

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5505058号
(P5505058)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 O 5

C O 9 B 67/20 (2006.01)

C O 9 B 67/20 F

C O 9 B 11/28 (2006.01)

C O 9 B 11/28 J

請求項の数 5 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-97454 (P2010-97454)
 (22) 出願日 平成22年4月21日(2010.4.21)
 (65) 公開番号 特開2011-227313 (P2011-227313A)
 (43) 公開日 平成23年11月10日(2011.11.10)
 審査請求日 平成24年10月30日(2012.10.30)

前置審査

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目７番１号
 (72) 発明者 尾立 嘉岳
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋イ
 ンキ製造株式会社内
 (72) 発明者 斎藤 悠生
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋イ
 ンキ製造株式会社内
 (72) 発明者 吉沢 俊啓
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋イ
 ンキ製造株式会社内
 (72) 発明者 伊藤 理人
 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋イ
 ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ用青色着色組成物、およびカラーフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項１】

キサンテン系酸性染料とアミン化合物とからなる造塩化合物（Ａ）および青色顔料を含む着色剤と、樹脂とからなるカラーフィルタ用青色着色組成物であって、該アミン化合物が、炭素数が８～２４の範囲であるアルキル基を有する、分子量１２９～２９７の範囲である１級アミン化合物、炭素数が８～２２の範囲であるアルキル基を有する、分子量２４１～５７７の範囲である２級アミン化合物および炭素数が８～２２の範囲であるアルキル基を有する、分子量２５５～５９１の範囲である３級アミン化合物からなる群より選択されるいずれかであることを特徴とするカラーフィルタ用青色着色組成物。

【請求項２】

２級アミン化合物および３級アミン化合物が、下記一般式（１）で表されることを特徴とする請求項１に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物。

一般式（１）

 $R_1 R_2 R_3 N$

[一般式（１）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち、２つはそれぞれ独立に炭素数８～２２個のアルキル基を示し、かつ、１つは水素原子または炭素数１～２２個のアルキル基もしくはベンジル基を示す。]

【請求項３】

キサンテン系酸性染料が、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド５２、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド８７、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド９２、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド２８９、およびＣ．Ｉ．

・アシッド レッド 388 からなる群より選択されるいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物。

【請求項 4】

さらに光重合性単量体および／または光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの赤色フィルタセグメント、少なくとも 1 つの緑色フィルタセグメントおよび少なくとも 1 つの青色フィルタセグメントを備えるカラーフィルタにおいて、少なくとも 1 つの青色フィルタセグメントが、請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項に記載のカラーフィルタ用青色着色組成物により形成されてなるカラーフィルタ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用青色着色組成物、及びこれを用いて形成されてなるフィルタセグメントを備えるカラーフィルタに関するものである。また青色着色組成物は青色用、シアン色用のカラーフィルタに適用できるものである。

【背景技術】

【0002】

20

カラー液晶表示装置は、2 枚の偏光板に挟まれた液晶層が、1 枚目の偏光板を通過した光の偏光度合いを制御して、2 枚目の偏光板を通過する光量をコントロールすることにより表示を行う表示装置であり、ツイストネマチック（TN）型液晶を用いるタイプが主流となっている。液晶表示装置は、2 枚の偏光板の間にカラーフィルタを設けることによりカラー表示が可能となった。そのため液晶表示装置は、テレビやパソコンモニタ用途への展開が進んでいる。

【0003】

その他の代表的な液晶表示装置の方式としては、一対の電極を片側の基板上に設けて基板に平行な方向に電解を印加するイン・プレーン・スイッチング（IPS）方式、負の誘電異方性をもつネマチック液晶を垂直配向させるヴァーティカリー・アライメント（VA）方式、また一軸性の位相差フィルムの光軸を互いに直交させ、光学補償を行なっているオプティカリー・コンベンセンド・ベンド（OCB）方式等があり、それぞれが実用化されている。

30

【0004】

一般的にカラーフィルタは、ガラス等の透明な基板の表面に形成された、赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）および青色フィルタ層（B）からなる微細な帯（ストライプ）状のフィルタセグメント（画素）を平行又は交差して配置したもの、あるいは微細なフィルタセグメントを縦横一定の配列で配置したものからなっている。フィルタセグメントは、数ミクロン～数 100 ミクロンと微細であり、しかも色相毎に所定の配列で整然と配置されている。

40

【0005】

カラー液晶表示装置に用いられているカラーフィルタの上には、一般に液晶を駆動させるための透明電極が蒸着あるいはスパッタリングにより形成され、さらにその上に液晶を一定方向に配向させるための配向膜が形成されている。これらの透明電極及び配向膜の性能を十分に得るには、その形成工程を一般に 200 以上、好ましくは 230 以上の高温で行う必要がある。

【0006】

カラーフィルタに要求される品質項目としては、コントラスト比と明度が挙げられる。コントラスト比が低いカラーフィルタを用いると、液晶が制御した偏光度合いを乱してしまい、光を遮断しなければならないとき（OFF 状態）に光が漏れたり、光を透過しなけ

50

ればならないとき（ON状態）に透過光が減衰したりするため、ぼやけた画面となってしまう。そのため高品質な液晶表示装置を実現するためには、高コントラスト化が不可欠である。

【0007】

また、明度が低いカラーフィルタを用いると、光の透過率が低いため、暗い画面となってしまう、明るい画面とするためには、光源であるバックライトの数を増量する必要がある。そのため消費電力の増大を抑制する観点から、カラーフィルタの高明度化がトレンドとなっている。

【0008】

さらに、前述のようにカラー液晶装置がテレビやパソコンモニタ等に用いられるようになったことから、カラーフィルタに対して高コントラスト化、高明度化とともに、広い色再現領域や高い信頼性の要求も高くなっている。

【0009】

またC-MOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor：相補型金属酸化膜半導体）、CCD（Charge Coupled Device：電荷結合素子）などに代表されるカラー撮像素子は、その受光素子上に赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）および青色フィルタ層（B）の加法混合の原色のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタをそれぞれ配設して色分解するのが一般的である。また、原色のカラーフィルタに比べ高感度が得られるため、赤色、緑色、青色の補色に相当する、シアン、マゼンタ、イエロー（CMY）のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタもよく用いられている。補色のカラーフィルタは、フラッシュなどの補助光源を利用しにくいビデオカメラ等で採用される場合が多い。

近年においては、カラー撮像素子に用いられるカラーフィルタにおいても高透過率すなわち明度や、高い信頼性といった要求が高まっている。

【0010】

カラーフィルタの製造方法には、着色剤として染料、造塩染料を使った染色法、染料分散法や、着色剤として顔料を使った顔料分散法、印刷法、電着法などがある。このうち染色法、あるいは染色分散法は着色剤が染料であることから、耐熱性や耐光性にやや劣る欠点がある。よってカラーフィルタの着色剤としては耐熱性や耐光性に優れる顔料が用いられ、製造方法としては形成方法の精度や安定性から顔料分散法を用いる場合が多い。

【0011】

顔料分散法は、樹脂中に着色剤である顔料粒子を分散させたものに感光剤や添加剤などを混合・調合することによってカラーレジスト化し、このカラーレジストを基板上にスピンコーターなどの塗布装置により塗膜形成し、アライナーやステッパー等によりマスクを介して選択的に露光を行い、アルカリ現像、熱硬化処理をすることによりパターンニングし、この操作を繰り返すことによってカラーフィルタを作製する方法である。

【0012】

一般に顔料粒子に微細化処理を行い、その微細化された顔料を極限まで一次粒子に近づけた顔料分散体を作成することによって、顔料による光の散乱が抑制され、高コントラスト化が達成できる。また分散体の透明度も向上するため、分散体の分光スペクトルが高透過率を持ち、高明度化が実現する。この分散体をカラーレジストに用いることにより、高コントラスト、高明度をもつカラーフィルタが得られる。

【0013】

従来、青色フィルタセグメント（画素）やシアン色フィルタセグメント（画素）の形成に用いられる着色剤としては、一般に耐性および色調に優れたフタロシアニン顔料が用いられることが多い。フタロシアニン顔料は、型、型、型、型等の異なる結晶型を持っており、それぞれが鮮明で着色力も高いという優れた性質を持っていることから、カラーフィルタ用の着色剤として適したものである。このフタロシアニン顔料には、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、アルミニウム等の種々の中心金属を持つものが知られている。中でも銅フタロシアニン顔料は、最も色調が鮮明であることから広く用いられている。そ

10

20

30

40

50

の他にもメタルフリーフタロシアニン顔料や、亜鉛フタロシアニン顔料、アルミフタロシアニン顔料、コバルトフタロシアニン顔料等の異種金属フタロシアニン顔料も実用化されている。

【0014】

従来の冷陰極管タイプのバックライトを用いた液晶表示装置などの表示装置においては、青色フィルタセグメントやシアン色フィルタセグメントに、銅フタロシアニン顔料とジオキサジン系顔料等を組み合わせることで、高い明度と広い色表示領域を達成することができていた。しかしながら前述のように、カラーフィルタに対して更なる高明度化や広い色再現領域が要求されている。

【0015】

上記の課題を解決するために、着色剤として顔料ではなく染料を樹脂等に溶解させる技術が提案されている（例えば特許文献1参照）。

またフタロシアニン系染料とキサンテン系染料とを含有するカラーフィルタ用インクも検討されている。特に直接染料、酸性染料を組み合わせたものであったが、発色性は良好であったものの耐熱性、耐光性に劣り、満足の行くものとはいえなかった。（例えば特許文献2参照）

【0016】

さらにカラーフィルタ用の青色画素として、トリフェニルメタン系染料とキサンテン系染料とを併用することが提案されている。しかしながら前述のように染料は顔料に比較して、耐候性が劣っているため、染料同士をただ混合するだけでは、十分な耐候性が得ることが出来ず、改善の余地を残すものであった。（例えば特許文献3参照）

【0017】

また銅フタロシアニン系酸性染料等のアミン塩、銅フタロシアニン系酸性染料のスルホンアミド化合物をカラーフィルタ用着色剤に用いることも提案されている。しかしながらここで開示される造塩化合物は十分な耐熱性、耐光性を有するものではなかった。（例えば特許文献4、5参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特開平6-75375号公報

【特許文献2】特開平8-327811号公報

【特許文献3】特開平11-223720号公報

【特許文献4】特開平6-194828号公報

【特許文献5】特開平6-51115号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明の目的は、色特性、耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れ、塗膜への異物発生もない、安定なカラーフィルタ用青色着色組成物、並びにそれを用いた色特性が良く、耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れるカラーフィルタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、カラーフィルタ用青色着色組成物の着色剤として、キサンテン系酸性染料とアミン化合物（1級アミン化合物（のカチオン成分）、2級アミン化合物（のカチオン成分）、および3級アミン化合物（のカチオン成分）からなる群より選択されるいずれか）とを反応させてなる造塩化合物（A）および青色顔料を含む着色剤を使用することによって、高い明度と広い色再現領域が可能となり、また塗膜への異物発生もなく、耐性においても優れていること見出し、この知見に基づいて本発明をなしたものである。

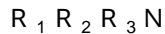
【0021】

また、本発明は、アミン化合物の分子量が、129～591の範囲である前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0022】

また、本発明は、2級または3級アミン化合物が、下記一般式(1)で表される前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

一般式(1)



