１２１】

【化２０】



【０１２２】

（上記式中、ＲはＲ$_{1a}$～Ｒ$_{3a}$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$_{1a}$Ｒ$_{2a}$Ｒ$_{3a}$におけるＲ$_{1a}$～Ｒ$_{3a}$として、より好ましいのは、置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基である。
Ａブロックとしては、特に、下記一般式（１）で表わされる部分構造を含有するものが好ましい。
【０１２３】
【化２１】



(1)

【０１２４】
（上記一般式（１）中、Ｒ$_{1a}$、Ｒ$_{2a}$、Ｒ$_{3a}$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$_{1a}$、Ｒ$_{2a}$及びＲ$_{3a}$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$_{4a}$は、水素原子又はメチル基を表す。Ｘは、２価の連結基を表し、Ｙ-は、対アニオンを表す。）
上記一般式（１）において、２価の連結基Ｘとしては、例えば、炭素数１～１０のアルキレン基、アリーレン基、－ＣＯＮＨ－Ｒ$_{5a}$－、－ＣＯＯ－Ｒ$_{6a}$－（但し、Ｒ$_{5a}$及びＲ$_{6a}$は、直接結合、炭素数１～１０のアルキレン基、又は炭素数１～１０のエーテル基（－Ｒ$_{7a}$－Ｏ－Ｒ$_{8a}$－：Ｒ$_{7a}$及びＲ$_{8a}$は、各々独立にアルキレン基）を表わす。）等が挙げられ、好ましくは－ＣＯＯ－Ｒ$_{6a}$－である。
【０１２５】
また、対アニオンのＹ-としては、Ｃｌ-、Ｂｒ-、Ｉ-、ＣｌＯ$_4$-、ＢＦ$_4$-、ＣＨ$_3$ＣＯＯ-、ＰＦ$_6$-等が挙げられる。
上記の如き特定の４級アンモニウム塩基を含有する部分構造は、１つのＡブロック中に２種以上含有されていてもよい。その場合、２種以上の４級アンモニウム塩基含有部分構造は、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。また、該４級アンモニウム塩基を含有しない部分構造が、Ａ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を含まない部分構造の、Ａブロック中の含有量は、好ましくは０～５０重量％、より好ましくは０～２０重量％であるが、かかる４級アンモニウム塩基非含有部分構造はＡブロック中に含まれないことが最も好ましい。
【０１２６】
一方、分散剤のブロック共重合体を構成するＢ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、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、Ｎ，Ｎ－ジ

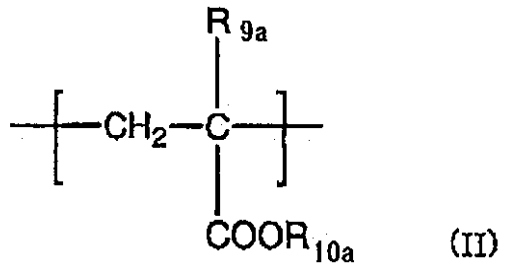
メチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマー；（メタ）アクリル酸クロライドなどの（メタ）アクリル酸塩系モノマー；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系モノマー；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；Ｎ－メタクリロイルモルホリン、などのコモノマーを共重合させたポリマー構造が挙げられる。

【０１２７】

Ｂブロックは、特に下記一般式（II）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であることが好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリレート」等は、「アクリル又はメタクリル」、「アクリレート又はメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味するものとする。

【０１２８】

【化２２】



(II)

【０１２９】

（上記一般式（II）中、R_{9a}は、水素原子又はメチル基を表す。R_{10a}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ル基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。）

上記（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Ｂ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Ｂ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、４級アンモニウム塩基を含有しないＢブロック中に存在する場合、各部分構造は該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。Ｂ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、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（メタ）アクリル酸エステル系モノマー以外の部分構造はＢブロック中に含まれないことが最も好ましい。

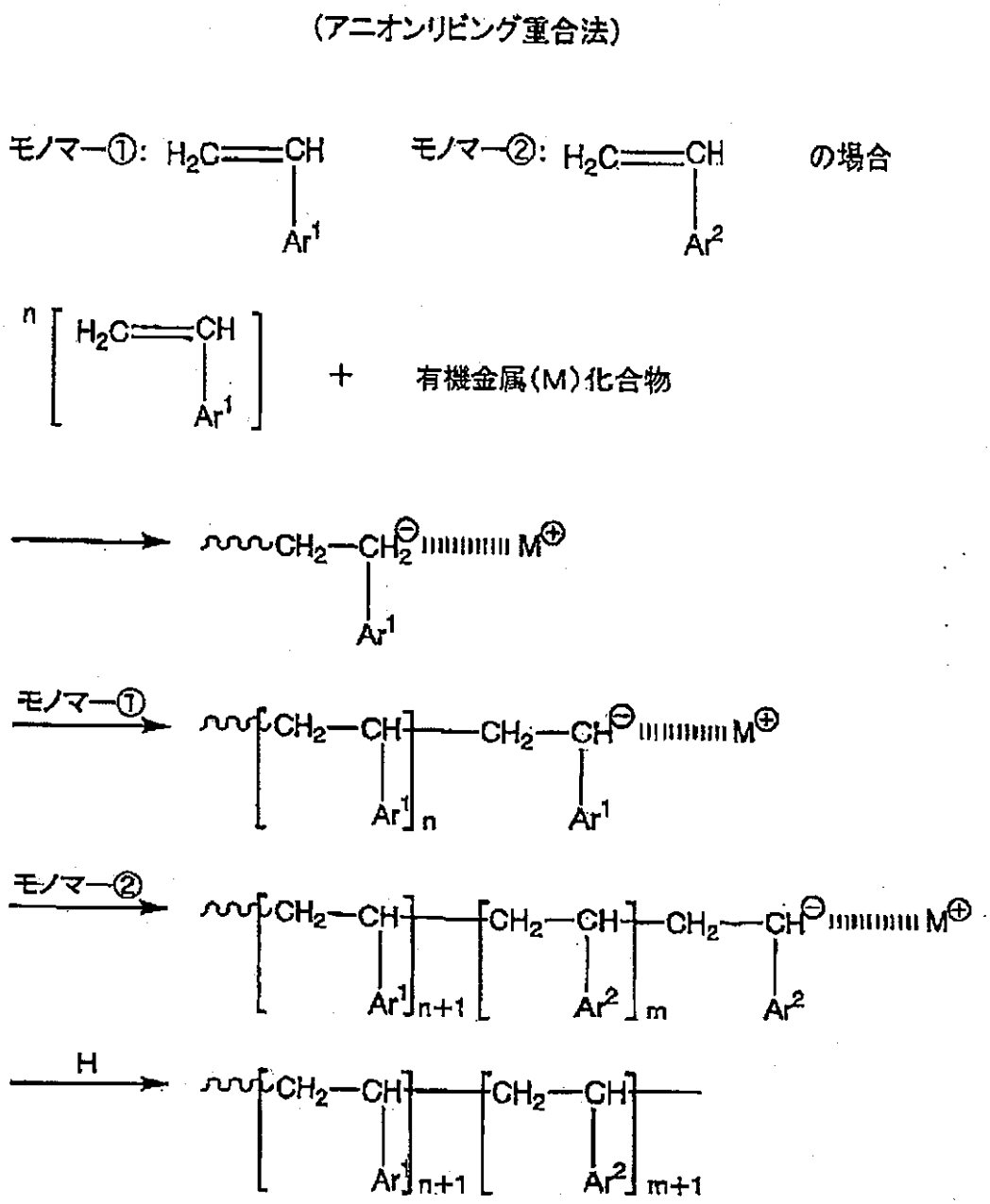
【０１３０】

本発明で用いる分散剤は、このようなＡブロックとＢブロックとからなる、Ａ－Ｂブロック又はＢ－Ａ－Ｂブロック共重合型高分子化合物であるが、このようなブロック共重合体は、例えば以下に示すリビング重合法にて調製される。

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。アニオンリビング重合法は、重合活性種がアニオンであり、例えば下記スキームで示される。

