

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5664005号
(P5664005)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int.Cl.

F I

G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G02B	5/22	(2006.01)	G02B	5/22	
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F	1/1335	505
C09B	67/20	(2006.01)	C09B	67/20	F
C09B	69/02	(2006.01)	C09B	69/02	

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-178203 (P2010-178203)
 (22) 出願日 平成22年8月6日(2010.8.6)
 (65) 公開番号 特開2012-37740 (P2012-37740A)
 (43) 公開日 平成24年2月23日(2012.2.23)
 審査請求日 平成25年6月13日(2013.6.13)

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (72) 発明者 岡田 政人
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

審査官 素川 慎司

最終頁に続く

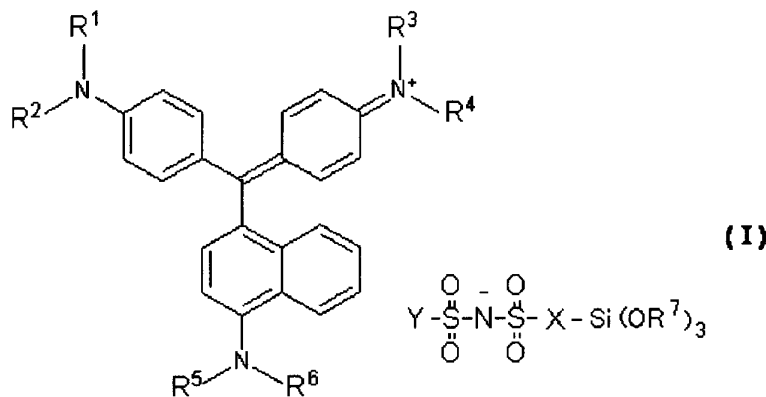
(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用着色組成物及びそれを用いたカラーフィルター、並びに表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダー樹脂、架橋性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶媒を含み、前記着色剤が、下記一般式(I)で表されるトリアリールメタン系染料であるカラーフィルター用着色組成物。

【化1】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基のいずれかを示し、R¹とR²

、 R^3 と R^4 、及び R^5 と R^6 のいずれかは、結合して環構造あるいは複素環構造の一部を形成していてもよい。式中の X はアリーレン基を含む二価の炭化水素基を示し、 Y は水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されているアルキル基、 R^7 はアルキル基である。

【請求項2】

前記一般式(Ⅰ)における X がアリーレン基である請求項1に記載のカラーフィルター用着色組成物。

【請求項3】

前記一般式(Ⅰ)における X がアリールアルキレン基である請求項1に記載のカラーフィルター用着色組成物。

10

【請求項4】

前記一般式(Ⅰ)における Y がパーフルオロアルキル基である請求項1～3のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物。

【請求項5】

前記一般式(Ⅰ)における R^5 が水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^6 が各々独立に炭素数1～20のアルキル基である請求項1～4のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物。

【請求項6】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^6 がすべて同一である請求項5に記載のカラーフィルター用着色組成物。

20

【請求項7】

R^7 が炭素数1～4のアルキル基である請求項1～6のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物。

【請求項8】

基板上に少なくとも着色層を備えてなり、該着色層が請求項1～7のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物を用いて形成したものであるカラーフィルター。

【請求項9】

請求項8に記載のカラーフィルターと対向基板と、前記カラーフィルターと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有する液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルター用着色組成物及びそれを用いたカラーフィルター、並びに表示装置に関し、特に、耐熱性、耐光性が高く、かつ着色層の基板への密着性が高いカラーフィルター用着色組成物、それを用いたカラーフィルター及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶や電界発光(EL)表示装置に、カラーフィルターが用いられることがある。該カラーフィルターは、基板に着色層を積層した構造を有し、該着色層には、耐熱性、耐光性が求められている。

40

着色層に用いる材料としては、トリアリールメタン系染料が知られており、熱や光への耐久性を向上させるために、トリアリールメタン染料の対アニオンに芳香族スルホン酸を用いたものが提案されている(例えば、特許文献1～3参照)。

【0003】

中でも特許文献1では、芳香族スルホン酸の芳香環に光重合性の官能基を導入し、含有する光重合性樹脂および架橋性モノマーに化学結合を形成することで耐久性を向上させている。より具体的には、トリアリールメタン系色素単量体又は該色素単量体を重合して得られる重合体と、対アニオンとして光反応性基を持つ芳香族スルホン酸を有し、バインダーとして樹脂を含有するカラーフィルター用として好適な感光性着色組成物が提案されている(特許文献1参照)。この感光性着色組成物によれば、耐光性、耐熱性、及び透明性