[一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち、2つはそれぞれ独立に炭素数8～22個のアルキル基またはベンジル基を示し、かつ、1つは水素原子または炭素数1～22個のアルキル基もしくはベンジル基を示す。]

10

【0023】

また、本発明は、キサンテン系酸性染料が、C.I.アシッド レッド52、C.I.アシッド レッド87、C.I.アシッド レッド92、C.I.アシッド レッド289、およびC.I.アシッド レッド388からなる群より選択されるいずれかである前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0024】

また、本発明は、青色顔料が、フタロシアニン系顔料および/またはトリアリールメタン系レーキ顔料である前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0025】

また、本発明は、着色剤が、さらにジオキサジン系顔料を含有する前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

20

【0026】

また、本発明は、さらに光重合性単量体および/または光重合開始剤を含有する前記カラーフィルタ用青色着色組成物に関する。

【0027】

また、本発明は、少なくとも1つの赤色フィルタセグメント、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントおよび少なくとも1つの青色フィルタセグメントを備えるカラーフィルタにおいて、少なくとも1つの青色フィルタセグメントが、前記カラーフィルタ用青色着色組成物により形成されてなるカラーフィルタに関する。

【発明の効果】

30

【0028】

本発明においては、キサンテン系酸性染料とアミン化合物(1級アミン化合物(のカチオン成分)、2級アミン化合物(のカチオン成分)、及び3級アミン化合物(のカチオン成分)から選択される少なくともいずれが1つ)とからなる造塩化合物(A)および青色顔料を含む着色剤とからなるカラーフィルタ用青色着色組成物を用いることで、高い明度と広い色再現領域をもち、染料成分を造塩化合物とすることで耐性にも優れたカラーフィルタを得ることが出来る。

【0029】

また従来の銅フタロシアニンブルー顔料とジオキサジン系顔料等を組み合わせたカラーフィルタ用着色組成物の透過率スペクトルは、ピーク位置が450nm付近に存在し、450nm以下の短波長側では透過率が急激に低下している。これに対し本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、着色剤としてキサンテン系酸性染料とアミン化合物とからなる造塩化合物(A)を含有することで、450nm以下の短波長側でも銅フタロシアニンブルー顔料と比較して、高い透過率を維持している。そのため冷陰極管等の多くのバックライトが持つ425～500nm付近にあるピークに有効に作用し、高い明度を得ることが出来るものである。

40

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下に挙げる「C.I.」は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

50

【0031】

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物は、樹脂を含む着色剤担体と、着色剤として青色顔料およびキサンテン系酸性染料とアミン化合物（１級アミン化合物（のカチオン成分）、２級アミン化合物（のカチオン成分）、または３級アミン化合物（のカチオン成分））とからなる造塩化合物（Ａ）とを含むカラーフィルタ用青色着色組成物である。

【0032】

<着色剤>

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物の着色剤としては、キサンテン系酸性染料と１級アミン化合物（のカチオン成分）、２級アミン化合物（のカチオン成分）、及び３級アミン化合物（のカチオン成分）から選択される少なくともいずれか１つとからなる造塩化合物（Ａ）および青色顔料を含むものである。

10

造塩化合物（Ａ）と青色顔料とを併用、混合することで、前述のように多くのバックライトがもつ特徴的なピークをもつ４２５～５００nm付近において、分光スペクトルが高い透過率を有することが可能になり、従来の銅フタロシアニン系顔料とジオキサジン系顔料のみを組み合わせたカラーフィルタより、高い明度と広い色再現性を得ることが出来る。さらに酸性染料を造塩化することで、高い耐熱性、耐光性、耐溶剤性、さらに溶剤溶解性を併せて持つことが出来る。

【0033】

（造塩化合物（Ａ））

造塩化合物（Ａ）について説明する。キサンテン系酸性染料と１級アミン化合物（のカチオン成分）、２級アミン化合物（のカチオン成分）、または３級アミン化合物（のカチオン成分）とからなる造塩化合物（Ａ）に用いる、キサンテン系酸性染料は、赤色、紫色、を呈するものであり、染料の形態を有するものである。

20

赤色、紫色を呈するとは、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド、Ｃ．Ｉ．アシッド バイオレット等の酸性染料、Ｃ．Ｉ．ダイレクト レッド、Ｃ．Ｉ．ダイレクト バイオレット等の直接染料に属するものである。ここで直接染料は、スルホン酸基を有することから本発明においては酸性染料と同義とみなす。

さらに造塩化合物（Ａ）は、これらのキサンテン系酸性染料（直接染料も含む）とカウンタイオンとしてはたらくカウンタ成分であるアミン化合物とで造塩、変性した造塩染料に属するものである。また造塩化においては、アミン化合物は水溶液中に溶解し、アンモニウムイオンとして存在し、水溶液中に溶解した酸性染料と反応するものである。また好ましくは酢酸水溶液を用いるものである。

30

【0034】

[キサンテン系酸性染料]

キサンテン系酸性染料について説明する。キサンテン系酸性染料としては、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ５０、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ５１（エリスロシン（食用赤色３号））、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ５２（アシッドローダミン）、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ８７（エオシンＧ（食用赤色１０３号））、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ９２（アシッドフロキシンプＢ（食用赤色１０４号））、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ２８９、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ３８８、ローズベンガルＢ（食用赤色５号）、アシッドローダミンＧ、Ｃ．Ｉ．アシッド バイオレット ９、Ｃ．Ｉ．アシッド バイオレット ９、Ｃ．Ｉ．アシッド バイオレット ３０を用いることが好ましい。

40

中でもＣ．Ｉ．アシッド レッド ５２、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ８７、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ９２、Ｃ．Ｉ．アシッド レッド ２８９、またはＣ．Ｉ．アシッド レッド ３８８を用いることが好ましい。

【0035】

本発明に用いるキサンテン系酸性染料は、透過スペクトルにおいて６５０nmの領域で透過率が９０％以上であり、６００nmの領域で透過率が７５％以上、５５０nmの透過率が５％以下、４００nmの領域で透過率が７０％以上であるものが好ましい。より好ましくは、６５０nmの領域で透過率が９５％以上であり、６００nmの領域で透過率が８

50

0 % 以上、550 nm の透過率が 10 % 以下、400 nm の領域で透過率が 75 % 以上である。

【0036】

またキサンテン系酸性染料としては、発色性の優れる点でローダミン系酸性染料を用いることが好ましい。

【0037】

[アミン化合物]

次いで、キサンテン系酸性染料のカウンタ成分でありカチオン成分としてはたらくアミン化合物について説明する。アミン化合物は、アミノ基を有することで酸性染料のカウンタになるものである。

【0038】

造塩化合物(A)のカウンタ成分であるアミン化合物の好ましい形態は、無色、または白色を呈するものである。

ここで無色、または白色とはいわゆる透明な状態を意味し、可視光領域の400~700 nm の全波長領域において、透過率が95 % 以上、好ましくは98 % 以上となっている状態と定義されるものである。すなわち染料成分の発色を阻害しない、色変化を起こさないものである必要がある。

【0039】

アミン化合物としては、1級アミン化合物、2級アミン化合物、または3級アミン化合物が挙げられる。中でも耐熱性、耐光性に優れる点から、2級アミン化合物、3級アミン化合物を用いることが好ましい。1級アミン化合物は、2級アミン化合物、3級アミン化合物と比べて性能の点で劣るものの、限定的なアルキルの炭素数の組成を有することで好ましい材料となる。

【0040】

アミン化合物の分子量は129~591の範囲であることが好ましく、さらに分子量が255~591の範囲であることがより好ましい。分子量が129よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう。また分子量が591よりも大きくなると分子中の発色成分の割合が低下してしまい、発色性が低下し、明度も低下してしまう。ここで分子量は構造式を基に計算を行ったものであり、Cの原子量を12、Hの原子量を1、Nの原子量を14とした。

また1級アミン化合物、2級アミン化合物、3級アミン化合物それぞれのより好ましい分子量は下記の通りである。

【0041】

1級アミン化合物の分子量は、129~297の範囲で使用するができるが、好ましくは、255~297の範囲であることが好ましい。129よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう場合がある。また297よりも大きいと分子中の発色成分の割合が低下してしまい、発色性が低下し、明度も低下してしまう傾向がある。

【0042】

2級アミン化合物の分子量は、241~577の範囲で使用するができるが、好ましくは、353~577の範囲であることが好ましい。241よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう場合がある。また577よりも大きいと分子中の発色成分の割合が低下してしまい、発色性が低下し、明度も低下してしまう傾向がある。

【0043】

3級アミン化合物の分子量は、255~591の範囲で使用するができるが、好ましくは、311~591の範囲であることが好ましい。255よりも小さいと耐光性、耐熱性が低下してしまい、さらに溶剤への溶解性が低下してしまう場合がある。また591よりも大きいと分子中の発色成分の割合が低下してしまい、発色性が低下し、明度も低下してしまう傾向がある。

10

20

30

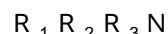
40

50

【 0 0 4 4 】

さらに 2 級アミン化合物および 3 級アミン化合物は、下記一般式 (1) で表されるものが好ましい。

一般式 (1)



[一般式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のうち、2つはそれぞれ独立に炭素数 8 ~ 22 個のアルキル基またはベンジル基を示し、かつ、1つは水素原子または炭素数 1 ~ 22 個のアルキル基もしくはベンジル基を示す。]

【 0 0 4 5 】

R_1 、 R_2 、 R_3 のうち、2つ以上が炭素数 8 ~ 22 個のアルキル基またはベンジル基とすることで、溶剤に対する溶解性が良好なものとなり好ましいものである。より好ましくは、12 ~ 22 個の範囲である。炭素数が 8 より小さいアルキル基が 2 つになると溶剤に対する溶解性が悪くなり、塗膜異物が発生しやすくなってしまう。また炭素数が 22 を超えてしまうアルキル基が存在すると造塩化合物 (A) の発色性が損なわれてしまう。炭素数 8 ~ 22 個である基が 2 つ存在することにより、溶剤溶解性が著しく良好となる。

【 0 0 4 6 】

(1 級アミン化合物)

1 級アミン化合物とは、下記一般式 (2) で表されるものである。

一般式 (2)



ここで、R は、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基などがあげられる。また、R と窒素原子の間には、酸素原子等を有しても良い。

また、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基に用いられる置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アルキルスルホアミド基、置換アリールスルホアミド基等が挙げられる

【 0 0 4 7 】

1 級アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン (ラウリルアミン)、トリドデシルアミン、テトラデシルアミン (ミリスチルアミン)、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココアルキルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、アリルアミン等の脂肪族不飽和 1 級アミン、アニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

1 級アミン化合物を構成するアルキル基の炭素数は 8 ~ 24 の範囲であることが好ましい。炭素数が 8 よりも小さいと、有機溶剤に溶解しなくなり、また耐熱性、耐光性も劣ってしまう。また炭素数が、24 よりも大きくなると染料としての着色力が低下してしまい、使用が困難になってしまう。より好ましくは、炭素数が 10 ~ 20 の範囲であり、特に好ましくは、炭素数 14 ~ 20 の範囲である。

【 0 0 4 9 】

好ましい 1 級アミン化合物としては、オクチルアミン以上の炭素数を有するものである。オクチルアミン以上の炭素数のアルキル基を有する 1 級アミン化合物は通常、前後の炭素数を有するものとの混合物として存在し、炭素数の分布を有している。