【０１３１】

【化２３】



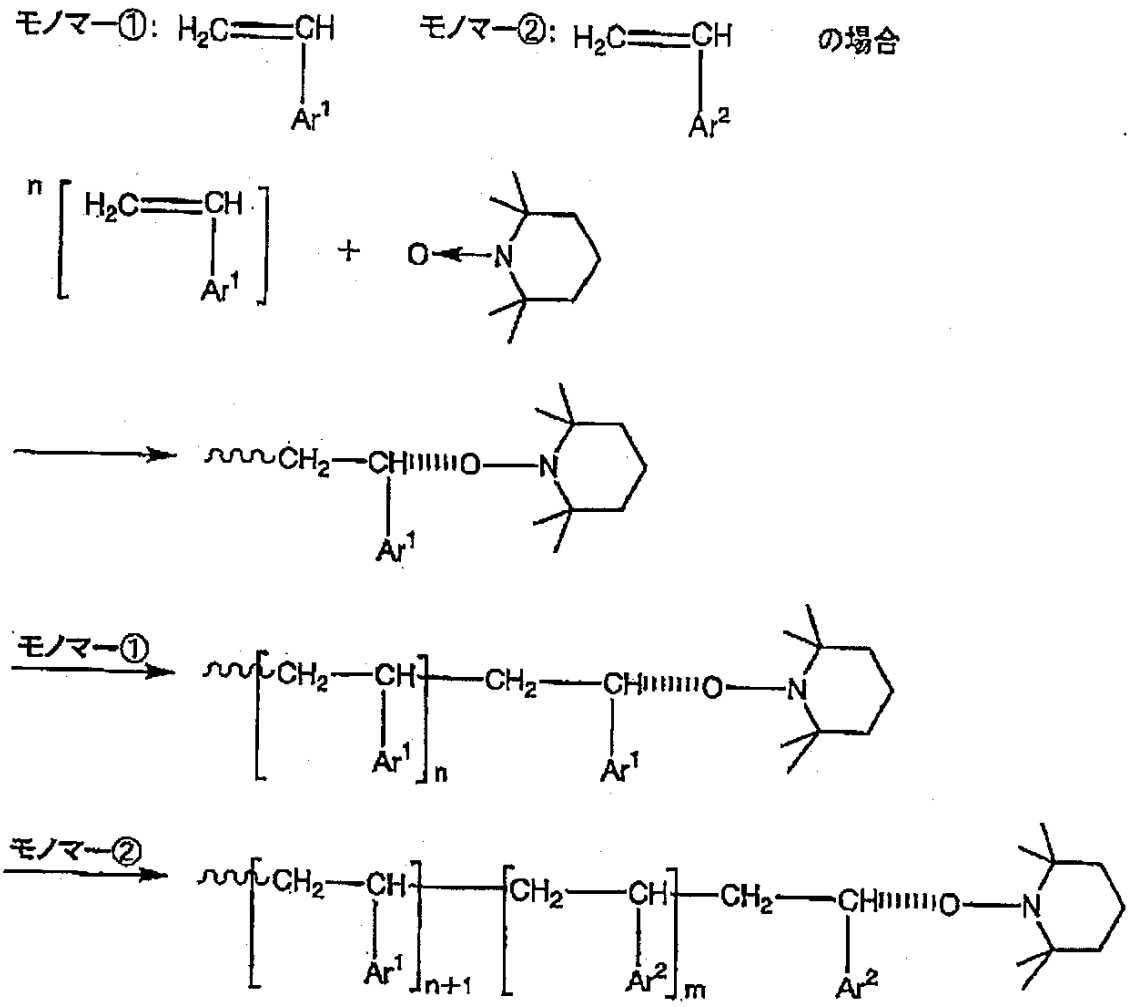
【０１３２】

ラジカルリビング重合法は重合活性種がラジカルであり、例えば下記スキームで示される。

【０１３３】

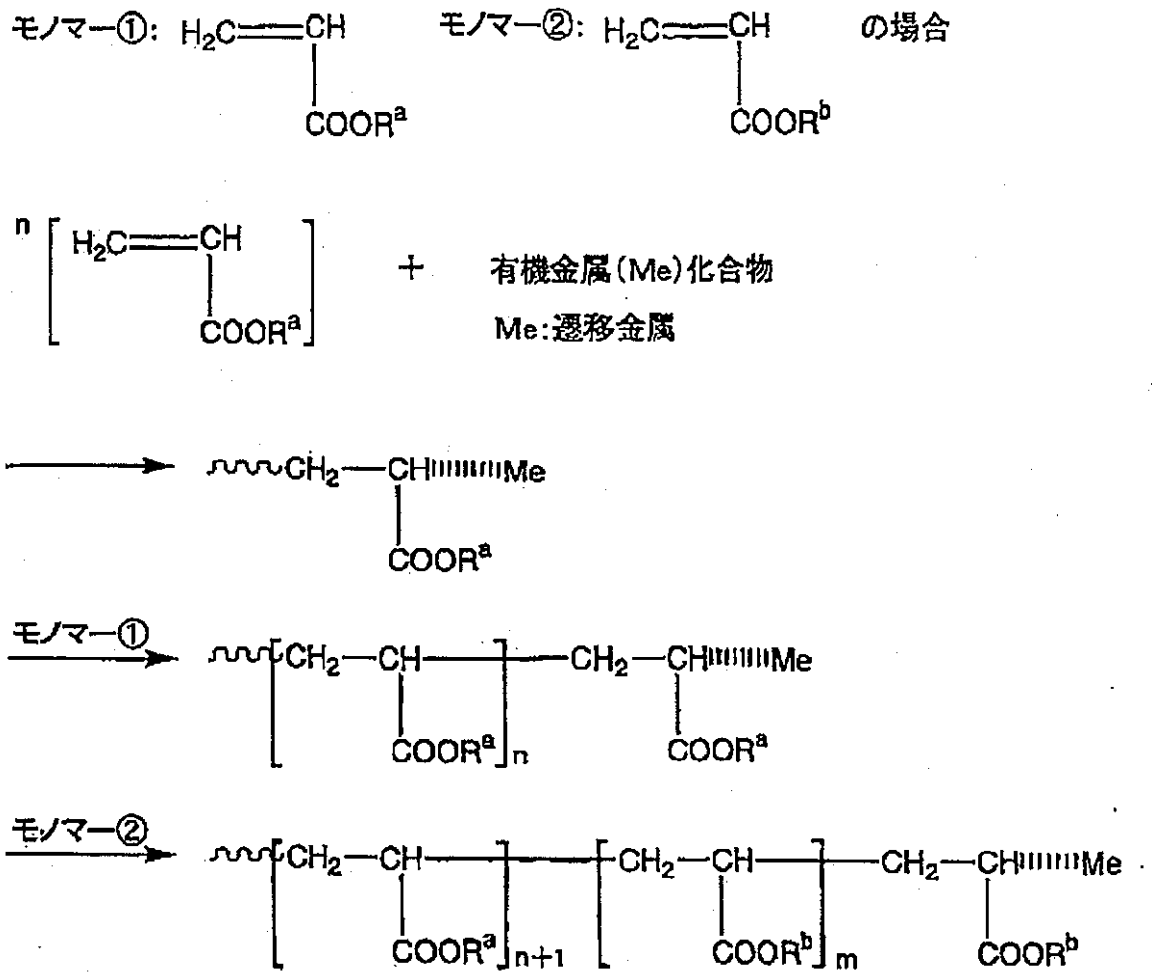
【化２４】

（ラジカルリビング重合法：ニトロキシル法）



【０１３４】

【化２５】



【０１３５】

なお、本発明で用いる分散剤を合成するに際しては、特開平９－６２００２号公報や、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985), 18, 1037 (1986), 右手浩一、畑田耕一、高分子加工、３６、３６６（１９８７）, 東村敏延、沢本光男、高分子論文集、４６、１８９（１９８９）, M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Sic, 109, 4737 (1987), 相田卓三、井上祥平、有機合成化学、４３, ３００（１９８５）, D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987) などに記載の公知の方法を採用することができる。

【０１３６】

本発明で用いる分散剤がＡ－Ｂブロック共重合体であっても、Ｂ－Ａ－Ｂブロック共重合体であっても、その共重合体を構成するＡブロック／Ｂブロック比（重量比）は、通常１／９９以上、中でも５／９５以上、また、通常８０／２０以下、中でも６０／４０以下の範囲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。

【０１３７】

また、本発明で用いるＡ－Ｂブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｂブロック共重合体１ｇ中の４級アンモニウム塩基の量は、通常０．１～１０ｍｍｏｌであることが好ましく、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。
なお、このようなブロック共重合体中には、通常、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があるが、そのアミン価は１～１００ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ程度である。なお、アミン価は、塩基性アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてＫＯＨのｍｇ数で表した値である。

【０１３８】

また、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く、通常１０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ以下であり、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均で、通常１０００以上、１００，０００以下の範囲が好ましい。ブロック共重合体の分子量が１０００未満であると分散安定性が低下し、１００，０００を超えると現像性、解像性が低下する傾向にある。窒素原子を含有するグラフト共重合体であることが必須である。本発明では、この特定の分散剤と、後述の特定のバインダ樹脂とを組み合わせて使用することによって、分散安定性を保ちつつ、着色樹脂組成物により形成される塗膜と基板との現像時の高い密着性、及び未溶解物の残存抑制を達成し得る。