50

の優れたカラーフィルター用感光性着色組成物が得られるとしている（特許文献1、段落0008参照）。

しかし、芳香族スルホン酸を対アニオンにもつトリアリールメタン染料は、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）などのエステル系溶媒やアクリル酸樹脂及び架橋性モノマーへの溶解性に乏しいため、均一なインキ組成物を与えず、たとえ溶液にできても塗膜中で染料が析出するため、染料の特徴である高い透過性を損なってしまうなどの課題があり、カラーフィルター用着色剤としての仕様を十分に満たしていないために未だ実用に至っていない。

また、特許文献2には、特定構造のトリアリールメタン染料と対アニオンとして芳香族スルホン酸イオンとを有する着色剤を含む組成物が記載されているが、基板との密着性や耐光性が十分ではなかった。

10

【0004】

一方、トリアリールメタンなどカチオン性染料の耐久性を向上する手段として、対アニオンにイミド酸イオンを用いることが特許文献3に開示されている。当該対アニオンにイミド酸を用いたトリアリールメタン系染料は、PGMEAなどのエステル系溶媒やアクリル酸樹脂および架橋性モノマーへの高い溶解性を示し、均一な塗膜を与える。また芳香族スルホン酸イオンを対アニオンにもつトリアリールメタン系染料に比べ染料そのものの耐久性も優れ、カラーフィルター用着色剤として有望である。

しかしながら、イミド酸を用いたトリアリールメタン系染料をアクリル酸樹脂、及び架橋性モノマー、光重合性開始剤と溶媒とを混合した組成物は、露光感度が低下するとともに現像時の溶解性が乏しいといった問題があった。

20

【0005】

また、染料や顔料を塗膜中に固定化し、十分な耐熱性を得るために、アルコキシシランなどの金属アルコキシドを導入することが提案されている（例えば、特許文献4及び5参照）。例えば、特許文献5では、ゾル-ゲル法を用いて、金属-酸素結合からできた重合体の網目構造の中に顔料が包接されているか、又は顔料が金属-酸素結合からできた重合体に化学結合した着色膜を得ることができるために、有機溶媒等によって顔料が溶出することがないとされている（特許文献5、段落0028参照）。

【0006】

また、バインダーポリマー、架橋性モノマー、光重合開始剤、着色剤としての染料、及び光架橋性官能基と脱水重合反応によりシロキサン結合を生成する反応基を有するシラン化合物を含有するカラーフィルター用着色剤組成物が提案されている（特許文献6参照）。このカラーフィルター用着色剤組成物は、着色剤として染料を使用して、透明性、着色性に優れ、かつ高耐久性を有するとされている（特許文献6、段落0004参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第4266627号明細書

【特許文献2】特開2008-304766号公報

【特許文献3】特開2007-503477号公報

40

【特許文献4】米国特許第4948843号公報

【特許文献5】特開平6-308314号公報

【特許文献6】特開2000-47020号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上のように、従来のトリアリールメタン系染料を用いた着色組成物では、耐熱性はある程度確保できるものの、耐光性については十分でなく、しかも製版プロセスの際に露光感度が低く硬化不良となり、現像溶解性が低いという問題があった。

【0009】

50

ところで、液晶ディスプレイに使用されるカラーフィルターでは、配向膜が必須の構成要件であり、配向膜としてポリイミドの膜を使用することが多い。ポリイミド膜は、その製造過程で溶媒として、通常、N-メチルピロリドン（以下「NMP」と省略する。）が用いられるが、カラーフィルターに接する形で該ポリイミド膜が用いられる場合に、該カラーフィルターが、NMPに対する耐性を有することが求められる。カラーフィルターとして、従来用いられる顔料分散レジストを使用する場合には、このような問題は生じないが、染料を用いる系では、染料がNMPに溶出する性質を有することは、非常に大きな問題であり、NMPに接した場合であっても、染料が膜中に固定化されていることが要求される。

【0010】

10

また、染料を液晶カラーフィルター用着色材として用いる場合にはその着色塗膜が十分な電気信頼性を有することが求められる。染料はそれ自身が液晶層中に入り込み、液晶層中を移動することにより、該液晶層に印加された電圧を一定期間中保持することを妨げる。特に酸性染料や塩基性染料などイオン性の染料を用いる場合には、染料が液晶層に溶出する性質を有することは、結果的にカラー液晶表示装置の表示不良が発生してしまうため、染料が膜中に固定化されていることが要求される。

なお、電気信頼性は、硬化性着色組成物を用いて液晶セルを作製した場合の電圧保持率により評価することができ、電気信頼性が高いとは該電圧保持率が高いことをいう。

【0011】

上述の特許文献3に開示されるカチオン性染料は、レジストを十分に硬化させても染料の溶媒や液晶への溶出を抑制することができず、カラーフィルター用の着色組成物として用いることはできない。