具体的には、オクチルアミン (炭素数 8 ~ 10 で 8 個のものが個数比で 98%)、ラウリルアミン (炭素数 10 ~ 14 で 12 個のものが個数比で 98%)、ミリスチルアミン (

10

20

30

40

50

炭素数 12 ~ 16 で 14 個のものが個数比で 96%）、ステアリルアミン（炭素数 14 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 93%）、ココアルキルアミン、牛脂アルキルアミン（炭素数が 12 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 64%）、硬化牛脂アルキルアミン（炭素数 12 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 65%）、オレイルアミン（炭素数 14 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 82%）等が挙げられ、中でも牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、オレイルアミン、ステアリルアミンを用いることが好ましい。

具体的に使用することのできる 1 級アミン化合物の製品としては、ライオン社製アーミン 8D（オクチルアミン）、アーミン 12D（ラウリルアミン）、アーミン 14D（ミリスチルアミン）、アーミン 18D（ステアリルアミン）、アーミン TD（牛脂アルキルアミン）、アーミン HTD（硬化牛脂アルキルアミン）、アーミン OD（オレイルアミン）等、花王社製ファーマミン CS（ココナッツアミン）、ファーマミン 08D（オクチルアミン）、ファーマミン 20D（ラウリルアミン）、ファーマミン 80（ステアリルアミン）、ファーマミン 86T（ステアリルアミン）、ファーマミン O（オレイルアミン）、ファーマミン T（牛脂アミン）等が挙げられる。

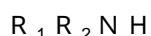
【0050】

（2 級アミン化合物）

2 級アミン化合物とは、下記一般式（3）で表されるものである。

【0051】

一般式（3）



ここで、 R_1 、 R_2 は、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基などがあげられる。また、 R_1 、 R_2 と窒素原子の間には、酸素原子等を有しても良い。

また、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基に用いられる置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アルキルスルホアミド基、置換アリールスルホアミド基等が挙げられる

【0052】

2 級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和 2 級アミン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジココアルキルアミン、ジ硬化牛脂アルキルアミン、ジステアリルアミン等が挙げられる

【0053】

これらの中でも、上記一般式（3）で表されるもののうち、 R_1 、 R_2 が炭素数 8 ~ 22 のアルキル基またはベンジル基であるものが好ましい。炭素数が 8 以上の 2 級アミン化合物は通常、前後の炭素数を有するものとの混合物として存在し、炭素数の分布を有している。

【0054】

2 級アミン化合物を構成するアルキル基の炭素数は 8 ~ 22 の範囲であることが好ましい。炭素数が 8 よりも小さいと、有機溶剤に溶解しなくなり、また耐熱性、耐光性も劣ってしまう。また炭素数が 22 よりも大きくなると、染料としての着色力が低下してしまい、使用が困難になってしまう。より好ましくは、炭素数 12 ~ 18 の範囲であり、特に好ましくは、炭素数 14 ~ 18 の範囲である。

【0055】

2 級アミン化合物としては、ジココアルキルアミン（炭素数 8 ~ 18 で 12 個のものが個数比で 60%）、ジ硬化牛脂アルキルアミン（炭素数 12 ~ 20 で 18 個のものが個数

比で 65%)、ジステアリルアミン(炭素数 14 ~ 18 で 18 個のものが個数比で 66%)等を用いることが好ましい。

具体的に使用することのできる 2 級アミン化合物の製品としては、ライオン社製アーミン 2C、アーミン 2HT 等、花王社製ファーマイン D86 等が挙げられる。

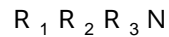
【0056】

(3 級アミン化合物)

3 級アミン化合物とは、下記一般式(4)で表されるものである。

【0057】

一般式(4)



ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基などがあげられる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 と窒素原子の間には、酸素原子等を有しても良い。

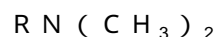
また、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基に用いられる置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、ニトロ基、置換アミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アルキルスルホアミド基、置換アリールスルホアミド基等が挙げられる

【0058】

3 級アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリベンジルアミン等に加えて、下記一般式(5)、または(6)で表される 3 級アミン化合物を用いることができる。

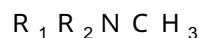
【0059】

一般式(5)



ここで R は、炭素数が 8 ~ 22 のアルキル基またはベンジル基である。

一般式(6)



ここで R_1 、 R_2 は、炭素数が 8 ~ 22 のアルキル基またはベンジル基である。

また炭素数が 8 以上の 3 級アミン化合物は通常、前後の炭素数を有するものとの混合物として存在し、炭素数の分布を有している。

【0060】

3 級アミン化合物、特に一般式(5)で表される 3 級アミン化合物を構成するアルキル基の炭素数は 8 ~ 22 の範囲であることが好ましい。炭素数が 8 よりも小さいと、有機溶剤に溶解しなくなり、また耐熱性、耐光性も劣ってしまう。また炭素数が、22 よりも大きくなると染料としての着色力が低下してしまい、使用が困難になってしまう。より好ましくは、炭素数 12 ~ 18 の範囲であり、特に好ましくは、炭素数 14 ~ 18 の範囲である。

【0061】

一般式(5)で表される 3 級アミン化合物としては、N - メチルドデシルアミン(炭素数が 8 ~ 12 で 10 個のものが個数比で 98%)、N - メチルジココアルキルアミン(炭素数 8 ~ 18 で 12 個のものが個数比で 60%、14 個のものが個数比で 22%)、N - メチルジ硬化牛脂アルキルメチルアミン(炭素数 12 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 64%、16 個のものが個数比で 30%)、N - メチルジオレイルメチルアミン(炭素数 14 ~ 20 で 18 個のものが個数比で 84%)、ジラウリルモノメチルアミン(炭素数 10 ~ 14 で 12 個のものが個数比で 98%)等が挙げられる。

【0062】

一般式(6)で表される3級アミン化合物としては、N,N-ジメチルラウリルアミン(炭素数10~14で12個のものが個数比で98%)、N,N-ジメチルミリスチルアミン(炭素数12~16で14個のものが個数比で96%)、N,N-ジメチルパルミチルアミン(炭素数14~18で16個のものが個数比で96%)、N,N-ジメチルステアリルアミン(炭素数14~20で18個のものが個数比で94%)、N,N-ジメチルベヘニルアミン(炭素数22~24で22個のものが個数比で92%)、N,N-ジメチルココアルキルアミン(炭素数12~16で12個のものが個数比で61%)、N,N-ジメチル牛脂アルキルアミン(炭素数12~16で18個のものが個数比で65%)、N,N-ジメチル硬化牛脂アルキルアミン(炭素数12~16で18個のものが個数比で80%)、N,N-ジメチルオレイルアミン(炭素数16~20で18個のものが個数比で93%)等が挙げられる。

10

【0063】

具体的には、一般式(5)で表される3級アミン化合物の製品としては、ライオン社製アーミンDM12D、DM14D、DM16D、DM18D、DM22D、DMCD、DMTD、DMMHTD、DMOD等、花王社製ファーミンDMシリーズ等が、一般式(6)で表される3級アミン化合物の製品としては、ライオン社製アーミンM210D、M2C、M2HT、M2O等、花王社製ファーミンM2-2095、T-08等、があげられる。

【0064】

本願発明では、一般式(6)で表される3級アミン化合物を用いることが、着色組成物の塗膜異物を抑える効果に優れているために好ましいものである。

20

【0065】

[造塩化処理]

キサンテン系酸性染料とアミン化合物(1級アミン化合物(のカチオン成分)、2級アミン化合物(のカチオン成分)および3級アミン化合物(のカチオン成分)からなる群より選択されるいずれか1つ)とからなる造塩化合物(A)は、従来知られている方法により合成することができる。

一例をあげると、アミン化合物を水に溶解させた後、キサンテン系酸性染料を添加、攪拌しながら造塩化処理を行えばよい。アミン化合物を水に溶解させる方法としては、例えば、アミン化合物を酢酸と共に溶解させ酢酸塩とし、水に溶解させる等の方法を用いることが好ましい。上記のアミン化合物は溶解することで、アンモニウムイオンの形態を有する。ここでキサンテン系酸性染料中のスルホン酸基($-SO_3H$, $-SO_3Na$)の部分とアミン化合物のアンモニウム基(NH_4^+)の部分が結合した造塩化合物(A)が得られる。また水の代わりに、メタノール、エタノールも造塩化時に使用可能な溶媒である。

30

【0066】

造塩化合物(A)は、特にキサンテン系染料としてC.I.アシッド レッド 289を用い、分子量269~591のアミン化合物と造塩することで、溶剤溶解性に優れ、青色顔料と併用した場合に、耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れたものとなる。また造塩化合物(A)が青色顔料と併用することで良好なものとなるのは、溶剤中に溶解、分散しながら青色顔料に吸着することによるものである。

40

【0067】

(青色顔料)

青色顔料としては、フタロシアニン系顔料および/またはトリアリールメタン系レーキ顔料等が用いられる。フタロシアニン系顔料としては、銅フタロシアニンブルー顔料を用いることが好ましいものである。

銅フタロシアニンブルー顔料としては、C.I.ピグメント ブルー 15、C.I.ピグメント ブルー 15:1、C.I.ピグメント ブルー 15:2、C.I.ピグメント ブルー 15:3、C.I.ピグメント ブルー 15:4、C.I.ピグメント ブルー 15:6、等の顔料が挙げられ、中でも、型、型の構造を有する銅フタロシアニンブルー顔料が好ましい。このような好ましい顔料は、具体的にはC.I.ピグ

50

メント ブルー 15 : 6 および C . I . ピグメント ブルー 15 : 1 である。

トリアリールメタン系レーキ顔料としては、C . I . ピグメント ブルー 1、同 1 : 2、同 1 : 3、C . I . ピグメント ブルー 2、同 2 : 1、同 2 : 2、C . I . ピグメント ブルー 3、C . I . ピグメント ブルー 8、C . I . ピグメント ブルー 9、C . I . ピグメント ブルー 10、同 10 : 1、C . I . ピグメント ブルー 11、C . I . ピグメント ブルー 12、C . I . ピグメント ブルー 18、C . I . ピグメント ブルー 19、C . I . ピグメント ブルー 24、同 24 : 1、C . I . ピグメント ブルー 53、C . I . ピグメント ブルー 56、同 56 : 1、C . I . ピグメント ブルー 57、C . I . ピグメント ブルー 58、C . I . ピグメント ブルー 59、C . I . ピグメント ブルー 61、C . I . ピグメント ブルー 62 等
10
が挙げられる。

これらの中でも青色顔料として C . I . ピグメント ブルー 15 : 6 を用いることが好ましいものである。

【0068】

青色顔料と造塩化合物 (A) との使用割合は、青色顔料 100 重量部に対し造塩化合物 (A) が 1 ~ 80 重量部が好ましい。より好ましくは 5 ~ 60 重量部である。造塩化合物 (A) の添加量が 1 重量部よりも少ないと再現可能な色度領域が狭くなり、また 80 重量部を越えると色相が変化してしまうため好ましくない。

【0069】

[顔料の微細化]