【０１３９】

また、本発明における分散剤は、前記ブロック共重合体に加えて、リン酸エステル型分散剤を含有することが好ましい。これによって、現像時の溶解性が良好になる。

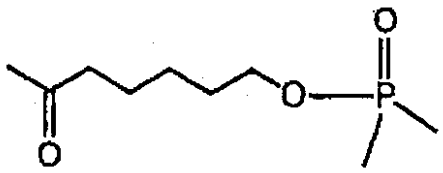
リン酸エステルは、１～３級エステルのどれでも良いが、分散性能の点から、１級エステルが好ましい。リン酸と結合する部分の構造は、例えばポリカプロラクトンなどのポリエステル、ポリエチレングリコールなどのポリエーテルに代表される、末端に水酸基を持つ構造が挙げられる。これらは、ポリエステルとポリエーテルの共重合体でも差し支えない。また、ポリエステル鎖及び／又はポリエーテル鎖の片末端に（メタ）アクリレートなどの二重結合を有し、他のラジカル重合性化合物と共重合体を形成しても良い。

【０１４０】

具体的に、リン酸エステルとしては、下記構造式（３）で表わされる部分構造を有するものが好ましい。

【０１４１】

【化２６】



(3)

【０１４２】

この様なリン酸エステルの合成法としては、例えば特公昭５０－２２５３６号、特開昭５８－１２８３９３号に記載の方法によって製造することができる。

上記リン酸エステル型分散剤の分子量Ｍｗは、通常２００以上、また、通常５０００以下、好ましくは１０００以下の範囲である。元来、現像溶解性を付与する目的で添加しているため、あまり高分子量にすることは好ましくない。

【０１４３】

また、上記リン酸エステル型分散剤の含有量は、前記ブロック共重合体１００重量部に対して、通常５重量部以上、好ましくは１０重量部以上、また、通常１００重量部以下、好ましくは８０重量部以下である。リン酸エステルの割合が少な過ぎると、十分な現像溶解性が発現されないおそれがある。一方、逆にリン酸エステルの割合が多過ぎても、効果は飽和して、逆に分散性が低下するおそれがある。

【０１４４】

窒素原子含有分散剤は、単独で使用しても２種類以上の窒素原子含有分散剤を混合して

もよい。２種類以上の窒素原子含有分散剤を混合する場合は、上記の残留率は、各窒素原子含有分散剤を各混合比率で合わせたものの全体における残留率と定義する。

窒素原子含有分散剤中の窒素原子の形態としては、アミノ基、４級アンモニウム塩などが好ましい。これらの官能基は、通常、塩基性を有するため顔料および顔料誘導体などの酸性基と配位し易く、その結果、分散安定化に寄与するためである。分散剤のアミン価は、通常２～１００ＫＯＨｍｇ／ｇ、好ましくは３～８０ＫＯＨｍｇ／ｇである。アミン価が低すぎる場合は塩基性が不十分で分散安定性に乏しく、アミン価が高すぎる場合は液晶の電圧保持率を低下させ、その結果、表示不良を起こし易くなり好ましくない。

【０１４５】

窒素原子含有分散剤の色材に対する重量比率は、０．０１以上０．５以下である。好ましくは０．０２以上であり、また、好ましくは０．３以下であり、更に好ましくは０．２以下である。分散剤の比率が多すぎる場合は、電圧保持率に対する悪影響があり、表示ムラ、焼き付け等の表示不良を引き起こし、逆に少なすぎる場合は、分散性が十分に発現されず、高透過率および高い粘度安定性を達成できない。

【０１４６】

［１-４］ｄ）溶剤：

ｄ）溶剤は、本発明の着色樹脂組成物において、ａ）色材、ｂ）バインダ樹脂、ｃ）分散剤の他、場合により配合した上記以外の成分などを溶解または分散させ、粘度を調節する様に機能する。

溶剤としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、ｎ－ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、ｎ－ヘキサン、ジエチルエーテル、イソプレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、ｎ－オクタン、バルソル＃２、アプコ＃１８ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルアセテート、アプコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、ソーカルソルベントＮｏ．１及びＮｏ．２、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ＃１５０、（ｎ，ｓｅｃ，ｔ－）酢酸ブチル、ヘキセン、シェルＴＳ２８　ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾエート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール－ｔ－ブチルエーテル、メチルエチルケトン、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、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピオン酸、３－エトキシプロピオン酸、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、ジグライム、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、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－ｔ－ブチルエーテル、３－メチル－３－メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、３－メチルー３ーメトキシブチルアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、１種を単独で使用しても、２種以上を併用して使用してもよい。

【０１４７】

本発明の着色樹脂組成物全体に占める溶剤の含有量は、特に制限はないが、その上限は

通常９９重量％とする。溶剤が９９重量％を超える場合は、色材、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、溶剤含有量の下限は、塗布に適した粘性などを考慮して、通常７５重量％、好ましくは８０重量％、更に好ましくは８２重量％である。

【０１４８】

［１－５］ｅ）光重合開始剤系：

本発明の着色樹脂組成物には、光を直接吸収し、または、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光重合開始剤系成分を配合することが必須である。なお、本発明において「光重合開始剤系」とは、光重合開始剤に加速剤、増感色素などの付加剤が併用されている混合物を意味する。

【０１４９】

［１－５－１］オキシムエステル系化合物

本発明はｅ）光重合開始剤系の光重合開始剤として、オキシムエステル系化合物を含有することが特徴である。

ｅ）のオキシムエステル系化合物は下記一般式（１）の構造を有するものが挙げられる。

【０１５０】

【化２７】



・・・・（1）

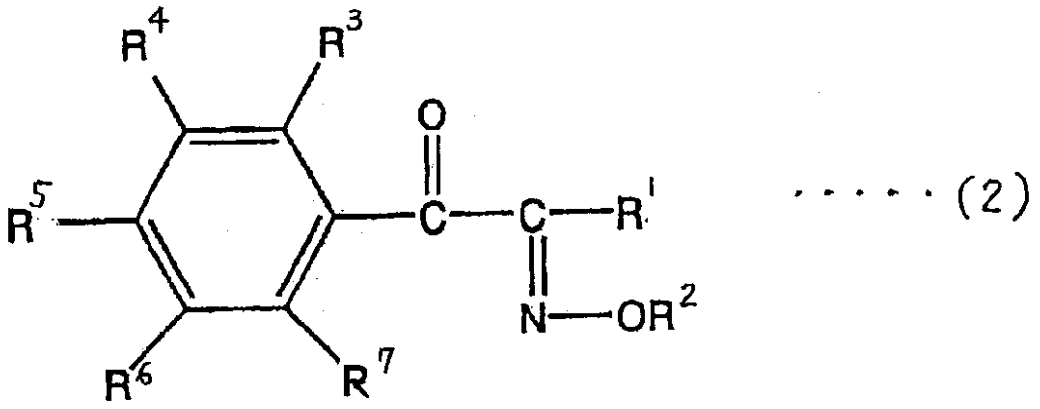
【０１５１】

（式中、R^2はそれぞれ置換されていてもよい炭素数２～１２のアルカノイル基、炭素数４～６のアルケノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基又はフェノキシカルボニル基を示す。）

また、好ましいオキシムエステル系化合物として、一般式（２）で示される化合物が挙げられる。

【０１５２】

【化２８】



・・・・・（2）

【０１５３】

（式中、R^1は、それぞれ置換されていてもよいフェニル基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルカノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アミド基又はニトロ基を示し、R^2は、それぞれ置換されていてもよい炭素数２～１２のアルカノイル基、炭素数４～６のアルケノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基又はフェノキシカルボニル基を示し、R^3、R^4、R^5、R^6及びR^7は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基

、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～８のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルカノイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基又は、－ＯＲ[8]、－ＳＲ[9]、－ＳＯＲ[9]、－SO_2R^9もしくは－ＮＲ[10]Ｒ[11]を示し、かつ、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]及びＲ[7]の少なくとも一つは、－ＯＲ[8]、－ＳＲ[9]又は－ＮＲ[10]Ｒ[11]を示す。ただし、Ｒ[8]は、水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～８のアルカノイル基、炭素数３～１２のアルケニル基、炭素数３～６のアルケノイル基、フェニル基又は－$(CH_2CH_2O)_nH$（ｎは１～２０の整数）を示し、Ｒ[9]は、水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～１２のアルケニル基又はフェニル基を示し、Ｒ[10]及びＲ[11]は、互いに独立して、水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～４のヒドロキシアルキル基、炭素数３～５のアルケニル基又はフェニル基を示し、かつＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]及びＲ[7]は互いに結合し環構造を形成してもよい。）

このオキシムエステル系化合物は、それ自体公知の化合物であり、例えば、特開２０００－８００６８号公報に記載されている一連の化合物の一種である。

【０１５４】

上記オキシムエステル系化合物のうち、好ましい化合物の置換基を以下に示す。

Ｒ[1]：置換されていてもよい炭素数１～１０であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数２～８のアルキル基であるが、さらに好ましくは炭素数５～７であり、特にヘキシル基が好ましい。

【０１５５】

Ｒ[2]：アセチル基、ベンゾイル基、４－メチルベンゾイル基、４－クロロベンゾイル基、２，４，６－トリクロロベンゾイル基又は３－メチルベンゾイル基等が挙げられる。好ましくはアセチル基、ベンゾイル基であるが、特にベンゾイル基が好ましい。