20

また、上述の特許文献1及び4～6に開示される、対イオンにアルコキシシランなどの金属アルコキシドを導入したカチオン性染料は、膜中に染料が固定化されており、有機溶媒に染料が流出し難いものとはなっているが、NMPや液晶に対する耐性という点では不十分であり、さらなる改良が必要であることが、本発明者らの検討により明らかとなった。

【0012】

すなわち、本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、電気化学的、熱的に安定なだけでなく、光に対する耐久性に優れ、有機溶媒や樹脂への良好な溶解性をも両立できるとともに、NMPに対する耐性と電気信頼性の高いカラーフィルター用着色組成物、それを用いたカラーフィルター及び表示装置を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、トリアリールメタン系染料における対アニオンを、特定のアルコキシシラン基を導入したスルホニルイミド酸イオンとすることにより、耐熱性を維持しつつ、有機溶媒や樹脂に対する溶解性と耐光性とを両立させることができるとともに、NMPに対する耐性を向上させ、さらには高い電気信頼性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

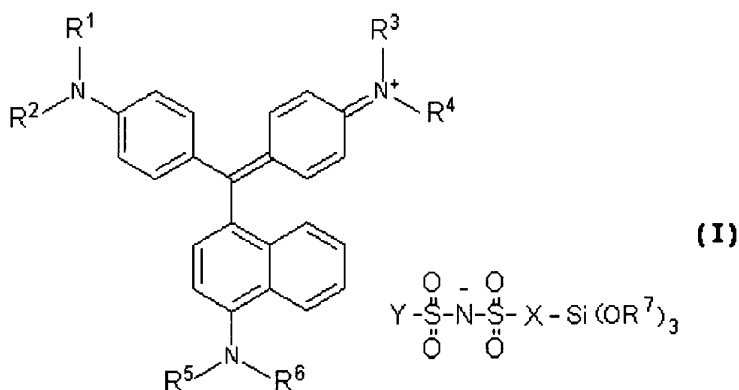
すなわち、本発明は、

40

(1) バインダー樹脂、架橋性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶媒を含み、前記着色剤が、下記一般式(I)で表されるトリアリールメタン系染料であるカラーフィルター用着色組成物、

【0014】

【化1】



10

【0015】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基のいずれかを示し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、及び R^5 と R^6 のいずれかは、結合して環構造あるいは複素環構造の一部を形成していてもよい。式中のXはアリーレン基を含む二価の炭化水素基を示し、Yは水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されているアルキル基、 R^7 はアルキル基である。)

【0016】

20

- (2) 前記一般式(I)におけるXがアリーレン基である上記(1)に記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (3) 前記一般式(I)におけるXがアリールアルキレン基である上記(1)に記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (4) 前記一般式(I)におけるYがパーフルオロアルキル基である上記(1)~(3)のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (5) 前記一般式(I)における R^5 が水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^6 が各々独立に炭素数1~20のアルキル基である上記(1)~(4)のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (6) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^6 がすべて同一である上記(5)に記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (7) R^7 が炭素数1~4のアルキル基である上記(1)~(6)のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物、
- (8) 基板上に少なくとも着色層を備えてなり、該着色層が上記(1)~(7)のいずれかに記載のカラーフィルター用着色組成物を用いて形成したものであるカラーフィルター、及び
- (9) 上記(8)に記載のカラーフィルターと対向基板と、前記カラーフィルターと前記対向基板との間に形成された液晶層とを有する液晶表示装置、
- を提供するものである。

30

【発明の効果】

40

【0017】

本発明によれば、電気化学的、熱的に安定だけでなく、光に対する耐久性に優れ、有機溶媒や樹脂への良好な溶解性をも両立でき、かつNMPに対する耐性が高く、優れた電気信頼性を有するカラーフィルター用着色組成物、それを用いたカラーフィルター及び液晶表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の液晶表示装置を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

50

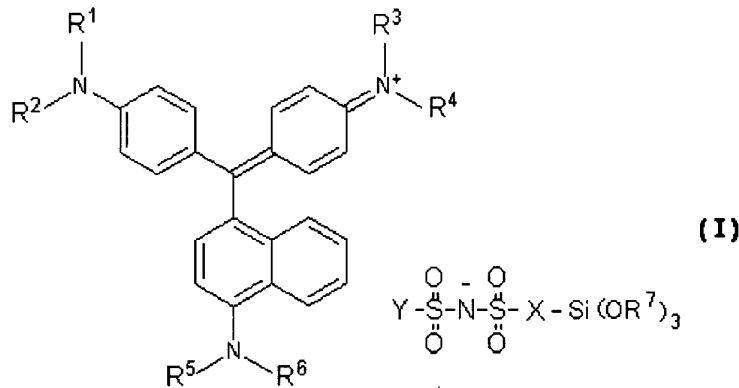
以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