本発明の青色着色組成物に使用する青色顔料、さらにオプションとして用いる顔料は、ソルトミリング処理を行い微細化することができる。顔料の一次粒子径は、着色剤担体中への分散が良好なことから、20 nm 以上であることが好ましい。また、コントラスト比が高いフィルタセグメントを形成できることから、100 nm 以下であることが好ましい。特に好ましい範囲は、25 ~ 85 nm の範囲である。なお、顔料の一次粒子径は、顔料の TEM (透過型電子顕微鏡) による電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で行った。具体的には、個々の顔料の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料粒子の粒径とした。次に、100 個以上の顔料粒子について、それぞれの粒子の体積を求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均一次粒子径としている。

【0070】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【0071】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム (食塩) を用いるのが好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料の全重量を基準 (100 重量%) として、50 ~ 2000 重量% 用いることが好ましく、300 ~ 1000 重量% 用いることが最も好ましい。

【0072】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解 (混和) し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点 120 以上の高沸点溶剤が好ましい。例えば、2 - メトキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - (イソペンチルオキシ) エタノール、2 - (ヘキシルオキシ) エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエ
50

チレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料の全重量を基準（100重量％）として、5～1000重量％用いることが好ましく、50～500重量％用いることが最も好ましい。

【0073】

顔料をソルトミリング処理するには、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられる樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料の全重量を基準（100重量％）として、5～200重量％の範囲であることが好ましい。

【0074】

（その他の着色剤）

また本発明の青色着色組成物には、効果に支障を来たさない範囲でその他の有機顔料を添加することができる。

有機顔料の場合は、ジオキサジン系顔料、アントラキノン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料を併用することが好ましい。中でもジオキサジン系顔料を併用することが好ましい。ジオキサジン系顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット23を用いることが好ましい。本発明の青色着色組成物にジオキサジン系顔料を併用することで、さらに耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れ、安定した高品質な青色着色組成物とすることができる。

【0075】

青色顔料以外の顔料の含有量は、青色着色組成物の着色剤の全重量を基準（100重量％）として、20重量％以下であることが好ましい。20重量％より多いと、青色としての狙いの色相を満たすことが難しくなる。

【0076】

またこれらの併用して用いることができる有機顔料も前記述べたように、ソルトミリング等の方法により微細化し用いることが好ましい。

【0077】

<樹脂>

樹脂は、着色剤、特に造塩化合物を分散するもの、もしくは造塩化合物を染色、浸透させるものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。

樹脂としては、可視光領域の400～700nmの全波長領域において分光透過率が好ましくは80％以上、より好ましくは95％以上の樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型着色レジスト材の形態で用いる場合には、酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性ビニル系樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

特に側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂をカラーフィルタ用アルカリ現像型レジストに用いることで、造塩化合物（A）を塗布した後の塗膜異物が発生せず、レジスト材中の造塩化合物（A）の安定性が改善され好ましい。側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有さない直鎖状の樹脂を用いた場合は、樹脂と染料の混在する液中で染料が樹脂にトラップされにくく自由度を持っていることで染料成分が凝集・析出しやすいが、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることで、樹脂と染料の混在する液中で染料が樹脂にトラップされ易いため、染料成分が凝集・析出しにくく、また、さらに活性エネルギー線で露光し膜を形成する際に樹脂が3次元架橋されることで染料分子が固定され、その後の現像工程で溶剤が除去されても

10

20

30

40

50

染料成分が凝集・析出しにくくなると推定される。

【0078】

樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、着色剤を好ましく分散させるためには、10,000 ~ 100,000 の範囲が好ましく、より好ましくは10,000 ~ 80,000 の範囲である。また数平均分子量 (M_n) は5,000 ~ 50,000 の範囲が好ましく、 M_w / M_n の値は1.0 以下であることが好ましい。

【0079】

樹脂をカラーフィルタ用感光性着色組成物として使用する場合には、顔料及び造塩化合物の分散性、浸透性、現像性、及び耐熱性の観点から、着色剤吸着基及び現像時のアルカリ可溶基として働くカルボキシル基、着色剤担体及び溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基及び芳香族基のバランスが、顔料及び造塩化合物の分散性、浸透性、現像性、さらには耐久性にとって重要であり、酸価20 ~ 300 mg KOH / g の樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20 mg KOH / g 未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。300 mg KOH / g を超えると、微細パターンが残らなくなる。

【0080】

樹脂は、成膜性および諸耐性が良好なことから、着色剤の全重量を基準 (100 重量%) として、30 重量% 以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現できることから、500 重量% 以下の量で用いることが好ましい。

【0081】

(熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン - マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン (HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0082】

酸性基含有エチレン性不飽和モノマーを共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン / (無水) マレイン酸共重合体、スチレン / スチレンスルホン酸共重合体、エチレン / (メタ) アクリル酸共重合体、又はイソブチレン / (無水) マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、およびスチレン / スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0083】

エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂としては、たとえば以下に示す(a)や(b)の方法により不飽和エチレン性二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0084】

[方法(a)]

方法(a)としては、例えば、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、不飽和エチレン性二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0085】

エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体としては、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、2 - グリシドキシエチル (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、及び3, 4 エポキシシクロ

10

20

30

40

50

ヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0086】

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、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、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0087】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解すること等もできる。また、多塩基酸無水物として、不飽和エチレン性二重結合を有する、エトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更に不飽和エチレン性二重結合を増やすことができる。

【0088】

方法(a)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有する不飽和エチレン性単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有する不飽和エチレン性単量体を付加反応させ、不飽和エチレン性二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0089】

[方法(b)]

方法(b)としては、水酸基を有する不飽和エチレン性単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0090】

水酸基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ(メタ)アクリレートや、(ポリ)-バレロラクトン、(ポリ)-カプロラクトン、及び/又は(ポリ)12-ヒドロキシステアリン酸等を付加した(ポリ)エステルモノ(メタ)アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、又はグリセロール(メタ)アクリレートが好ましい。

【0091】

イソシアネート基を有する不飽和エチレン性単量体としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1,1-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用することもできる。

【0092】

(熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

< 溶 剤 >

本発明の青色着色組成物には、着色剤を十分に着色剤担体中に分散、浸透させ、ガラス基板等の基板に乾燥膜厚が 0 . 2 ~ 5 μ m となるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。

溶剤としては、例えば乳酸エチル、ベンジルアルコール、1,2,3 - トリクロロプロパン、1,3 - ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4 - ジオキサン、2 - ヘプタノン、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5 - トリメチルシクロヘキサノン、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 1,3 - ブタンジオール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3 - メトキシブチルアセテート、4 - ヘプタノン、m - キシレン、m - ジエチルベンゼン、m - ジクロロベンゼン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、n - ブチルアルコール、n - ブチルベンゼン、n - プロピルアセテート、o - キシレン、o - クロロトルエン、o - ジエチルベンゼン、o - ジクロロベンゼン、p - クロロトルエン、p - ジエチルベンゼン、s e c - ブチルベンゼン、t e r t - ブチルベンゼン、ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、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エチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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ヘキシルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、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メチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、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、ジプロピレングリコールメ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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、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エチ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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n - アミル、酢酸n - ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

中でも、本発明の顔料、造塩化合物 (A) の分散、溶解が良好なことから、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ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等のグリコールアセテート類、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類やシクロヘキサノン等のケトン類を用いることが好ましい。中でもシクロヘキサノンを用いることが好ましい。

溶剤は、1 種を単独で、若しくは2 種以上を混合して用いることができる。また溶剤は、着色組成物を適正な粘度に調節し、目的とする均一な膜厚のフィルタセグメントを形成できることから、着色剤の全重量を基準 (1 0 0 重量%) にして、8 0 0 ~ 4 0 0 0 重量

10

20

30

40

50

%の量で用いることが好ましい。

【0095】

<着色組成物の製造方法>

本発明の青色着色組成物は、キサンテン系酸性染料とアミン化合物（そのカチオン成分）とからなる造塩化合物（A）、場合によっては青色顔料などのその他の着色剤とを、前記樹脂と、必要に応じて溶剤とからなる着色剤担体中に、溶解または分散して製造することができる。分散して製造する場合には、好ましくは色素誘導体や樹脂型分散剤などの分散助剤と一緒に三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、又はアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる。また、本発明の青色着色組成物は、造塩化合物（A）、青色顔料などのその他の着色剤等を別々に着色剤担体に溶解、あるいは分散したものを混合して製造することもできる。

10

【0096】

（分散助剤）

着色剤を着色剤担体中に分散する際には、適宜、色素誘導体、樹脂型分散剤、界面活性剤等の分散助剤を用いることができる。分散助剤は、着色剤の分散に優れ、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大いなので、分散助剤を用いて着色剤を顔料担体中に分散してなる着色組成物を用いた場合には、分光透過率の高いカラーフィルタが得られる。

本発明において、造塩化合物（A）は、青色顔料の分散助剤としての役割を果たすこともでき好ましい組み合わせである。

また本発明の青色着色組成物は、青色顔料と造塩化合物（A）に加えて、色素誘導体、界面活性剤を含むことが好ましい。

20

【0097】

色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられる。

本発明においては、中でも顔料誘導体が好ましく、その構造は、下記一般式（7）で示される化合物である。

P - L m 式（7）

[ただし、

P：有機顔料残基、アントラキノン残基、アクリドン残基またはトリアジン残基

30

L：塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基

m：1～4の整数である。]

Pの有機顔料残基を構成する有機顔料としては、例えば、ジケトピロロピロール系顔料；アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系顔料；銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系顔料；キナクリドン系顔料；ジオキサジン系顔料；ペリノン系顔料；ペリレン系顔料；チオインジゴ系顔料；イソインドリン系顔料；イソインドリノン系顔料；キノフタロン系顔料；スレン系顔料；金属錯体系顔料等が挙げられる。

40

【0098】

色素誘導体としては、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

色素誘導体の配合量は、分散性向上の点から、着色剤全量を基準（100重量%）として、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、最も好ましくは3重量%以上である。また、耐熱性、耐光性の観点から、着色剤の全量を基準（100重量%）として、好ましくは40重量%以下、最も好ましくは35重量%以下である。

【0099】

50

本発明の青色着色組成物において、より好ましく用いられる色素誘導体は、銅フタロシアニンのアミン化合物である。銅フタロシアニンのアミン化合物とは、一般式(7)において、Pが銅フタロシアニン残基であり、Lが塩基性置換基である塩基性化合物(銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物)や、Pが銅フタロシアニン残基であり、Lが酸性置換基である酸性化合物と4級アンモニウム塩との造塩化合物(銅フタロシアニンスルホン酸アンモニウム塩化合物)、又はPが銅フタロシアニン残基であり、Lが置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物である。この中でも最も好ましく用いられる色素誘導体は、銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物である。

【0100】

樹脂型分散剤は、着色剤に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、着色剤担体と相溶性のある部位とを有し、着色剤に吸着して着色剤の着色剤担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアマイドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が用いられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0101】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155またはAnti-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500等、チバ・ジャパン社製のEFGA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

【0102】

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン(ノニオン)性界面活性剤があげられるが、中でも非イオン性界面活性剤を用いることが造塩化合物と樹脂との相溶性が良好な点で好ましいものである。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエ

チレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド等があげられるが、中でもポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、脂肪酸アルキロールアミド等が好ましい。

具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド等があげられる。

これらの中でも脂肪酸アルキロールアミドを用いることが好ましい。

【0103】

またアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤としては、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0104】