Ｒ[3]、Ｒ[6]、Ｒ[7]：水素原子

Ｒ[4]：水素原子又はメトキシ基

Ｒ[5]：メチルメルカプト基、フェニルメルカプト基又は１，４－オキサジル基

Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]及びＲ[7]は互いに結合し環構造を形成してもよいとは、Ｒ[3]～Ｒ[7]のうち２以上が結合して環構造を形成してもよいことを意味する。

【０１５６】

更に具体的な化合物を、置換基Ｒ[1]，Ｒ[2]，Ｒ[4]及びＲ[5]の組合せをもって一覧表に示すと表１の通りである。なお、表１に記載のないＲ[3]，Ｒ[6]，Ｒ[7]はいずれも水素原子である。表１の化合物においては２１番及び２２番の化合物が好ましく、特に２１番の化合物が好ましい。

【０１５７】

【表１】

表1

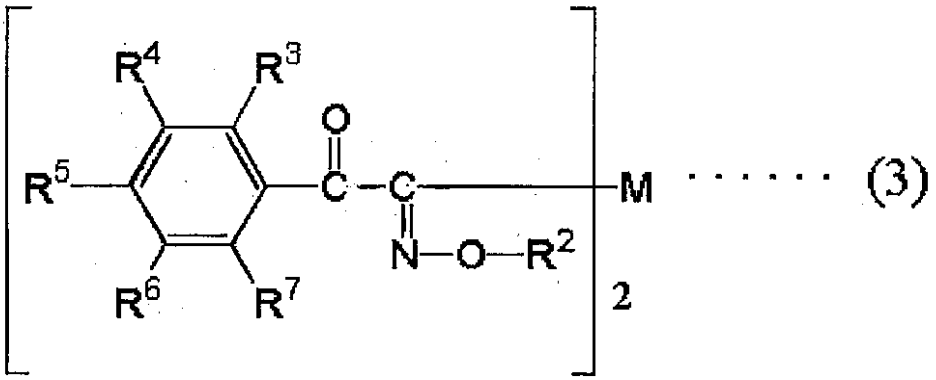
化合物番号	R^1–	R^2–	R^4–	R^5–
1	C_2H_5–	CH_3CO–	H	CH_3S–
2	C_2H_5–	C_6H_5CO–	H	CH_3S–
3	C_2H_5–	CH_3CO–	H	1,4-オキサジル–
4	C_2H_5–	C_6H_5CO–	H	1,4-オキサジル–
5	C_2H_5–	CH_3CO–	CH_3O–	CH_3O–
6	C_2H_5–	C_6H_5CO–	CH_3O–	CH_3O–
7	C_6H_5–	CH_3CO–	H	CH_3S–
8	C_2H_5–	CH_3CO–	H	CH_3O–
9	C_2H_5–	C_6H_5CO–	H	CH_3O–
10	C_2H_5–	CH_3CO–	H	C_6H_5S–
11	C_2H_5–	C_6H_5CO–	H	C_6H_5S–
12	C_2H_5–	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CO$–	H	CH_3S–
13	CH_3–	C_6H_5CO–	H	CH_3S–
14	n−C_6H_{13}–	CH_3CO–	H	CH_3S–
15	n−C_6H_{13}–	C_6H_5CO–	H	CH_3S–
16	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)$–	C_6H_5CO–	H	CH_3S–
17	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)$–	CH_3CO–	H	CH_3S–
18	n−C_6H_{13}–	4−$CH_3C_6H_4CO$–	H	C_6H_5S–
19	n−C_6H_{13}–	4−ClC_6H_4CO–	H	C_6H_5S–
20	n−C_6H_{13}–	3−$CH_3C_6H_4CO$–	H	C_6H_5S–
21	n−C_6H_{13}–	C_6H_5CO–	H	C_6H_5S–
22	n−C_3H_7–	CH_3CO–	H	CH_3S–
23	n−C_3H_7–	CH_3CO–	H	C_6H_5S–
24	n−C_3H_7–	C_6H_5CO–	H	CH_3S–

【０１５８】

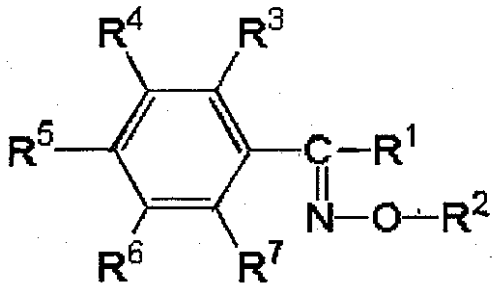
他のオキシムエステル系化合物として、下記一般式（３）、（４）及び（５）で表される化合物が挙げられる。

【０１５９】

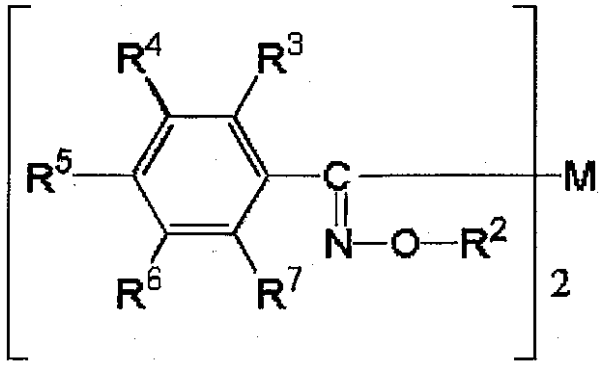
【化２９】



(3)



(4)



(5)

【０１６０】

（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6及びR^7は、前記一般式（２）における定義と同様であり、R^4～R^6は互いに結合して環構造を形成してもよい。また、Mは、C_1－C_{12}アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、－（ＣＯ）Ｏ－（C_2－C_{12}アルキレン）－Ｏ（ＣＯ）－、－（ＣＯ）Ｏ－（$CH_2CH_2O)_n$－（ＣＯ）－又は－（ＣＯ）－（C_2－C_{12}アルキレン）－（ＣＯ）－を表す。）

上記オキシムエステル系化合物のうち、好ましくは一般式（４）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられ、更に好ましい一般式（４）で示されるオキシムエステル系化合物の置換基を以下に示す。

【０１６１】

R^1：置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数１～６であるが、更に好ましくは炭素数１～３であり、特にメチル基が好ましい。

R^2：置換されていてもよい炭素数２～１０のアルカノイル基又はベンゾイル基であり、炭素数２～１０のアルカノイル基としては、例えばエタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基等が挙げられる。好ましくは炭素数２～５であるが、更に好ましくは炭素数２～３であり、特にエタノイル基が好ましい。

【０１６２】

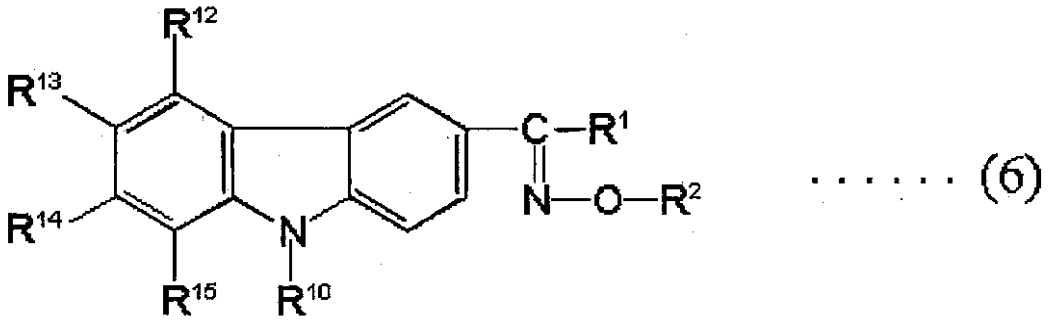
R^3～R^7：水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～１２のアルケノイル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、又は－$NR^{10}R^{11}$であり、R^4～R^6は互いに結合して環構造を形成してもよい。R^3及びR^7は、共に水素原子であることが好ましい。また、R^3、R^7が共に水素原子であり、かつ、R^4、R^5及びR^6の少なくとも一つは、－$NR^{10}R^{11}$であるのが更に好ましい。また、R^3、R^7が共に水素原子であり、かつ、R^4、R^5及びR^6のうち、少なくとも一つは、－$NR^{10}R^{11}$であり、かつ、少なくとも一つは、置換されていてもよいフェニル基であるのが特に好ましい。この場合、フェニル基に置換されていてもよい置換基は、それぞれ置換されていてもよいフェニル基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルカノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アミド基又はニトロ基が挙げられる。好ましくは置換されていてもよいベンゾイル基であるが、更に好ましくはトルオイル基であり、特にｏ－トルオイル基が好ましい。R^4～R^6が互いに結合して形成してもよい環構造は、R^4～R^6のうち２以上のいずれ同士が結合していても良い。また、環構造は芳香族環、脂肪族環、複素環のいずれでも良いが、好ましくは複素環であり、更に好ましくはヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ５員環又は６員環であり、特にヘテロ５員環が好ましい。