<カラーフィルター用着色組成物>

本実施形態のカラーフィルター用着色組成物は、バインダー樹脂、架橋性モノマー、光重合開始剤、着色剤及び溶媒を含み、該着色剤が下記一般式(I)で表されるトリアリールメタン系染料であることを特徴とする。

【0020】

【化2】



10

【0021】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基のいずれかを示し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、及び R^5 と R^6 のいずれかは、結合して環構造あるいは複素環構造の一部を形成していてもよい。式中のXは二価の炭化水素基を示し、Yは水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されていてもよいアルキル基、 R^7 はアルキル基である。

20

【0022】

(着色剤)

まず、本実施形態における着色剤について説明する。

本実施形態における着色剤は一般式(I)で示されるトリアリールメタン系染料であるが、一般式(I)の前記 R^1 ~ R^6 におけるアルキル基としては、飽和アルキル基、不飽和アルキル基、及びシクロアルキル基が挙げられ、これらは、アリール基、アルキルオキシ基、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、アルキルオキシカルボニル基、アミノカルボニル基、ヒドロキシ基及びシアノ基等の置換基を有していてもよい。

30

より具体的には、該アルキル基は直鎖または分岐若しくは環状のアルキル基でもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサニル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖または分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、分岐したウンデシル基、分岐したドデシル基、分岐したトリデシル基、分岐したテトラデシル基、分岐したペンタデシル基、分岐したヘキサデシル基、分岐したヘプタデシル基、分岐したオクタデシル基、直鎖または分岐のノナデシル基、直鎖または分岐のエイコサニル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチ

40

50

ル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、シス-ミルタニル基、イソピノカンフェニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3,5-ジメチルアダマンチル基、キヌクリジニル基、シクロペンチルエチル基、ピシクロオクチル基が好ましく挙げられる。

【0023】

前記 $R^1 \sim R^6$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、及び複素環基が挙げられ、これらはアルキル基、アルキルオキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、置換カルバモイル基、置換スルファモイル基、置換アミノ基、置換オキシカルボニル基、置換オキシスルホニル基、アルキルチオ基、アリールスルホニル基、及びフェニル基等の置換基を有していてもよい。

10

【0024】

より具体的に、例えば置換基を有するフェニル基としては、o-、m-もしくはp-メチルフェニル基、o-、m-もしくはp-エチルフェニル基、o-、m-もしくはp-プロピルフェニル基、o-、m-もしくはp-イソプロピルフェニル基、o-、m-もしくはp-tert-ブチルフェニル基、o-、m-もしくはp-アミノフェニル基、o-、m-もしくはp-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル基、o-、m-もしくはp-ニトロフェニル基、o-、m-もしくはp-ヒドロキシフェニル基、o-、m-もしくはp-メトキシフェニル基、o-、m-もしくはp-エトキシフェニル基、o-、m-もしくはp-(トリフルオロメチル)フェニル基、o-、m-もしくはp-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、o-、m-もしくはp-(トリフルオロメチルスルファニル)フェニル基、o-、m-もしくはp-フルオロフェニル基、o-、m-もしくはp-クロロフェニル基、o-、m-もしくはp-プロモフェニル基、o-、m-もしくはp-ヨードフェニル基、3,4-もしくは3,5-ジメトキシフェニル基、5-フルオロ-2-メチルフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基または2,4,5-トリメチルフェニル基などが挙げられる。

20

また、例えば置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、ベンジル基、4-メトキシフェニルエチル基、3-メトキシフェニルエチル基、2-メトキシベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-エトキシベンジル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、2-(トリフルオロメチル)ベンジル基、3-(トリフルオロメチル)ベンジル基、4-フルオロベンジル基、3-ヨードベンジル基、4-(トリフルオロメトキシ)ベンジル基、3-(トリフルオロメトキシ)ベンジル基及び4-(トリフルオロメチルスルファニル)ベンジル基などが挙げられる。

30

【0025】

さらに、前記一般式(I)中、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、及び R^5 と R^6 のいずれかは、結合して環構造あるいは複素環構造の一部を形成していてもよく、環としては、例えば、ピペリジン、モルホリン、ピロリジン、ピペラジン、ヘキサメチレンイミン等が挙げられる。このような R_1R_2N- 、 R_3R_4N- 、及び R_5R_6N- で表される置換基として、例えば、ピロリジノ基、ピペラジノ基、モルホリノ基、N-エチルピペラジンノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、N-エチル-N-イソブチルアミノ基、N-エチル-ベンジルアミノ基、ジアミルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-エチル-N-テトラフルフリルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、5員環及び6員環が好ましい。