樹脂型分散剤、界面活性剤を添加する場合には、着色剤の全量を基準（100重量％）とし、好ましくは0.1～55重量％、さらに好ましくは0.1～45重量％である。樹脂型分散剤、界面活性剤の配合量が、0.1重量％未満の場合には、添加した効果が得られ難く、配合量が55重量％より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【0105】

本発明の青色着色組成物は、さらに光重合性単量体および/または光重合開始剤を添加し、カラーフィルタ用感光性着色組成物として使用することが出来る。

【0106】

<光重合性単量体>

本発明の光重合性単量体には、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれ、これらを単独で、または2種以上混合して用いることができる。モノマーの配合量は、着色剤の全重量を基準（100重量％）として、5～400重量％であることが好ましく、光硬化性および現像性の観点から10～300重量％であることがより好ましい。

【0107】

紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマー、オリゴマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、

ジペンタエリスリトールペンタ(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、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0108】

<光重合開始剤>

本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物には、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフ法によりフィルタセグメントを形成する場合は、光重合開始剤等を加えて溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調整することができる。光重合開始剤を使用する際の配合量は、着色剤の全量を基準として、5～200重量%であることが好ましく、光硬化性および現像性の観点から10～150重量%であることがより好ましい。

【0109】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン、又は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-オン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、又はベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、又は3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、又は2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-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-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、又は2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系化合物；1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、又はO-(アセチル)-N-(1-フェニル-2-オキソ-2-(4'-メトキシ-ナフチル)エチリデン)ヒドロキシルアミン等のオキシムエステル系化合物；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシサイド、又は2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド等のホスフィン系化合物；9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノン等のキノン系化合物；ボレート系化合物；カルバゾール系化合物；イミダゾール系化合物；あるいは、チタノセン系化合物等が用いられる。

【0110】

10

20

30

40

50

これらの光重合開始剤は1種または必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。これらの光重合開始剤は、カラーフィルタ用青色着色組成物中の着色剤の全量を基準(100重量%)として、5～200重量%であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から10～150重量%であることがより好ましい。

【0111】

<増感剤>

さらに、本発明のカラーフィルタ用青色着色組成物には、増感剤を含有させることができる。

増感剤としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、又はミヒラーケトン誘導体、
- アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3',又は4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【0112】

さらに具体的には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

【0113】

増感剤は、必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。増感剤を使用する際の配合量は、着色組成物中に含まれる光重合開始剤の全重量を基準(100重量%)として、3～60重量%であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から5～50重量%であることがより好ましい。

【0114】

<酸素還元アミン系化合物>

また、本発明のカラーフィルタ用着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのある、所謂「酸素還元アミン系化合物」を含有させることができる。

【0115】

このような酸素還元アミン系化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、及びN,N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。

【0116】

<レベリング剤>

本発明の着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性をよくするため、レベ

10

20

30

40

50

リング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構造又はポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製 F Z - 2 1 2 2、ピックミー社製 B Y K - 3 3 3 などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ピックミー社製 B Y K - 3 1 0、B Y K - 3 7 0 などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、着色組成物の全重量を基準（100重量％）として、0.003～0.5重量％用いることが好ましい。

【0117】

レベリング剤として特に好ましいものとしては、分子内に疎水基と親水基を有するいわゆる界面活性剤の一種で、親水基を有しながらも水に対する溶解性が小さく、青色着色組成物に添加した場合、その表面張力低下能が低いという特徴を有し、さらに表面張力低下能が低いにも拘らずガラス板への濡れ性が良好なものが有用であり、泡立ちによる塗膜の欠陥が出現しない添加量において十分に帯電性を抑止できるものが好ましく使用できる。このような好ましい特性を有するレベリング剤として、ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンが好ましく使用できる。ポリアルキレンオキサイド単位としては、ポリエチレンオキサイド単位、ポリプロピレンオキサイド単位があり、ジメチルポリシロキサンは、ポリエチレンオキサイド単位とポリプロピレンオキサイド単位とを共に有していてもよい。

【0118】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンとの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰返し単位中に結合したペンダント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサンと交互に繰返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、F Z - 2 1 1 0、F Z - 2 1 2 2、F Z - 2 1 3 0、F Z - 2 1 6 6、F Z - 2 1 9 1、F Z - 2 2 0 3、F Z - 2 2 0 7 が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

レベリング剤には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、または両性の界面活性剤を補助的に加えることも可能である。界面活性剤は、2種以上混合して使用しても構わない。

レベリング剤に補助的に加えるアニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0120】

レベリング剤に補助的に加えるカチオン性界面活性剤としては、アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。レベリング剤に補助的に加えるノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどの；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

< 硬化剤、硬化促進剤 >

また本発明の着色組成物には、熱硬化性樹脂の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。前記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4 - (ジメチルアミノ) - N, N - ジメチルベンジルアミン、4 - メトキシ - N, N - ジメチルベンジルアミン、4 - メチル - N, N - ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S - トリアジン誘導体（例えば、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン、2 - ビニル - 2, 4 - ジアミノ - S - トリアジン、2 - ビニル - 4, 6 - ジアミノ - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂全量に対し、0.01 ~ 15重量%が好ましい。

10

20

【 0 1 2 2 】

< その他の添加剤成分 >

本発明の青色着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

30

【 0 1 2 3 】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、t - ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色剤の全量を基準(100重量%)として、0.1 ~ 10重量%の量で用いることができる。

【 0 1 2 4 】

密着向上剤としては、ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン等の

40

50

チオシラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。密着向上剤は、着色組成物中の着色剤の全量を基準（１００重量％）として、０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～５重量％の量で用いることができる。

【０１２５】

<粗大粒子の除去>

本発明の着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、５μm以上の粗大粒子、好ましくは１μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは０．５μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように青色着色組成物は、実質的に０．５μm以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは０．３μm以下であることが好ましい。

10

【０１２６】

<カラーフィルタ>

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、少なくとも１つの赤色フィルタセグメント、少なくとも１つの緑色フィルタセグメント、および少なくとも１つの青色フィルタセグメントを具備し、前記少なくとも１つの青色フィルタセグメントは、本発明カラーフィルタ用青色着色組成物を用いて形成される。

【０１２７】

赤色フィルタセグメントは、赤色顔料と着色剤担体を含む通常の赤色着色組成物を用いて形成することができる。赤色着色組成物には、例えばＣ．Ｉ．ピグメント レッド ７、１４、４１、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１、８１：１、８１：２、８１：３、８１：４、１２２、１４６、１６８、１６９、１７７、１７８、１８４、１８５、１８７、２００、２０２、２０８、２１０、２４２、２４６、２５４、２５５、２６４、２７０、２７２、２７３、２７４、２７６、２７７、２７８、２７９、２８０、２８１、２８２、２８３、２８４、２８５、２８６、２８７又は２８８等の赤色顔料が用いられる。また赤色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。

20

【０１２８】

また赤色着色組成物には、Ｃ．Ｉ．ピグメント オレンジ ４３、７１、又は７３等の橙色顔料及び／またはＣ．Ｉ．ピグメント イエロー １、２、３、４、５、６、１０、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、２４、３１、３２、３４、３５、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、１２３、１２６、１２７、１２８、１２９、１３８、１３９、１４７、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、１８８、１９３、１９４、１９８、１９９、２１３、２１４、２１８、２１９、２２０、又は２２１等の黄色顔料を併用することができる。また橙色及び／または黄色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を使用することもできる。

30

40

【０１２９】

緑色フィルタセグメントは、緑色顔料と着色剤担体を含む通常の緑色着色組成物を用いて形成することができる。緑色顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメント グリーン ７、１０、３６、３７、５８等が用いられる。

また緑色着色組成物には、黄色顔料を併用することができる。併用可能な黄色顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント イエロー １、２、３、４、５、６、１０、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、２４、３１、３２、３４、３５、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

50

、 119、120、123、126、127、128、129、138、139、147、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、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、又は221等の黄色顔料を挙げることができる。また黄色を呈する塩基性染料、酸性染料の造塩化合物を併用することもできる。

【0130】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタは、印刷法またはフォトリソグラフィー法により、製造することができる。

10

【0131】

印刷法によるフィルタセグメントの形成は、印刷インキとして調製した着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、カラーフィルタの製造法としては、低コストで量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンの印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性の制御も重要であり、分散剤や体質顔料によるインキ粘度の調整を行うこともできる。

【0132】

20

フォトリソグラフィー法によりフィルタセグメントを形成する場合は、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が0.2～5 μmとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。その後、溶剤またはアルカリ現像液に浸漬するもしくはスプレーなどにより現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してカラーフィルタを製造することができる。さらに、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィー法によれば、上記印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できる。

30

【0133】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジストを塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0134】

本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法、インクジェット法などにより製造することができるが、本発明の着色組成物はいずれの方法にも用いることができる。なお、電着法は、基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめフィルタセグメントを形成しておき、このフィルタセグメントを所望の基板に転写させる方法である。

40

【0135】

透明基板あるいは反射基板上に各色フィルタセグメントを形成する前に、あらかじめブラックマトリクスを形成することができる。ブラックマトリクスとしては、クロムやクロム/酸化クロムの多層膜、窒化チタニウムなどの無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が用いられるが、これらに限定されない。また、前記の透明基板あるいは反射基板上に薄膜ト

50

ランジスター（ＴＦＴ）をあらかじめ形成しておき、その後には各色フィルタセグメントを形成することもできる。また本発明のカラーフィルタ上には、必要に応じてオーバーコート膜や透明導電膜などが形成される。

【実施例】

【０１３６】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、特にことわりがない限り、「部」とは「重量部」を意味する。

また、アクリル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、ＴＳＫｇｅｌカラム（東ソー社製）を用い、ＲＩ検出器を装備したＧＰＣ（東ソー社製、ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）で、展開溶媒にＴＨＦを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）である。

10

【０１３７】

まず、実施例および比較例に用いたアクリル樹脂溶液、微細化顔料、造塩化合物（Ａ）、キサンテン系化合物、顔料分散体、造塩化合物含有樹脂溶液、キサンテン系化合物含有樹脂溶液、赤色レジスト材、緑色レジスト材の製造方法から説明する。

【０１３８】

<アクリル樹脂溶液１～４の製造方法>

（アクリル樹脂溶液１の調製）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にシクロヘキサノン７０．０部を仕込み、８０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりｎ－ブチルメタクリレート１３．３部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート４．６部、メタクリル酸４．３部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成株式会社製「アロニックスＭ１１０」）７．４部、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．４部の混合物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、更に３時間反応を継続し、重量平均分子量（ M_w ）２６０００のアクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約２ｇをサンプリングして１８０℃、２０分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が２０重量％になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液１を調製した。

20

【０１３９】

（アクリル樹脂溶液２の調製）

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル４口フラスコにシクロヘキサノン２０７部を仕込み、８０℃に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸２０部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスＭ１１０）２０部、メタクリル酸メチル４５部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート８．５部、及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル１．３３部の混合物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、更に３時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。

30

次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を１時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工社製カレンズＭＯＩ）６．５部、ラウリン酸ジブチル錫０．０８部、シクロヘキサノン２６部の混合物を７０℃で３時間かけて滴下した。

40

樹脂溶液約２ｇをサンプリングして１８０℃、２０分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が２０重量％になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液２を調製した。重量平均分子量（ M_w ）は１８０００であった。