【０１６３】

上記オキシムエステル系化合物のうち、更に好ましくは下記一般式（６）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられる。

【０１６４】

【化３０】



・・・・・・(6)

【０１６５】

（式中、R^1は、置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、R^2は、それぞれ置換されていてもよい炭素数２～１０のアルカノイル基、ベンゾイル基であり、R^{10}は、互いに独立して、水素原子、それぞれ置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～４のヒドロキシアルキル基、炭素数３～５のアルケニル基又はフェニル基を示し、R^{10}は、R^{10}が結合する窒素原子を介して結合する芳香族環の双方又は一方の更なる置換基又は芳香族環の炭素原子の一つと結合して環構造を形成してもよく、R^{12}、R^{13}、R^{14}及びR^{15}は、互いに独立して、それぞれ置換されていてもよいフェニル基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、炭素数２～２０のアルカノイル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アミド基又はニトロ基を示す。）

上記オキシムエステル系化合物のうち、好ましい化合物の置換基を以下に示す。

【０１６６】

R^1：置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数１～６であるが、更に好ましくは炭素数１～３であり、特にメチル基が好ましい。

R^2：置換されていてもよい炭素数２～１０のアルカノイル基であり、例えばエタノイル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基等が挙げられる。好ましくは炭素数２～５であるが、更に好ましくは炭素数２～３であり、特にエタノイル基が好ましい。　R^{10}：置換されていてもよい炭素数１～１２のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。好ましくは炭素数２～８であるが、更に好ましくは炭素数２～６であり、特にエチル基が好ましい。

【０１６７】

R^{12}、R^{14}及びR^{15}：水素原子

R^{13}：置換されていてもよいベンゾイル基が挙げられ、好ましくはトルオイル基であるが、特にｏ－トルオイル基が好ましい。

上記一般式（３）、（４）、（５）及び（６）で示される化合物も同様にそれ自体公知の化合物であり、例えば、特開２０００－８００６８号公報に記載されている一連の化合物の一種である。

【０１６８】

また、本発明の光重合開始剤として上記オキシムエステル系化合物を単独で使用することができるが、他の光重合開始剤と併用することもでき、併用による高感度化が期待できる。このような光重合開始剤として、例えば、特開昭５９－１５２３９６号、特開昭６１－１５１１９７号各公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物や、特開昭５８－４０３０２３号公報、特公昭４５－３７３７７号公報、特開平１０－３９５０３号公報等に記載のヘキサアリールビイミダゾール誘導体、ハロメチル－ｓ－トリアジン誘導体、Ｎ－フェニルグリシン等のＮ－アリール－α－アミノ酸類、Ｎ－アリール－α－アミノ酸塩類、Ｎ－アリール－α－アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、「ファインケミカル」（１９９１年、3月1日号、ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．４）の第１６～２６頁に記載されている、ジアルキルアセトフェノン系、ベンゾイン、チオキサントン誘導体、特開平４－２２１９５８号公報、特開平４－２１９７５６号公報等に記載されている、チタノセンとキサンテン色素、α-アミノアルキルフェノン系化合物、アミノ基又はウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組み合わせた系、等が挙げられる。

【０１６９】

本発明で用いることができる重合開始剤の具体的な例を以下に列挙する。

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

2－トリクロロメチル－5－（2′－ベンゾフリル）－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5－〔β－（2′－ベンゾフリル）ビニル〕－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5－〔β－（2′－（6″－ベンゾフリル）ビニル）〕－1，3，4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5一フリル－1，3，4－オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体；

2－（2′－クロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、2－（2′－クロロフェニル）－4，5－ビス（3′－メトキシフェニル）イミダゾール2量体、2－（2′－フルオロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、2－（2′－メトキシフエニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール2量体、（4′－メトキシフエニル）－4，5－ジフェニル

イミダゾール2量体等のイミダゾール誘導体；
ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；
2－メチルアントラキノン、2－エチルアントラキノン、2－t－ブチルアントラキノン、1－クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体；
ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2－メチルベンゾフェノン、3－メチルベンゾフェノン、4－メチルベンゾフェノン、2－クロロベンゾフェノン、4－ブロモベンゾフェノン、2－カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；
2，2－ジメトキシ－2－フェニルアセトフェノン、2，2－ジエトキシアセトフェノン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、α－ヒドロキシ－2－メチルフェニルプロパノン、1－ヒドロキシ－1－メチルエチル－（p－イソプロピルフェニル）ケトン、1－ヒドロキシ－1－（p－ドデシルフェニル）ケトン、2－メチル－（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；
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；
p－ジメチルアミノ安息香酸エチル、P－ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体；9-フェニルアクリジン、9-（p-メトキシフェニル）アクリジン等のアクリジン誘導体；9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；
ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体；
ジ－シクロペンタジエニル－Ti－ジ－クロライド、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－フェニル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，4，5，6－ペンタフルオロフェニル－1一イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，5，6－テトラフルオロフェニル－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，4，6－トリフルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，6一ジープルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，4－ジ－フルオロフエニ－1－イル、ジ－メチルシクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，3，4，5，6－ペンタフルオロフェニ－1－イル、ジ－メチルシクロペンタジェニル－Ti－ビス－2，6－ジ－フルオロフェニ－1－イル、ジ－シクロペンタジェニル－Ti－2，6－ジ－フルオロ－3－（ピル－1－イル）－フェニ－1－イル等のチタノセン誘導体；
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等のα-アミノアルキルフェノン系化合物。

【０１７０】

光重合開始剤系成分を構成する加速剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等のＮ，Ｎ－ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール等の複素環を有するメルカプト化合物又は脂肪族多官能メルカプト化合物等が用いられる。光重合開始剤及び加速剤は、それぞれ二種類以上の混合物であってもよい。

【０１７１】

上記光重合開始剤系成分の配合率は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中、通常０．１重量％以上、好ましくは０．５重量％以上、更に好ましくは０．７重量％以上、また、通常３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下である。配合率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、現像不良を誘起させることがある。

【０１７２】

また、これらは、光重合開始剤及び加速剤を各々複数種混合して用いてもよいが、好ましい光重合剤、加速剤の組み合わせとしては、イミダゾール誘導体とメルカプト化合物の

組み合わせが挙げられ、特にヘキサアリールビイミダゾール誘導体と芳香族メルカプト化合物の組み合わせが挙げられる。これらの開始剤を組み合わせることにより、さらに紫外線への感光性（感度）が上がる。

【０１７３】

光重合開始剤系成分には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素を配合させることができる。これら増感色素としては、特開平４－２２１９５８号、同４－２１９７５６号各公報に記載のキサンテン色素、特開平３－２３９７０３号、同５－２８９３３５号各公報に記載の複素環を有するクマリン色素、特開平３－２３９７０３号、同５－２８９３３５号各公報に記載の３－ケトクマリン化合物、特開平６－１９２４０号公報に記載のピロメテン色素、その他、特開昭４７－２５２８号、同５４－１５５２９２号、特公昭４５－３７３７７号、特開昭４８－８４１８３号、同５２－１１２６８１号、同５８－１５５０３号、同６０－８８００５号、同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号各公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

【０１７４】

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

【０１７５】

本発明に係る着色樹脂組成物中に占める増感色素の配合率は、着色樹脂組成物の全固形分中、通常０重量％以上、好ましくは０．２重量％以上、更に好ましくは０．５重量％以上、また、通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下の範囲である。

光重合開始剤系の割合は、本発明の着色樹脂組成物中の全固形分に対し、通常０．１～３０重量％、好ましくは０．５～２０重量％、更に好ましくは０．７～１０重量％である。光重合開始剤系の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、現像不良の原因となることがあるので好ましくない。

【０１７６】

［１-６］その他の成分

［１－６－１］光重合性モノマー：

本発明の着色樹脂組成物には、光重合性モノマーを含有してもよい。光重合性モノマーは、重合可能な低分子化合物であれば特に制限はないが、エチレン性二重結合を少なくとも１つ有する付加重合可能な化合物（以下、「エチレン性化合物」と称す）が好ましい。

斯かる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、光重合開始系の作用により付加重合して硬化する。なお、本発明において「単量体」とは、いわゆる高分子物質に相対する概念を意味し、狭義の単量体以外に、二量体、三量体、オリゴマー等も含有する概念を意味する。

【０１７７】

上記の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類、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類、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類、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸およ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など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類、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などが挙げられる。

【０１７８】

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類としては、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。更に、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、または、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。

【０１７９】

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類としては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸およ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類は、必ずしも単一物である必要はなく、混合物であってもよい。代表例としては、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸およ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などが挙げられる。

【０１８０】

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、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類、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類、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。

【０１８１】

上記した以外のエチレン性化合物の例としては、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などが挙げられる。