40

【0026】

これらの中でも、 R^5 が水素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^6 が各々独立にアルキル基であることが色素製造のし易さの点で好ましく、該アルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましく、エチル基及びメチル基である

50

ことが特に好ましい。

また、前記のように R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^6 は各々異なっても同一であってもよいが、色素構造の観点からはすべて同一であることが好ましい。

【0027】

一方、対アニオンであるアルコキシシラン基を導入したスルホニルイミド酸イオンにおいて、上述のように、 X は二価の炭化水素基であり、 Y は水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されていてもよいアルキル基であり、 R^7 はアルキル基である。

X で表わされる二価の炭化水素基としては、特に制限はなく、例えば炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐を有するアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、炭素数 7 ~ 20 のアリーラルキレン基などが挙げられる。具体的には、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。また、アリーラルキレン基としては、アリールメチレン基、アリールエチレン基、アリールプロピレン基などが挙げられる。これらのうち、炭素数 7 ~ 10 のアリーラルキレン基が原料の入手および製造上の容易さの点から好ましく、特にアリールメチレン基、アリールエチレン基、アリールプロピレン基が好ましい。

なお、アリーラルキレン基では、オルト体、メタ体及びパラ体があるが、立体障害がないとの観点から、パラ体であることが好ましい。

【0028】

次に、 Y を構成するアルキル基としては、前記 R^1 ~ R^6 におけるアルキル基と同様のものが挙げられ、水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。特に炭素数が 1 ~ 3 であり、水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されたフッ化アルキル基が好ましく、中でもすべての水素原子がフッ素原子に置換されているパーフルオロアルキル基がイミド酸の酸性度を高め染料の安定性を向上させる点で特に好ましい。

具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基等を挙げることができる。

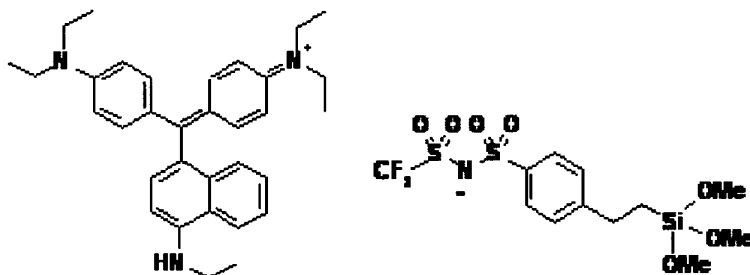
また、 R^7 はアルキル基であり、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。複数ある R^7 は同一でも異なってもよいが、製造上の容易さの点から、同一であることが好ましい。

【0029】

前記一般式 (I) で表されるトリアリールメタン系染料としては、例えば、下記例示化合物 (1) ~ (3) で示される化合物が挙げられる。なお、ここで Me はメチル基を意味する。

【0030】

【化3】



(1)