【０１４０】

（アクリル樹脂溶液３の調製）

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル４口フラスコにシクロヘキサノン２０７部を仕込み、８０℃に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸２０部、パラクミルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスＭ１１０）２０部、メタクリル酸メチル４５部、グリセロールモノメタクリレート８．５部及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル１．

50

33部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。

次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を1時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、2-メタクリロイオキシエチルイソシアネート6.5部、ラウリン酸ジブチル錫0.08部、シクロヘキサノン26部の混合物を70で3時間かけて滴下した。

樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液3を調製した。重量平均分子量(Mw)は19000であった。

【0141】

(アクリル樹脂溶液4の調製)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル4口フラスコにシクロヘキサノン370部を仕込み、80に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート(東亜合成社製アロニックスM110)18部、ベンジルメタクリレート10部、グリシジルメタクリレート18.2部、メタクリル酸メチル25部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2.0部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下後、更に100で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、更に100で1時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸9.3部(グリシジル基の100%)にトリスジメチルアミノフェノール0.5部及びハイドロキノン0.1部を上記容器内に投入し、120で6時間反応を続け固形分酸価0.5となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。更に、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸19.5部(生成した水酸基の100%)、トリエチルアミン0.5部を加え120で3.5時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにシクロヘキサノンを添加してアクリル樹脂溶液4を調製した。重量平均分子量(Mw)は19000であった。

【0142】

<微細化顔料の製造方法>

(青色微細顔料1の作製)

フタロシアニン系青色顔料C.I.ピグメントブルー15:6(東洋インキ製造株式会社製「LIONOLBLUEES」、比表面積60m²/g)200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、80で6時間混練した。次にこの混練物を8リットルの温水に投入し、80に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85で一昼夜乾燥し、190部の青色微細顔料1を得た。青色微細顔料1の比表面積は80m²/gであった。

【0143】

(青色微細顔料2の作製)

トリフェニルメタン系青色顔料C.I.ピグメントブルー1(BASF社製「FanalBlueD6340」)200部、塩化ナトリウム1400部、およびジエチレングリコール360部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、80で6時間混練した。次にこの混練物を8リットルの温水に投入し、80に加熱しながら2時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85で一昼夜乾燥し、190部の青色微細顔料2を得た。青色微細顔料2の比表面積は65m²/gであった。

【0144】

(紫色微細顔料1の作製)

ジオキサジン系紫色顔料 C . I . ピグメント バイオレット 23 (東洋インキ製造株式会社製「L I O N O G E N V I O L E T R L」) 200部、塩化ナトリウム 140部、およびジエチレングリコール 360部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、80 で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 で一昼夜乾燥し、190部の紫色微細顔料 1 を得た。紫色微細顔料 1 の比表面積は $95 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0145】

(赤色微細顔料 1 の作製)

ジケトピロロピロール系赤色顔料 C . I . ピグメント レッド 254 (チバ・ジャパン社製「I R G A Z I N R E D 2030」) 200部、塩化ナトリウム 1400部、およびジエチレングリコール 360部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、80 で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 で一昼夜乾燥し、190部の赤色微細顔料 1 を得た。赤色微細顔料 1 の比表面積は $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0146】

(黄色微細顔料 1 の作製)

イソインドリン系黄色顔料 C . I . ピグメント イエロー 139 (チバ・ジャパン社製「イルガフォアイエロー 2 R - C F」) 500部、塩化ナトリウム 500部、およびジエチレングリコール 250部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、120 で 8 時間混練した。次に、この混練物を 5 リットルの温水に投入し、70 に加熱しながら 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、490部の黄色微細顔料 1 を得た。黄色微細顔料 1 の比表面積は $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0147】

(緑色微細顔料 1 の作製)

フタロシアニン系緑色顔料 C . I . ピグメント グリーン 36 (東洋インキ製造株式会社製「リオノールグリーン 6 Y K」) 200部、塩化ナトリウム 1400部、およびジエチレングリコール 360部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、80 で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 で一昼夜乾燥し、190部の緑色微細顔料 1 を得た。緑色微細顔料 1 の比表面積は $75 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0148】

(黄色微細顔料 2 の作製)

ニッケル錯体系黄色顔料 C . I . ピグメント イエロー 150 (ランクセス社製「E - 4 G N」) 200部、塩化ナトリウム 1400部、およびジエチレングリコール 360部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、80 で 6 時間混練した。次にこの混練物を 8 リットルの温水に投入し、80 に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 で一昼夜乾燥し、190部の黄色微細顔料 2 を得た。黄色微細顔料 2 の比表面積は $65 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0149】

<造塩化合物 (A) の製造方法>

(造塩化合物 (A - 1))

下記の手順で C . I . アシッド レッド 289 とステアシルアミン (花王製ファーマン 80) (分子量が 269) とからなる造塩化合物 (A - 1) を作製した。

10 ~ 20 % の酢酸水溶液中に、ステアシルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C . I . アシッド レッド 289 を少しずつ添加していく。

10

20

30

40

50

また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-1)を得た。

【0150】

(造塩化合物(A-2))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289とジステアリルアミン(花王製ファーマンD80)(分子量が521)とからなる造塩化合物(A-2)を作製した。

10

10~20%の酢酸水溶液中に、ジステアリルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とジステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-2)を得た。

【0151】

(造塩化合物(A-3))

20

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289とジココアルキルアミン(分子量が353)とからなる造塩化合物(A-3)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、ジココアルキルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とジココアルキルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-3)を得た。

30

【0152】

(造塩化合物(A-4))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289とN-メチルジデシルアミン(分子量が311)とからなる造塩化合物(A-4)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、N-メチルジデシルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とN-メチルジデシルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-4)を得た。

40

【0153】

(造塩化合物(A-5))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289とN-メチルジ硬化牛脂アルキルメチルアミン(分子量が367~591の範囲)とからなる造塩化合物(A-5)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、N-メチルジ硬化牛脂アルキルメチルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液

50

として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とN-メチルジ硬化牛脂アルキルメチルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-5)を得た。

【0154】

(造塩化合物(A-6))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289とN-ブチルジメチルアミン(分子量が101)とからなる造塩化合物(A-6)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、N-ブチルジメチルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289とN-ブチルジメチルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-6)を得た。

【0155】

(造塩化合物(A-7))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 52とジステアリルアミン(花王製ファーマンD80)(分子量が521)とからなる造塩化合物(A-7)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、ジステアリルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 52を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 52は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 52とジステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-7)を得た。

【0156】

(造塩化合物(A-8))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 87とジステアリルアミン(花王製ファーマンD80)(分子量が521)とからなる造塩化合物(A-8)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、ジステアリルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 87を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 87は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 87とジステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物(A-8)を得た。

【0157】

(造塩化合物(A-9))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 92とジステアリルアミン(花王製ファーマンD80)(分子量が521)とからなる造塩化合物(A-9)を作製した。

10~20%の酢酸水溶液中に、ジステアリルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 92を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 92は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴

下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 92 とジステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物 (A - 9) を得た。

【0158】

(造塩化合物 (A - 10))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 388 とジステアリルアミン (花王製ファーマンD80) (分子量が521) とからなる造塩化合物 (A - 10) を作製した。

10 ~ 20 % の酢酸水溶液中に、ジステアリルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 388 を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 388 は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 388 とジステアリルアミンとの造塩化合物、造塩化合物 (A - 10) を得た。

10

【0159】

(造塩化合物 (A - 11))

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289 とジプロピルアミン (東京化成製) (分子量が101) とからなる造塩化合物 (A - 11) を作製した。

20

10 ~ 20 % の酢酸水溶液中に、ジプロピルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289 を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289 は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289 とジプロピルアミンとの造塩化合物、造塩化合物 (A - 11) を得た。

【0160】

(造塩化合物 (A - 12))

30

下記の手順でC・I・アシッド レッド 289 とジベヘニルメチルアミン (分子量が647) とからなる造塩化合物 (A - 12) を作製した。

10 ~ 20 % の酢酸水溶液中に、ジベヘニルメチルアミンを添加し、十分攪拌を行なった後、60 に加熱し、その後、C・I・アシッド レッド 289 を少しずつ添加していく。また、C・I・アシッド レッド 289 は水に溶解し水溶液として用いても良い。滴下後、60 で120分攪拌し十分に反応を行う。反応の終点確認としては濾紙に反応液を滴下して、にじみがなくなったところを終点として、造塩化合物が得られたことと判断できる。攪拌しながら室温まで放冷した後、吸引濾過を行い、水洗後、濾紙上に残った造塩化合物を乾燥機にて水分を除去して乾燥して、C・I・アシッド レッド 289 とジベヘニルメチルアミンとの造塩化合物、造塩化合物 (A - 12) を得た。

40

【0161】

<キサンテン系化合物の製造方法>

(キサンテン系化合物 (C - 1))

C・I・アシッド レッド 289 を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサン中で理論当量のドデシルアミンと反応させてC・I・アシッド レッド 289 のスルホンアミド化合物、キサンテン系化合物 (C - 1) を得た。(特開平6 - 194828号公報の記載に基づく。)

【0162】

(キサンテン系化合物 (C - 2))

C・I・アシッド レッド 52 を常法によりスルホニルクロリド化後、ジオキサン

50

中で理論当量のドデシルアミンと反応させてC・I・アシッド レッド 52のスルホンアミド化合物、キサンテン系化合物(C-2)を得た。(特開平6-194828号公報の記載に基づく。)

【0163】

<顔料分散体の製造方法>

(顔料分散体(DP-1)の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し顔料分散体(DP-1)を作製した。

青色微細顔料1 (C・I・ピグメント ブルー15:6) : 9.5部
 色素誘導体1 (銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物) : 1.5部
 界面活性剤1 : 0.2部
 (東邦化学社製「トーホール N-120」(ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド))
 アクリル樹脂溶液1 : 39.8部

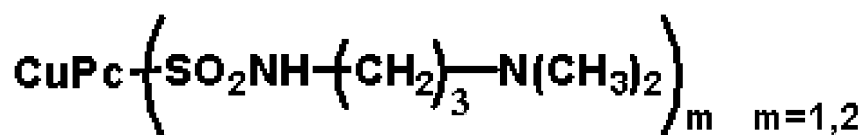
部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc) : 48.0部
 樹脂型分散剤 : 1.0部
 (チバ・ジャパン社製「EFKA4300」)

【0164】

色素誘導体1 (銅フタロシアニンスルホン酸アミド化合物)

【化1】



(色素誘導体1はm=1:65%、m=2:35%の混合物)

【0165】

(顔料分散体(DP-2)の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で5時間分散した後、5.0μmのフィルタで濾過し顔料分散体(DP-2)を作製した。

青色微細顔料2 (C・I・ピグメント ブルー1) : 11.0部
 アクリル樹脂溶液1 : 40.0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(PGMAc) : 48.0部
 樹脂型分散剤 : 1.0部
 (チバ・ジャパン社製「EFKA4300」)

【0166】

以下、表1に示す顔料に変更した以外は、上記の顔料分散体(DP-2)と同様にして、顔料分散体(DP-3~7)を作製した。

【0167】

【表 1】

顔料分散体	着色剤（顔料）	
DP- 1	青色微細顔料 1	C. I. ピグメントブルー 15 : 6
DP- 2	青色微細顔料 2	C. I. ピグメントブルー 1
DP- 3	紫色微細顔料 1	C. I. ピグメントバイオレット 23
DP- 4	赤色微細顔料 1	C. I. ピグメントレッド 254
DP- 5	黄色微細顔料 1	C. I. ピグメントイエロー 139
DP- 6	緑色微細顔料 1	C. I. ピグメントグリーン 36
DP- 7	黄色微細顔料 2	C. I. ピグメントイエロー 150