エチレン性化合物の配合率は、本発明の着色樹脂組成物の全固形分中の割合として、通常０～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％である。また、色材に対する比率は、通常０～２００重量％、好ましくは１０～１００重量％、更に好ましくは２０～８０重量％

である。

【０１８２】

［１－６－２］その他の固形分：

本発明の着色樹脂組成物には、上記の他、必要に応じ、分散助剤、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、現像改良剤などを添加することが出来る。

分散助剤としては、例えば顔料誘導体が挙げられる。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、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など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、スルホンアミド基およびその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、アミド基などが顔料骨格に直接またはアルキル基、アリール基、複素環基などを介して結合したものが挙げられる。これらの中では、好ましくはスルホンアミド基およびその４級塩またはスルホン酸基であり、更に好ましくはスルホン酸基である。また、これら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していてもよいし、置換数の異なる化合物の混合物でもよい。

【０１８３】

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、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などが挙げられる。

顔料誘導体の添加量は、顔料に対し、通常０．１～３０重量％、好ましくは０．１～２０重量％以下、更に好ましくは０．１～１０重量％、特にに好ましくは０．１～５重量％である。添加量が少ない場合はその効果が発揮されず、逆に添加量が多すぎる場合は、分散性や分散安定性が却ってて悪くなる。

【０１８４】

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性界面活性剤など各種のものを使用することが出来る。これらの中では、諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量は、全組成物量に対し、通常０．００１～１０重量％、好ましくは０．００５～１重量％、更に好ましくは０．０１～０．５重量％、特に好ましくは０．０３～０．３重量％である。

【０１８５】

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、２，６－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、β－ナフトール等が挙げられる。熱重合防止剤の配合量は、着色樹脂組成物中の全固形分に対し通常３重量％以下である。

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挙げられる。可塑剤の配合量は、着色樹脂組成物中の全固形分に対し通常１０重量％以下である。

【０１８６】

［２］着色樹脂組成物（レジスト）の特性

本発明に係る着色樹脂組成物（レジスト）は、特に、上述の特定の窒素原子非含有バインダー樹脂、光重合開始剤系を用いることにより、電圧保持率が高いという特性を有する。

電圧保持率については、以下の方法により評価する。以下、具体的に説明する。

２．５cm角の無アルカリガラス基板（旭硝子（株）社製ＡＮ－１００）の片全面にＩＴＯ膜を形成した電極基板Ａと、２．５cm角の同ガラス基板の片面中央部に、２㎜幅の取り出し電極がつながった１cm角のＩＴＯ膜を形成した電極基板Ｂを用意し、電極基板ＡおよびＢ上に、スピンコート法により、配向膜剤（日産化学（株）社製サンエバー７４９２）

を塗布した後、ホットプレート上で１１０℃で１分乾燥させた後、熱風循環炉内で、２００℃１時間加熱して、膜厚７０ｎｍの塗膜を形成する。

【０１８７】

配向膜剤を塗布した電極基板Ａ上に、各実施例の着色組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で８０℃３分加熱して、全面を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した後、２３℃の０．１重量％炭酸ナトリウム水溶液にて０．３ＭＰａの水圧で３０秒間スプレー現像し、その後、熱風循環炉内で２３０℃３０分の焼成を行う。焼成後の着色組成物の膜厚は１．７μｍとなるように塗布条件を調整する。配向膜剤を塗布した電極基板Ｂの外周上に、ディスペンサーを用いて、直径５μｍのシリカビーズを含有するエポキシ樹脂系シール剤を塗布した後、電極基板Ａの着色組成物を塗布した面とを、外縁部が３ｍｍずれるように対向配置し、圧着したまま、熱風循環炉内で１８０℃２時間加熱する。こうして得られた空セルに、液晶（メルクジャパン社製ＭＬＣ－６８４６－０００）を注入し、周辺部をＵＶ硬化型シール剤によって封止し、電圧保持率測定用液晶セルを完成した。上記液晶セルを、アニール処理（熱風循環炉内で１０５℃２．５時間加熱）した後、電極基板Ａ、Ｂにパルス電圧を、印加電圧５Ｖ、パルス周波数６０Ｈｚの条件で印加し、電圧保持率を測定する。

本発明では、電圧保持率が８０％以上、好ましくは８５％以上である。

本発明の電圧保持率が高い着色樹脂組成物によって形成されたカラーフィルターは、液晶表示装置に組み込んだ際に、表示不良を発生しにくく、高品質である。

【０１８８】

［３］着色樹脂組成物（カラーフィルタ用塗布液）の調製

次に、本発明の第１の要旨に係る着色樹脂組成物の調製方法を説明する。先ず、色材、溶剤、窒素原子含有分散剤を各所定量秤量し、分散処理工程において、色材を分散させて液状の着色樹脂組成物（インク状液体）とする。色材を分散処理する際に、バインダ樹脂、分散助剤などを適宜併用するのが好ましい。バインダ樹脂としては、カルボキシル基を有する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のエポキシ部分を付加させてなる構造を有する樹脂を使用するのが特に好ましい。

【０１８９】

分散処理工程では、ペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を使用することが出来る。分散処理を行うことによって色材が微粒子化されるため、着色樹脂組成物の塗布特性が向上し、製品のカラーフィルタ基板の透過率が向上する。例えば、サンドグラインダーを使用して分散処理を行う場合は、０．１から数㎜径のガラスビーズ又はジルコニアビーズを使用するのが好ましい。分散処理する際の温度は、通常０～１００℃、好ましくは室温から８０℃の範囲である。なお、分散時間は、インキ状液体の組成（色材、溶剤、窒素含有官能基を有する分散剤）、サンドグラインダー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。

【０１９０】

上記の分散処理によって得られたインキ状液体に、溶剤、窒素非含有バインダ樹脂、場合によっては、所定量の光重合性モノマー、光重合開始剤系成分、上記以外の成分などを混合し、均一な分散溶液とする。インキ状液体に混合する窒素原子非含有バインダ樹脂としては、前述の、「エポキシ基含有（メタ）アクリレート（以下、成分（Ａ）と略記する）５～９０モル％、成分（Ａ）と共重合し得る他のラジカル重合性化合物（以下、成分（Ｂ）と略記する）１０～９５モル％を共重合させ、得られた共重合物に含まれるエポキシ基の１０～１００モル％に不飽和一塩基酸（以下、成分（Ｃ）と略記する）を付加させ、成分（Ｃ）を付加したときに生成される水酸基の１０～１００モル％に多塩基酸無水物（以下、成分（D）と略記する）を付加させて得られる樹脂」が好ましい。なお、分散処理工程および混合の各工程においては、微細なゴミが混入することがあるため、得られたインキ状液体をフィルター等によって、ろ過処理することが好ましい。

【０１９１】

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、上記の着色樹脂組成物を使用して形成して成ることを特徴とする。

カラーフィルタ用の透明基板の材質は、透明で適度の強度があれば、特に限定されない。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、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂などの熱硬化性樹脂シート、各種ガラス等が挙げられる。この中では、耐熱性の観点から、ガラス又は耐熱性に優れる樹脂が好ましい。

【０１９２】

透明基板およびブラックマトリクス形成基板には、接着性などの表面物性の改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤、ウレタン系樹脂などの各種樹脂の薄膜形成処理などを行ってもよい。透明基板の厚さは、通常０．０５～１０㎜、好ましくは０．１～７㎜の範囲とされる。また、各種樹脂の薄膜形成処理を行う場合、その膜厚は、通常０．０１～１０μｍ、好ましくは０．０５～５μｍの範囲である。

【０１９３】

カラーフィルタは、透明基板上に、ブラックマトリクスを設け、通常、赤色、緑色、青色の画素画像を形成することにより、製造される。前述した本発明の着色樹脂組成物は、黒色、赤色、緑色、青色のうち少なくとも一種のレジスト形成用塗布液として使用される。

ブラックレジストに関しては、透明基板上（素ガラス面上）に、塗布、加熱乾燥、画像露光、現像および熱硬化の各処理を行って形成する。また、赤色、緑色、青色に関しては透明基板上に形成された樹脂ブラックマトリクス形成面上、または、クロム化合物その他の遮光金属材料を使用して形成した金属ブラックマトリクス形成面上に、塗布、加熱乾燥、画像露光、現像および熱硬化の各処理を行って各色の画素画像を形成する。

【０１９４】

金属ブラックマトリックスの形成に使用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、ニッケルとタングステン合金などが使用され、これらが複数層状に積層させたものであってもよい。遮光金属薄膜は一般にスパッタリング法によって形成される。そして、ポジ型フォトレジストにより、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とを混合したエッチング液を使用し、その他の材料に対しては、材料に応じたエッチング液を使用して蝕刻され、最後にポジ型フォトレジストを専用の剥離剤で剥離することによって、ブラックマトリクスを形成することが出来る。

【０１９５】

着色樹脂組成物の塗布は、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法などによって行うことが出来る。特に、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い、異物発生が抑制される等、総合的な観点から好ましい。