【0031】

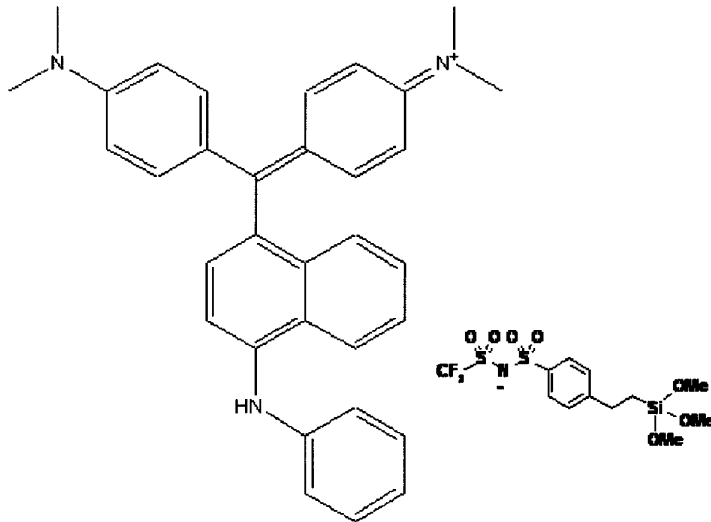
10

20

30

40

【化4】

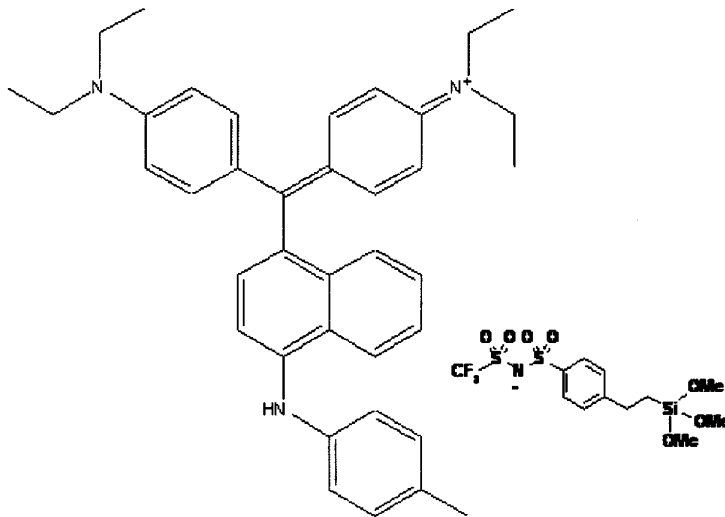


10

(2)

【0032】

【化5】



20

30

(3)

【0033】

前記例示化合物(1)~(3)のように、一般式(I)におけるR⁵が水素原子であり、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁶がアルキル基である例示化合物が好ましく、さらにR¹、R²、R³、R⁴及びR⁶がすべて同一である例示化合物(1)が特に好ましい。

【0034】

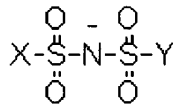
一般式(I)で示されるトリアリールメタン系染料は、既知の方法で合成することができる。合成法としては、例えば「総説合成染料」(堀口博著、三共出版、1968年)に記載の方法が参考になる。

対アニオンが、下記式で示される色素は、例えば対アニオンがCl⁻で示される色素に、対応するスルホニルイミド酸を加え、塩交換を行うことにより合成することができる。

【0035】

40

【化6】



【0036】

具体的には、対アニオンが Cl^- で示される色素を反応溶媒に溶解し、対応するスルホニルイミド酸を加え、攪拌した後、沈殿を濾過により取り出すことにより合成できる。スルホニルイミド酸の添加量としては、例えば1～3等量程度である。反応溶媒としては、例

10

【0037】

また、当該着色剤としては一般式(I)で示されるトリアリールメタン系染料のほかにも有機顔料を含んでいてもよい。ここで用い得る有機顔料としては、具体的には、例えば、C.I.ピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、60などの青色顔料；C.I.ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38などのバイオレット色顔料などが挙げられる。中でも、C.I.ピグメントレッドバイオレット23、C.I.ピグメントブルー15:3、15:6から選ばれる少なくとも一つの顔料を含有していることが好ましく、C.I.ピグメントブルー15:6を含有していることが特に

20

【0038】

前記有機顔料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基又は塩基性基が導入された顔料誘導体などを用いた表面処理、高分子化合物などによる顔料表面へのグラフト処理、硫酸微粒化法などによる微粒化処理、又は不純物を除去するための有機溶剤や水などによる洗浄処理、イオン性不純物のイオン交換法などによる除去処理などが施されていてもよい。

有機顔料は、粒径が均一であることが好ましい。また、顔料分散剤を含有させて分散処理を行うことで、顔料が溶液中で均一に分散した状態の顔料分散液を得ることができる。

前記の顔料分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、ポリエステル系、ポリアミン系、アクリル系などの界面活性剤などが挙げられ、単独でも2

30

【0039】

(バインダー樹脂)

本実施形態に使用するバインダー樹脂は、特に限定されないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。また、アルカリ可溶性であることが好ましい。

アルカリ可溶性のバインダー樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶媒に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号広報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体も有用である。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等やポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサ이드、ポリビニルアルコール等も有用である。

40

【0040】

また、上記アルカリ可溶性のバインダー樹脂は、親水性を有するモノマーを共重合したものであってもよく、この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)ア

50

クリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2級および3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐または直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐または直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

その他親水性を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸およびその塩、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も有用である。

【0041】

また架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等も有用である。これらの重合性基を含有するポリマーの例を以下に示すが、COOH基、OH基、アンモニウム基等のアルカリ可溶性基と炭素 - 炭素不飽和結合が含まれていればこれらに限定されない。

OH基を有する例えば2 - ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、及びこれらと共重合可能なアクリル系若しくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基と反応性を有するエポキシ環と炭素 - 炭素不飽和結合基を有する化合物、例えばグリシジルアクリレートのような化合物を反応させて得られる化合物等が使用できる。OH基との反応ではエポキシ環の他に酸無水物、イソシアネート基およびアクリロイル基を有する化合物も使用できる。また特開平6 - 102669号公報、特開平6 - 1938号公報に開示されるエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。

【0042】

COOH基のようなアルカリ可溶化基と炭素 - 炭素不飽和基とを併せ持つ化合物としては、例えばダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)、Photomer 6173(COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co., Ltd.製)、ビスコートR - 264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ、ブラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製)、Ebecryl 3800(ダイセルコーシービー(株)製)などが挙げられる。