10

【 0 1 6 8 】

< 造塩化合物含有樹脂溶液およびキサンテン系化合物含有樹脂溶液の製造方法 >

（造塩化合物含有樹脂溶液（DA - 1）の作製）

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル（アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 2 5 0 M K I I」）で 5 時間分散し、さらに、5 . 0 μ m のフィルタで濾過し造塩化合物含有樹脂溶液（DA - 1）を作製した。

20

造塩化合物（A - 1） : 1 1 . 0 部
 アクリル樹脂溶液 1 : 4 0 . 0 部
 シクロヘキサノン : 4 9 . 0 部

【 0 1 6 9 】

以下、造塩化合物（A - 1）を表 2 に示す造塩化合物（A）またはキサンテン系化合物に変更した以外は、上記の造塩化合物含有樹脂溶液（DA - 1）と同様にして、造塩化合物含有樹脂溶液（DA - 2 ~ 1 2）、キサンテン系化合物含有樹脂溶液（DC - 1、2）を作製した。

【 0 1 7 0 】

【表 2】

30

着色剤含有樹脂溶液	造塩化合物（A）または キサンテン 系化合物
DA- 1	造塩化合物 A-1
DA- 2	造塩化合物 A-2
DA- 3	造塩化合物 A-3
DA- 4	造塩化合物 A-4
DA- 5	造塩化合物 A-5
DA- 6	造塩化合物 A-6
DA- 7	造塩化合物 A-7
DA- 8	造塩化合物 A-8
DA- 9	造塩化合物 A-9
DA- 10	造塩化合物 A-10
DA- 11	造塩化合物 A-11
DA- 12	造塩化合物 A-12
DC- 1	キサンテン 系化合物 G- 1
DC- 2	キサンテン 系化合物 G- 2

40

【 0 1 7 1 】

< 赤色、緑色レジスト材の製造方法 >

（赤色レジスト材の調製）

50

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0 μmのフィルタで濾過して、赤色レジスト材を得た。

顔料分散体 (DP - 4)	: 50.0 部	
顔料分散体 (DP - 5)	: 10.0 部	
アクリル樹脂溶液 1	: 11.0 部	
トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学社製「NKエステルATMPT」)	: 4.2 部	
光重合開始剤 (チバ・ジャパン社製「イルガキュアー907」)	: 1.2 部	
増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)	: 0.4 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 (PGMAC)	: 23.2 部	10

【0172】

(緑色レジスト材の調製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0 μmのフィルタで濾過して、緑色レジスト材を得た。

顔料分散体 (DP - 6)	: 45.0 部	
顔料分散体 (DP - 7)	: 15.0 部	
アクリル樹脂溶液 1	: 11.0 部	
トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学社製「NKエステルATMPT」)	: 4.2 部	
光重合開始剤 (チバ・ジャパン社製「イルガキュアー907」)	: 1.2 部	20
増感剤 (保土ヶ谷化学社製「EAB-F」)	: 0.4 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 (PGMAC)	: 23.2 部	

【0173】

[実施例1～12、比較例1、2]

(実施例1；着色組成物(DB-1)の作製)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、5.0 μmのフィルタで濾過し混合着色組成物を作製した。

造塩化合物含有樹脂溶液 (DA - 1)	: 2.2 部	
顔料分散体 (DP - 1)	: 8.8 部	
アクリル樹脂溶液 1	: 40.0 部	30
シクロヘキサノン	: 49.0 部	

【0174】

(実施例2～12、比較例1、2；着色組成物(DB-2～14))

以下、造塩化合物含有樹脂溶液(DA-1)を表3に示す造塩化合物含有樹脂溶液またはキサンテン系化合物含有樹脂溶液に変更した以外は、着色組成物(DB-1)と同様にして、着色組成物(DB-2～14)を作製した。ただし顔料分散体(DP-1)は、実施例2～11、比較例1、2においても実施例1と同様に固定して用いた。

ただし、実施例6、11、12は参考例である。

【0175】

(塗膜異物試験方法)

評価は試験基板を作製し粒子の数をカウントして行った。透明基板上に乾燥塗膜が約2.0 μmとなるように着色組成物を塗布し、オーブンで230～20分加熱し試験基板を得た。評価はオリンパスシステム社製金属顕微鏡「BX60」を用いて表面観察を行った。倍率は500倍とし、透過にて任意の5視野で観測可能な粒子の数をカウントする。下記の評価結果において、○は極めて良好、△は良好であり、×は異物が多いものの使用上問題ないレベルであり、×は異物による塗工ムラ(斑)が発生する。

: 5個未満

: 5個以上、10個未満

: 10個以上、20個未満

： 21 個以上、100 個未満
 ×： 100 個以上
 以下、表 3 にその結果を示す。

【 0 1 7 6 】

【表 3】

	着色組成物	造塩化合物含有樹脂溶液 または キサンテン 系化合物含有樹脂溶液	塗膜異物
実施例 1	DB- 1	DA- 1	○
実施例 2	DB- 2	DA- 2	◎
実施例 3	DB- 3	DA- 3	◎
実施例 4	DB- 4	DA- 4	◎◎
実施例 5	DB- 5	DA- 5	◎◎
実施例 6	DB- 6	DA- 6	△
実施例 7	DB- 7	DA- 7	◎
実施例 8	DB- 8	DA- 8	◎
実施例 9	DB- 9	DA- 9	◎
実施例 10	DB- 10	DA- 10	◎
実施例 11	DB- 11	DA- 11	△
実施例 12	DB- 12	DA- 12	◎◎
比較例 1	DB- 13	DC- 1	×
比較例 2	DB- 14	DC- 2	×

【 0 1 7 7 】

本願発明の造塩化合物（A）と青色顔料を用いた着色組成物は、基板評価において異物（未溶解の異物）が少ない結果となり、キサンテン系化合物（C - 1、2）を用いた場合は、異物が非常に多い結果となった。このことから、有機合成的に置換基を変換させたものに比べて、1 級、2 級、または 3 級のアミン化合物との造塩化合物とする方が優れた結果となった。

造塩化合物のカチオン部分である分子量は、実施例 1 ～ 10 と比較して、実施例 6、11 は 101 と小さいためやや溶解度が低くなり塗膜異物が多い結果となったが、実用レベルをクリアするものであった。尚、実施例 1 は 1 級アミン化合物、実施例 2 および 3 は 2 級アミン化合物、実施例 4 ～ 6 は 3 級アミン化合物であり、いずれも C 数（炭素数）が 8 以上のアルキル鎖がついているため塗膜異物は良好であったが、より好ましくは 2 級アミン化合物、最も好ましいのは 3 級アミン化合物という結果となった。

【 0 1 7 8 】

[実施例 13 ～ 32、比較例 3 ～ 5]

（実施例 13；レジスト材（R - 1））

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0 μm のフィルタで濾過して、アルカリ現像型レジスト材（R - 1）を得た。

着色剤分散体	（計 60 部）
造塩化合物含有樹脂溶液（DA - 1）	： 12.0 部
顔料分散体（DP - 1）	： 48.0 部
アクリル樹脂溶液 1	： 11.0 部
トリメチロールプロパントリアクリレート	： 4.2 部
（新中村化学社製「NK エステル A T M P T」）	
光重合開始剤（チバ・ジャパン社製「イルガキュアー 907」）	： 1.2 部
増感剤（保土ヶ谷化学社製「EAB - F」）	： 0.4 部
シクロヘキサノン	： 23.2 部

【 0 1 7 9 】

（実施例 14 ～ 32、比較例 3 ～ 5；レジスト材（R - 2 ～ 23））

以下、着色剤分散体を表 4 に示す着色剤分散体（顔料分散体または造塩化合物含有樹脂

溶液またはキサンテン系化合物含有樹脂溶液)の種類と配合量、およびアクリル樹脂の種類を変えた以外はレジスト材(R-1)と同様にしてアルカリ現像型レジスト材(R-2~23)を得た。レジスト材では顔料分散体、造塩化合物含有樹脂溶液、またはキサンテン系化合物含有樹脂溶液を併用しているが着色剤分散体の全量は全てのレジスト材において60部である。

ただし、実施例18、23、24は参考例である。

【0180】

【表4】

	レジスト材	レジスト材中の着色剤分散体の配合量						アクリル樹脂溶液
		着色剤含有樹脂溶液 (着色剤分散体)	配合量	着色剤分散体	配合量	着色剤分散体	配合量	
実施例13	R-1	DA-1	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例14	R-2	DA-2	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例15	R-3	DA-3	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例16	R-4	DA-4	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例17	R-5	DA-5	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例18	R-6	DA-6	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例19	R-7	DA-7	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例20	R-8	DA-8	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例21	R-9	DA-9	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例22	R-10	DA-10	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例23	R-11	DA-11	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例24	R-12	DA-12	12部	DP-1	48部	—	—	1
実施例25	R-13	DA-2	6部	DP-1	51部	DP-3	3部	1
実施例26	R-14	DA-2	18部	DP-2	42部	—	—	1
実施例27	R-15	DA-2	12部	DP-1	48部	—	—	2
実施例28	R-16	DA-2	12部	DP-1	48部	—	—	3
実施例29	R-17	DA-2	12部	DP-1	48部	—	—	4
実施例30	R-18	DA-5	6部	DP-1	51部	DP-3	3部	1
実施例31	R-19	DA-5	18部	DP-2	42部	—	—	1
実施例32	R-20	DA-5	12部	DP-1	48部	—	—	2
比較例3	R-21	DC-1	12部	DP-1	48部	—	—	1
比較例4	R-22	DC-2	12部	DP-1	48部	—	—	1
比較例5	R-23	DP-3	6部	DP-1	54部	—	—	1

【0181】

(レジスト材の評価)

得られたレジスト材(R-1~23)の塗膜の色度、異物、耐熱性、耐光性、耐溶剤性の各試験を下記の方法で行った。試験の結果を表5に示す。

【0182】

(塗膜異物試験方法)

透明基板上に乾燥塗膜が約2.5μmとなるようにレジスト材を塗布し、全面紫外線露光を行った後、オープンで230~20分加熱、放冷し評価基板を得た。評価はオリンパスシステム社製金属顕微鏡「BX60」を用いて表面観察を行った。倍率は500倍とし、透過にて任意の5視野で確認可能な粒子の数をカウントした。下記の評価結果において、○は極めて良好、△は良好であり、×は異物が多いものの使用上問題ないレベルであり、×は異物による塗工ムラが発生した。

○：5個未満

△：5個以上、10個未満

△：10個以上、20個未満

△：20個以上、100個未満

×：100個以上

以下、表5にその結果を示す。

【0183】

(色特性の評価)

ガラス基板上にC光源においてx=0.150、y=0.060になるような膜厚にレジスト材を塗布し、この基板を230~20分加熱した。その後、得られた基板の明度(Y)を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)で測定した。

以下、表 5 にその結果を示す。

【 0 1 8 4 】

(塗膜耐熱性試験の方法)