塗布膜の厚さぎ大きすぎる場合は、パターン現像が困難となると共に、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り、小さすぎる場合は、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。従って、塗布膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常０．２～２０μｍ、好ましくは０．５～１０μｍ、更に好ましくは０．８～５μｍの範囲である。

【０１９６】

基板に着色樹脂組成物を塗布した後の塗布膜の乾燥は、ホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。通常は、予備乾燥の後、再度加熱させて乾燥させる。予備乾燥の条件は、着色樹脂組成物中の溶剤の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて適宜選択することが出来る。通常、４０～８０℃の温度で１５秒から５分間、好ましくは５０～７０℃の温度で３０秒から３分間の範囲で選ばれる。

【０１９７】
再加熱乾燥の温度条件は、予備乾燥温度より高い５０～２００℃、好ましくは７０～１６０℃、更に好ましくは７０～１３０℃とされる。また、時間は、加熱温度にもよるが、通常１０秒から１０分、好ましくは１５秒から５分とされる。温度は、高いほど透明基板に対する接着性が向上するが、高すぎるとバインダ樹脂が分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。乾燥後の感光性着色樹脂組成物塗布膜の厚さは、通常０．５～３μｍ、好ましくは１～２μｍの範囲である。なお、この工程では、温度を高めないで減圧チャンバー内で行う、減圧乾燥法であってもよい。
【０１９８】
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、このマトリスクパターンを介し、紫外線または可視光線の光源を照射して行う。この際、必要に応じ、光重合開始剤系の酸素による感度の低下を防ぐため、着色樹脂組成物の塗布膜上にポリビニルアルコール層などの酸素遮断層を形成した後に露光を行ってもよい。
上記の画像露光に使用される光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源、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などが挙げられる。特定の波長の光を照射使用する場合には、光学フィルタを利用することも出来る。
【０１９９】
現像は、有機溶剤または界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を使用して行なうことが出来る。この現像液には、有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料または顔料を含ませることが出来る。
上記のアルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリ性化合物、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、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。これらのアルカリ性化合物は、２種以上の混合物として使用してもよい。
【０２００】
上記の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤が挙げられる。
【０２０１】
上記の有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。有機溶剤は、水と混合して使用することも出来る。
現像処理の温度は、通常１０～５０℃、好ましくは１５～４５℃、更に好ましくは２０～４０℃である。また、現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法などの何れであってもよい。現像処理後には熱硬化処理を行なう。この際の温度は、通常１００～２８０℃、好ましくは１５０～２５０℃、時間は通常５～６０分間の範囲である。
【０２０２】

上記の一連の工程を経て一色のパター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、青色をパターニングし、カラーフィルタを形成する。なお、４色のパターニングの順番は、上記した順番に限定されるものではない。

本発明においては、光重合開始系を含有しない着色樹脂組成物を使用してカラーフィルタを製造することも出来る。この場合、基板に上記の着色樹脂組成物塗布し、エッチング法により画素画像を形成する。

【０２０３】

本発明のカラーフィルタは、このままの状態で画像上にＩＴＯ等の透明電極を形成し、カラーディスプレー、液晶表示装置などの部品の一部として使用されるが、表面平滑性や耐久性を高めるため、必要に応じ、画像上にポリアミド、ポリイミド等のトップコート層を設けることも出来る。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。

【０２０４】

次に、本発明の液晶表示装置（パネル）について説明する。本発明の液晶表示装置は、前記のカラーフィルタを使用して成ることを特徴とする。そして、次の様にして製造することが出来る。

先ず、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ーを配置した後、対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成する。次いで、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。

【０２０５】

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、グラビア印刷法やフレキソ印刷法が採用され、通常、配向膜の厚さは数１０ｎｍとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行った後、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、液晶の傾きを調節し得る表面状態に加工される。

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

【０２０６】

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２～８μｍ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、エポキシ樹脂などのシール材によって封止する。シール材は、ＵＶ照射および／または加熱によって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

周辺が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、上記の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、液晶セル内に液晶を注入する。液晶セル内の減圧度は、通常1×10^{-2}～1×10^{-7}Ｐａ、好ましくは1×10^{-3}～1×10^{-6}Ｐａ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３０～１００℃、好ましくは５０～９０℃である。減圧時の加温保持は、通常１０～６０分間の範囲とされ、その後に液晶中に浸漬される。液晶が注入された液晶セルは、ＵＶ硬化樹脂の硬化により、液晶注入口を封止することによって、液晶表示装置（パネル）が完成する。

【０２０７】

液晶の種類は、特に制限されず、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物など、従来公知の液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶などの何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメスティック液晶、コレステリック液晶などが知られているが、これらの何れであってもよい。

【実施例】

【０２０８】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限

り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において「部」は「重量部」を表す。

【０２０９】

＜バインダ樹脂（ａ）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３５部、１－メトキシ－２－プロパノール８．８部、アゾ系重合開始剤（和光純薬（株）製「Ｖ－５９」）１．５部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、８０℃に昇温し、ベンジルメタクリレート９．５部、メチルメタクリレート６．５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート３．５部、メタクリル酸１０．７部を２時間かけて滴下し、更に、４時間撹拌を行い、重合反応液を得た。

【０２１０】

上記の重合反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２５．５部、ｐ－メトキシフェノール０．０５部、トリフェニルホスフィン０．３部を添加して溶解させた後、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレート１７．５部を滴下し、８５℃で２４時間反応させ、側鎖にエチレン性不飽和基を有する樹脂溶液（以下、バインダ樹脂（ａ）と言う）を得た。得られたバインダ樹脂（ａ）のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で１８０００、また、ＫＯＨによる中和滴定を行ったところ、酸価は５０であった。（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルアクリレートによるカルボン酸への導入率は、反応前後の酸価から６６％であった。

【０２１１】

＜バインダ樹脂（ｂ）の合成＞

先ず、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１４５部を窒素置換しながら攪拌し１２０℃に昇温した。ここに、スチレン２０部、グリシジルメタクリレート５７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「ＦＡ－５１３Ｍ」）８２部を滴下し、更に、１２０℃で２時間攪拌し続けた。

【０２１２】

次いで、反応容器内を空気置換し、アクリル酸２７．０部、トリスジメチルアミノメチルフェノール０．７部およびハイドロキノン０．１２部を投入し、１２０℃で６時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸（ＴＨＰＡ）５２．０部、トリエチルアミン０．７部を加え、１２０℃で３．５時間反応させて重合反応液（以下、バインダ樹脂（ｃ）と言う）を得た。得られたバインダ樹脂（ｃ）のＧＰＣによる重合平均分子量はポリスチレン換算で約１５０００であった。

以下の諸例で使用した分散剤の種類は以下の表2に示す通りである。また、次の方法で分散剤の加熱窒素減量測定と加熱減量測定を行い、その結果を表2中に示す。

【０２１３】

＜分散剤の加熱窒素減量測定＞

５０ｍｌビーカーに分散剤約５０～１００ｍｇ測り採り、６０℃、１０ｍｍＨｇの条件で４８時間減圧乾燥して乾固する。これを加熱前試料とする。乾固した分散剤を熱風循環炉にて２３０℃で３０分間加熱する。これを加熱後試料とする。加熱前後の分散剤を、PERKIN ELMER社製「ＰＥ２４００Series・ ＣＨＮＳ／Ｏ Analyzer」にて、元素分析し、全窒素量の測定を行う。窒素量は、全量中の比率であり、次の方法で測定する加熱前後の重量を乗じることにより、絶対量を算出する。

【０２１４】

＜分散剤の加熱減量測定＞

上記と同様の方法で得られた加熱前後の分散剤の重量を精密天秤で測定する。

【０２１５】

【表２】

表２

分散剤	全窒素量			重量		
	加熱前 (wt%)	加熱後 (wt%)	残留率 (%)	加熱前 (g)	加熱後 (g)	残留率 (%)
ゼネカ社製 「SOLSPERSE34750」	4.50	4.35	97	0.0752	0.0705	94
ビックケミー社製 「DisperBYK-2001」	3.04	1.53	50	0.1044	0.0711	68

【０２１６】

＜顔料分散液の調製＞

色材としてＣ．Ｉ．ピグメントグリーン（C.I.P.G.）３６及びＣ．Ｉ．ピグメントイエロー（C.I.P.Y.）１３８、溶剤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（ＰＧＭＥＡ）、表２に記載の分散剤、前述のバインダ樹脂（ａ）を使用し、表３に記載の重量比で混合した。ここに、これら総重量の３倍量のジルコニアビーズ（０．５ｍｍ径）を混合した後、ステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて６時間分散させてグリーン顔料分散液を調製した。

【０２１７】

【表３】

表３

	色材		溶剤	分散剤		バインダ樹脂	
	C.I.P.G.36 重量比 (%)	C.I.P.Y.138 重量比 (%)	PGMEA 重量比 (%)	種類	重量比 (%)	種類	重量比 (%)
分散剤１	5.0	5.0	83.0	ｾﾞﾈｶ社製 SOLSPERSE34750	2.0	ﾊﾞｲﾝﾀﾞ樹脂 (a)	5.0
分散剤２	5.0	5.0	83.0	ﾋﾞｯｸｹﾐｰ社製 DisperBYK-2001	2.0	ﾊﾞｲﾝﾀﾞ樹脂 (a)	5.0

【０２１８】

＜着色樹脂組成物の調製＞

上記の各顔料分散液に他の成分を混合し、表４に記載の固形分比率を有する着色樹脂組成物を調製した。なお、着色樹脂組成物は、全体をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、全固形分濃度２０重量％になる様に調製した。

【０２１９】

表４

成分の種類	成分の詳細	固形分比(%)
顔料分散液	上記顔料分散液	55.0
バインダ樹脂	バインダ樹脂　(b)	30.0
光重合性モノマー１	エチレン性化合物（ＤＰＨＡ）	15.0
光重合開始剤系成分	表５に記載の通り	同左

【０２２０】

＜電圧保持率の測定＞

２．５ｃｍ角の無アルカリガラス基板（旭硝子社製「ＡＮ－１００」）の片全面にＩＴＯ膜を形成した電極基板Ａと、２．５ｃｍ角の同ガラス基板の片面中央部に２㎜幅の取り出し電極が接続された１ｃｍ角のＩＴＯ膜を形成した電極基板Ｂを用意した。

スピンコート法により、電極基板Ａ及びＢ上に配向膜剤（日産化学社製「サンエバー７４９２」）を塗布し、ホットプレート上で１１０℃で１分乾燥させた後、熱風循環炉内で２００℃１時間加熱し、膜厚７０ｎｍの塗膜を形成した。

【０２２１】

スピンコート法により、配向膜剤が塗布され電極基板Ａ上に各実施例および比較例の着色樹脂組成物を塗布し、ホットプレート上で８０℃３分加熱し、全面を３０又は６０ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。そして、２３℃の０．１重量％炭酸ナトリウム水溶液にて０．３ＭＰａの水圧で３０秒間スプレー現像した。その後、熱風循環炉内で２３０℃３０分の焼成を行った。焼成後の着色樹脂組成物の膜厚は１．７μｍとなる様に塗布条件を調節した。

【０２２２】

配向膜剤が塗布された電極基板Ｂの外周上に、ディスペンサーを使用し、直径５μｍのシリカビーズを含有するエポキシ樹脂系シール剤を塗布した後、電極基板Ａの着色樹脂組成物を塗布した面を、外縁部が３ｍｍずれる様に対向配置し、圧着したまま、熱風循環炉内で１８０℃２時間加熱した。

上記の様にして得られた空セルに液晶（メルクジャパン社製「ＭＬＣ－６８４６－０００」）を注入し、ＵＶ硬化型シール剤によって周辺部を封止し、電圧保持率測定用液晶セルを完成した。

【０２２３】

次いで、上記液晶セルを熱風循環炉内で１０５℃２．５時間加熱した。その後、印加電圧５Ｖ、パルス周波数６０Ｈｚの条件で電極基板ＡとＢにパルス電圧を印加して電圧保持率を測定した。また、電圧保持率が８５％以上を○、８５％未満を×として評価を行った。各着色樹脂組成物の電圧保持率及び評価結果を表５に示す。

【０２２４】

＜感度の評価（線幅の測定）＞

（１）塗布条件出し

実施例、比較例の着色樹脂組成物をスピンコートにて１０ｃｍ角ガラス基板（旭ガラス社製ＡＮ１００）に塗布し、ホットプレートにて７０℃×２．５分乾燥した。その後、高

圧水銀灯にて６０ｍＪ／ｃｍ^{2}全面露光し、オーブンにて２３０℃×３０分ポストベークした。その後、日立製作所社製分光光度計（Ｕ－３５００）にて測定し、ＣＩＥ表色素で表わされる色座標でｙ＝０．５５２（Ｃ光源）に合うスピンコート塗布条件を求めた。

（２）パターンサンプルの作製

（１）と同様にＣｒガラス基板（旭ガラス社製、低反射Ｃｒ ＡＮ１００）を用いて（１）で求めた塗布条件で塗布しプリベーク乾燥を行った。

【０２２５】

次にパターンマスクを通して高圧水銀灯で３０又は６０ｍＪ／ｃｍ^{2}露光した。

その後、温度２３℃、濃度０．１％の水酸化ナトリウム水溶液を用いてスプレー現像する事により、レジストパターンサンプルを作製した。

（３）感度の評価（線巾の測定）

２５μｍのマスクパターンの部分の線幅を、ニコン社製光学顕微鏡（ＯＰＴＩ ＰＨＯＴ－２）、東京電子工業社製ＣＣＤカメラ（ＣＳ５７２０ Ｃシリーズ）、フローベル社製メジャーユニット（ＭＣ－５０Ｋ）を用いて測定を行った。

【０２２６】

線幅が３０μｍ以上のパターンが形成された場合を感度○、パターンが３０μｍ未満か又はパターンが形成されず画像が流出したものを感度×として評価を行った。

各樹脂組成物の線幅及び感度の評価結果を表５に示す。

【０２２７】

【表５】

表５

	開始剤1	添加量 重量%	開始剤2	添加量 重量%	開始剤3	添加量 重量%	分散液	露光量 mj	線幅 μm	感度	電圧保持率%	電圧保持率評価
実施例1	CGI242	4	—	—	—	—	分散液1	60	31.3	○	85	○
実施例2	CGI242	4	—	—	—	—	分散液2	60	32.2	○	90	○
比較例1	BI	4	—	—	—	—	分散液1	60	画像流出	×	—	—
比較例2	EABF	4	—	—	—	—	分散液1	60	画像流出	×	—	—
比較例3	2MBT	4	—	—	—	—	分散液1	60	画像流出	×	—	—
比較例4	I369	4	—	—	—	—	分散液1	60	画像流出	×	—	—
比較例5	I907	4	—	—	—	—	分散液1	60	画像流出	×	—	—
実施例3	BI	1.3	CGI242	0.9	2MBT	0.4	分散液1	60	31.2	○	85	○
実施例4	BI	2.1	CGI242	1.4	2MBT	0.6	分散液1	30	32.1	○	86	○
比較例6	BI	2.1	I369	1.4	2MBT	0.6	分散液1	60	27.2	×	50	×
比較例7	BI	3.2	I369	2.1	2MBT	0.9	分散液1	60	28.5	×	59	×
比較例8	BI	2.1	I907	1.4	2MBT	0.6	分散液1	60	27.3	×	61	×
比較例9	BI	3.2	I907	2.1	2MBT	0.9	分散液1	60	28.9	×	69	×
比較例10	BI	2.1	EABF	1.4	2MBT	0.6	分散液1	60	31.1	○	55	×

【０２２８】

注）

１）ＣＧＩ２４２：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）社製「ＣＧＩ－２４２」、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）、オキシムエステル化合物

２）ＢＩ ：黒金化成（株）社製「ビイミダゾール」、2,2'-ﾋﾞｽ(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-ﾋﾞｲﾐﾀﾞｿﾞｰﾙ、ビイミダゾール化合物

３）ＥＡＢＦ：保土谷化学工業（株）社製「ＥＡＢ－Ｆ」、4,4'ﾋﾞｽｼﾞｴﾁﾙｱﾐﾉﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ

４）２ＭＢＴ：三新化学工業（株）社製「サンセラーＭ－Ｇ」、2-メルカﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙ

５）Ｉ３６９：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）社製「IRGACURE369」、2-ﾍﾞﾝｼﾞﾙ-2-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ-4'-モルフォリノﾌﾞﾁﾛﾌｪﾉﾝ、α-アミノアルキルフェノン系化合物

６）Ｉ９０７：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）社製「IRGACURE907」、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、α-アミノアルキルフェノン系化合物

以上の結果より、本発明の着色樹脂組成物は、少ない露光量で適正な線幅のパターンを形成するため、高感度、高解像性であり、且つ液晶の電圧保持率に対する悪影響が極めて少ないことが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【０２２９】

本発明の着色樹脂組成物及びこれを用いたカラーフィルタは、カラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
G03F	*7/027*	*(2006.01)*	G03F	7/027	515
G03F	*7/031*	*(2006.01)*	G03F	7/031	
G03F	*7/038*	*(2006.01)*	G03F	7/038	501

(56)参考文献 特開平09－106071（JP，A）
特開平08－297366（JP，A）
特開2001－264530（JP，A）
特開2001－233842（JP，A）
特開昭59－230003（JP，A）
国際公開第96／023237（WO，A1）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

C08F 2／00－ 2／60
C08F283／01
C08F290／00－290／14
C08F299／00－299／08
C08K 3／00－ 13／08
C08L 1／00－101／14
G03C 3／00
G03F 7／004－ 7／04
G03F 7／06
G03F 7／075－ 7／115
G03F 7／16 － 7／18