透明基板上に乾燥塗膜が約 2 . 5 μm となるようにレジスト材を塗布し、所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行った後、スプレーによりアルカリ現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成した。その後、オーブンで 2 3 0 2 0 分加熱、放冷後、得られた塗膜の C 光源での色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$) を顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「OSP - SP200」) を用いて測定した。さらにその後、耐熱試験としてオーブンで 2 5 0 1 時間加熱し、C 光源での色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$) を測定した。

10

測定した色差値を用いて、下記計算式により、色差 E_{ab}^* を算出し、塗膜の耐熱性を下記の 5 段階で評価した。

$$E_{ab}^* = ((L^*(2) - L^*(1))^2 + (a^*(2) - a^*(1))^2 + (b^*(2) - b^*(1))^2)$$

: E_{ab}^* が 0 . 5 未満

: E_{ab}^* が 0 . 5 以上、1 . 5 未満

: E_{ab}^* が 1 . 5 以上、2 . 5 未満

: E_{ab}^* が 2 . 5 以上、5 . 0 未満

× : E_{ab}^* が 5 . 0 以上

以下、表 5 にその結果を示す。

【 0 1 8 5 】

20

(塗膜耐光性試験の方法)

塗膜耐熱性試験と同じ手順で試験用基板を作製し、C 光源での色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$) を顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「OSP - SP200」) を用いて測定した。その後、基板を耐光性試験機 (TOYOSEIKI 社製「SUNTEST CPS+」) に入れ、5 0 0 時間放置した。基板を取り出した後、C 光源での色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$) を測定し、塗膜耐熱性試験と同様にして色差 E_{ab}^* を算出し、耐熱性と同様の基準により塗膜の耐光性を評価した。

以下、表 5 にその結果を示す。

【 0 1 8 6 】

(塗膜耐溶剤性試験の方法)

30

耐熱性試験と同じ手順で試験用基板を作製し、C 光源での色度 1 ($L^*(1)$, $a^*(1)$, $b^*(1)$) を顕微分光光度計 (オリンパス光学社製「OSP - SP200」) を用いて測定した。その後、基板を N - メチルピロリドンに 3 0 分間浸漬した。基板を取り出した後、C 光源での色度 2 ($L^*(2)$, $a^*(2)$, $b^*(2)$) を測定し、塗膜耐熱性試験と同様にして色差 E_{ab}^* を算出し、耐熱性と同様の基準により塗膜の耐溶剤性を評価した。

以下、表 5 にその結果を示す。

【 0 1 8 7 】

【表 5】

	レジスト材	x	y	Y(明度)	塗膜異物	耐熱性	耐光性	耐溶剤性
実施例 13	R- 1	0.150	0.060	68	○	○	○	○
実施例 14	R- 2	0.150	0.060	67	◎	○	○	○
実施例 15	R- 3	0.150	0.060	68	◎	○	○	○
実施例 16	R- 4	0.150	0.060	68	◎◎	○	○	○
実施例 17	R- 5	0.150	0.060	68	◎◎	○	○	○
実施例 18	R- 6	0.150	0.060	69	△	○	○	○
実施例 19	R- 7	0.150	0.060	69	◎	△	△	△
実施例 20	R- 8	0.150	0.060	67	◎	△	△	△
実施例 21	R- 9	0.150	0.060	67	◎	△	△	△
実施例 22	R- 10	0.150	0.060	68	◎	△	△	△
実施例 23	R- 11	0.150	0.060	69	△	○	○	○
実施例 24	R- 12	0.150	0.060	64	◎◎	○	○	○
実施例 25	R- 13	0.150	0.060	65	◎	◎◎	◎◎	◎◎
実施例 26	R- 14	0.150	0.060	74	○	△	△	△
実施例 27	R- 15	0.150	0.060	67	◎◎	○	○	◎◎
実施例 28	R- 16	0.150	0.060	67	◎◎	○	○	◎◎
実施例 29	R- 17	0.150	0.060	67	◎◎	○	○	◎◎
実施例 30	R- 18	0.150	0.060	66	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
実施例 31	R- 19	0.150	0.060	74	◎	△	△	△
実施例 32	R- 20	0.150	0.060	68	◎◎	○	○	◎◎
比較例 3	R- 21	0.150	0.060	67	x	○	○	○
比較例 4	R- 22	0.150	0.060	68	x	△	△	△
比較例 5	R- 23	0.150	0.060	57	◎	◎	◎	◎

【 0 1 8 8 】

本願発明の特徴であるキサンテン系酸性染料と 1 級アミン化合物、2 級アミン化合物または 3 級アミン化合物のいずれかとなる造塩化合物 (A) および青色顔料を含むカラーフィルタ用青色着色組成物はすべて、明度と耐性に優れ、かつ塗膜異物もなく、優れた結果を示した。

【 0 1 8 9 】

実施例 25、実施例 30 のレジスト材 (R - 13、R - 18) はジオキサジンバイオレット顔料を用いているため、やや明度は低くなるものの実用レベル以上であり、特に耐熱性、耐光性、耐溶剤性に優れていた。

また実施例 26、実施例 31 のレジスト材 (R - 14、R - 19) は、色特性に優れており、耐熱性、耐光性、耐溶剤性がやや悪い結果となっているが、カラーフィルタに用いるには問題のない品位であった。

実施例 18、23 のレジスト材 (R - 6、R - 11) は分子量が 101 のアミン化合物との造塩化合物を用いているため塗膜異物がやや多い結果となり、他方、実施例 24 のレジスト材 (R - 12) は分子量が 647 のアミン化合物との造塩化合物を用いているため透過率がやや下がり明度が低くなったが、いずれも実用レベルを満たすものであった。

これに対し比較例 3、4 のレジスト材 (R - 21、R - 22) は異物が多く使用が困難であり、比較例 5 のレジスト材 (R - 23) は実施例 13 ~ 32 と比較して、明度 (Y) が低い結果であった。

また実施例 27 ~ 29 および実施例 32 のレジスト材 (R - 15 ~ R - 17、R - 20) の結果からわかるようにエチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化樹脂を用いることで塗膜異物が低減し、耐溶剤性が向上していることがわかる。

【 0 1 9 0 】

[実施例 33 ~ 52、比較例 6]

(実施例 31 ; カラーフィルタ (CF - 1))

ガラス基板上にブラックマトリクスをパターン加工し、該基板上にスピンコーターで赤

色レジスト材をC光源において(以下、緑色、青色にも用いる) $x = 0.640$ 、 $y = 0.330$ になるような膜厚に塗布し着色被膜を形成した。該被膜にフォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用いて 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。次いで 0.2 重量%の炭酸ナトリウム水溶液からなるアルカリ現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を 230°C で 20 分加熱して、赤色フィルタセグメントを形成した。同様の方法により、緑色レジスト材を $x = 0.300$ 、 $y = 0.600$ になるような膜厚に、青色レジスト材(R-1)を用いて $x = 0.150$ 、 $y = 0.060$ になるような膜厚にそれぞれ塗布し、緑色フィルタセグメント、青色フィルタセグメントを形成して、カラーフィルタ(CF-1)を得た。

【0191】

10

(液晶表示装置の作製)

得られたRGBのカラーフィルタ上に、透明ITO電極層を形成し、その上にポリイミド配向層を形成した。このガラス基板の他方の表面に偏光板を形成した。他方、別の(第2の)ガラス基板の一方の表面にTFTアレイ及び画素電極を形成し、他方の表面に偏光板を形成した。このようにして準備された2つのガラス基板を電極層同士が対面するように対向させて配置し、スペーサビーズを用いて両基板の間隔を一定に保ちながら位置合わせし、液晶組成物注入用開口部を残すように周囲を封止剤で封止した。開口部から液晶組成物を注入した後、開口部を封止した。このようにして作製した液晶表示装置をバックライトユニットの3波長CCFL光源と組み合わせてカラー表示装置を作製した。

【0192】

20

(実施例34～52、比較例6)

以下、実施例33と同様の方法により、表6に示すレジスト材と3波長CCFL光源の組み合わせで実施例34～52、比較例6のカラーフィルタ(CF-2～21)とカラー表示装置を作製した。尚、青色レジスト材R-21、R-22は塗膜異物が非常に多く使用困難であるため、これを用いたカラーフィルタ作製を行わなかった。

ただし、実施例38、43、44は参考例である。

【0193】

(白色表示の色特性(明度)の評価)

得られたカラー表示装置において、光源を発光させカラー画像を表示し、各色フィルタセグメント部分の明度を顕微分光光度計(オリンパス光学社製「OSP-SP200」)で測定した。結果を表6に示す。

30

【0194】

【表 6】

	カラーフィルタ	青色 レジスト 材	フィルタセグメント の明度			白色表示 の明度
			赤色	緑色	青色	
実施例 33	CF- 1	R- 1	21.3	59.2	7.1	29.2
実施例 34	CF- 2	R- 2	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 35	CF- 3	R- 3	21.3	59.2	7.1	29.2
実施例 36	CF- 4	R- 4	21.3	59.2	7.1	29.2
実施例 37	CF- 5	R- 5	21.3	59.2	7.1	29.2
実施例 38	CF- 6	R- 6	21.3	59.2	7.2	29.2
実施例 39	CF- 7	R- 7	21.3	59.2	7.2	29.2
実施例 40	CF- 8	R- 8	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 41	CF- 9	R- 9	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 42	CF- 10	R- 10	21.3	59.2	7.1	29.2
実施例 43	CF- 11	R- 11	21.3	59.2	7.2	29.2
実施例 44	CF- 12	R- 12	21.3	59.2	6.7	29.0
実施例 45	CF- 13	R- 13	21.3	59.2	6.8	29.1
実施例 46	CF- 14	R- 14	21.3	59.2	7.7	29.4
実施例 47	CF- 15	R- 15	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 48	CF- 16	R- 16	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 49	CF- 17	R- 17	21.3	59.2	7.0	29.2
実施例 50	CF- 18	R- 18	21.3	59.2	6.9	29.1
実施例 51	CF- 19	R- 19	21.3	59.2	7.7	29.4
実施例 52	CF- 20	R- 20	21.3	59.2	7.1	29.2
比較例 6	CF- 21	R- 23	21.3	59.2	5.9	28.8

10

20

【 0 1 9 5 】

実施例 33 ～ 52 と比較例 6（カラーフィルタ（CF - 21））を比較すると、白色表示において、従来用いられていた銅フタロシアニン顔料とジオキサジン系顔料を含有するレジスト材より形成されたカラーフィルタ（カラーフィルタ（CF - 21））に比べ、青色顔料と造塩化合物（A）とを含有する本発明のレジスト材より形成されたカラーフィルタ（カラーフィルタ（CF - 1 ～ 20））において高い明度が得られていた。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 B	11/00 (2006.01)	C 0 9 B	11/28 C
C 0 9 B	47/04 (2006.01)	C 0 9 B	11/00 G
C 0 9 B	19/02 (2006.01)	C 0 9 B	47/04
		C 0 9 B	19/02

(72)発明者 山崎 智己
 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 北村 健一
 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号東洋インキ製造株式会社内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 0 9 0 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 8 6 1 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 2 4 2 3 1 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 1 4 2 2 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 0 2 6 3 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B	5 / 2 0
C 0 9 B	6 7 / 2 0
G 0 2 F	1 / 1 3 3 5
G 0 3 F	7 / 0 0 4
C 0 9 B	1 1 / 0 0
C 0 9 B	1 1 / 2 8
C 0 9 B	1 9 / 0 2
C 0 9 B	4 7 / 0 4