【0043】

また、本実施形態に用いるバインダー樹脂としては、アルカリ可溶性フェノール樹脂も用いることができる。該アルカリ可溶性フェノール樹脂は、本実施形態のカラーフィルター用着色組成物をポジ型の組成物とする場合に好適に用いることができる。アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えばノボラック樹脂またはビニル重合体等が挙げられる。

上記ノボラック樹脂としては、例えばフェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。上記フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトールまたはビスフェノールA等が挙げられる。上記フェノール類は単独若しくは2種以上を組み合わせる用いることができる。上記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドまたはベンズアルデヒド等が挙げられる。

上記ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾールまたはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。上記ノボラック樹脂は分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。また、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール性水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

【0044】

10

20

30

40

50

これらの各種バインダー樹脂のなかで、本実施形態に用いるバインダー樹脂としては、耐熱性の観点から、ポリヒドロキシスチレン系樹脂；ポリシロキサン系樹脂；（メタ）アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂等のアクリル樹脂が好ましい。また、後述する基板との密着性、現像性向上の観点から、（メタ）アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂等のアクリル樹脂が好ましい。

なお、上記（メタ）アクリル系樹脂としてはベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、重合性側鎖を有する（メタ）アクリル系樹脂、例えば、サイクロマーPシリーズ、ブラクセル CF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業（株）製）、Ebecryl 3800（ダイセルユーシービー（株）製）、ダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）、ビスコートR264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業（株）製）等が好ましい。

【0045】

上記バインダー樹脂は、現像性、液粘度等の観点から、重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）が $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がさらに好ましく、 $3000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

また、バインダー樹脂の使用量は、現像性等の観点から、本実施形態のカラーフィルター用着色組成物中の全固形分に対して $10 \sim 90$ 質量%の範囲が好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%の範囲がさらに好ましく、 $30 \sim 70$ 質量%の範囲が特に好ましい。

【0046】

（架橋性モノマー）

本実施形態における架橋性モノマーは光重合可能であればいずれのものでも使用可能であるが、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 100 以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましい。その具体例としては、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの；特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート；及びこれらの混合物を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300～308頁に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

【0047】

上記架橋性モノマーとしては、（メタ）アクリルエステル系モノマーが好ましく、4官能以上の（メタ）アクリルエステル系モノマーが特に好ましい。

架橋性モノマーの組成物中における含有量は、硬化性等の観点から、全固形分に対して $0.1 \sim 90$ 質量%の範囲が好ましく、 $1.0 \sim 80$ 質量%の範囲がさらに好ましく、 $2.0 \sim 70$ 質量%の範囲が特に好ましい。

【0048】

（光重合開始剤）

本実施形態における光重合開始剤は、上述の重合性を有するモノマーを重合させられるものであれば特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれることが好ましい。

上記光重合開始剤としては、トリハロメチルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 - ヒドロキシケトン化合物、 - アミノケトン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン - ベンゼン - 鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3 - アリール置換クマリン化合物、等が挙げられ、 - アミノケトン化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリールイミダゾールダイマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。

10

また上記光重合開始剤としては、分解によって酸を発生しない化合物であることが好ましい。

【0049】

上記ハロメチルオキサジアゾール化合物等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2 - ハロメチル - 5 - ビニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール化合物等や、2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (p - シアノスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (p - メトキシスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等

20

【0050】

トリハロメチル - s - トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - ハロメチル - s - トリアジン化合物および4 - (p - アミノフェニル) - 2, 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物が挙げられる。

【0051】

また、上記 - アミノケトン系化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアシリーズ(イルガキュア907、イルガキュア369)、2 - メチル - 1 - フェニル - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (ヘキシル)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - エチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - プタノン - 1 等が挙げられる。

30

【0052】

上記オキシム系化合物としては、特に限定されないが、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン、1 - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - プタン - 1, 2 - プタン - 2 - オキシム - O - アセタート、1 - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - プタン - 1 - オンオキシム - O - アセタート、ヒドロキシイミノ - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - 酢酸エチルエステル - O - アセタート、ヒドロキシイミノ - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - 酢酸エチルエステル - O - ベンゾアート等が挙げられる。

40

【0053】

これら光重合開始剤には増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、9 - フルオレノン、2 - クロロ - 9 - フルオレノン、2 - メチル - 9 - フルオレノン、9 - アントロン、2 - ブロモ - 9 - アントロン、2 - エチル - 9 - アントロン、9, 10 - アントラキノン、2 - エチル - 9, 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9, 10 - アントラキノン、2, 6 - ジクロロ - 9, 10 - アントラキノン、キサントン、2 - メチルキサントン、2 - メトキシキサントン、2 - メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、アクリドン、10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルア

50

セトン、p - (ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p - (ジメチルアミノ)フェニル - p - メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p - (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p - (ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や、特公昭51 - 48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌビン1130、同400等が挙げられる。

【0054】

本実施形態のカラーフィルター用着色組成物には、以上の光重合開始剤の他に、他の公知の光重合開始剤を使用することができる。

具体的には、米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号明細書および同第2,367,670号明細書に開示されている - カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に開示されている - 炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号明細書および第2,951,758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に開示されているトリアリールイミダゾールダイマー / p - アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51 - 48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物 / トリハロメチル - s - トリアジン系化合物等を挙げることができる。

【0055】

光重合開始剤の使用量は、架橋性モノマー固形分に対し、0.01質量% ~ 50質量%の範囲が好ましく、1質量% ~ 30質量%の範囲がより好ましく、1質量% ~ 20質量%の範囲が特に好ましい。光重合開始剤の使用量が0.01質量% ~ 50質量%の範囲内にあると、分子量が低くなりすぎて膜強度が弱くなるのを防止することができる。

【0056】

(溶媒)

本実施形態で用いられる溶媒は、組成物の溶解性、塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、パインダー樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

好適な溶媒としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3 - オキシプロピオン酸メチル、3 - オキシプロピオン酸エチル等の3 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル)；

【0057】

2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル等の2 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル)；ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシソブタン酸メチル、2 - オキシソブタン酸エチル等；

【0058】

エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエ

10

20

30

40

50

ーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が好ましい。

【0059】

これらのうち、本実施形態に用いられる溶媒としては、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチル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、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

10

【0060】

本実施形態のカラーフィルター用着色組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2 - メトキシエトキシ)シラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2 - チオビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール等の酸化防止剤；2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

20

30

【0061】

また、現像除去をしようとする領域のアルカリ溶解性を促進し、現像性の更なる向上を図る場合には、本実施形態のカラーフィルター用着色組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマール酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

40

【0062】

<カラーフィルター及び液晶表示装置>

本実施形態のカラーフィルターは、基板上に少なくとも着色層を備えてなり、該着色層が前記本実施形態のカラーフィルター用着色組成物を用いて形成したものである。

50

本実施形態のカラーフィルターは、前記カラーフィルター用着色組成物を基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して着色層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、ネガ型もしくはポジ型の着色されたパターンを形成することで製造することができる。また、前記カラーフィルターの製造方法には、必要により上記レジストパターンを加熱および/または露光により硬化する工程が含まれていてもよい。

この際に使用される放射線としては、特に g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0063】

上記基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの基板は、各画素を光学的に隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

10

また、これらの基板上に必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化の為に、下塗り層を設けてもよい。

【0064】

上記本実施形態のカラーフィルターの製造に用いる現像液としては、本実施形態のカラーフィルター用着色組成物を溶解し、一方、放射線照射部を溶解しない組成物であればいかなるものも用いることができる。具体的には種々の有機溶媒の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

20

上記有機溶媒としては、本実施形態の組成物を調製する際に使用される前述の溶媒が挙げられる。

【0065】

アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.01~1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

30

【0066】

前記本実施形態のカラーフィルターは、有機または無機EL素子、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に用いることができ、本実施形態の表示装置は、このカラーフィルターを備えたものである。

例えば、図1に示すように、本発明の液晶表示装置40は、得られたカラーフィルター10（表示側基板）と、TFTアレイ基板（液晶駆動側基板）を有する対向基板20を対向させ、両基板の内面側周縁部をシール剤により接合すると、両基板は所定距離のセルギャップを保持した状態で貼り合わされる。そして、基板間の間隙部に液晶を満たして密封し、液晶層30とすることにより、液晶パネルに属するアクティブマトリックス方式のカラー液晶表示装置が得られる。なお、ここで、本発明のカラーフィルター10は透明基板1、遮光部2、及び着色層3を有する。

40

また、有機EL素子の場合には例えば、発光層に本発明のカラーフィルターを積層して用いることができる。

【実施例】

【0067】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【0068】

50

実施例 1

(1) 染料中間体 (中間体 1) の合成

磁気攪拌子を入れた 200 mL ナス型フラスコに、ベーシックブルー 7 (東京化成工業 (株) 製、10 g)、純水 (50 mL) 及びメタノール (50 mL) を入れ、溶液とした。該溶液に水酸化ナトリウム (関東化学 (株) 製、0.82 g) を加え、室温で 2 時間攪拌した。攪拌を止め、室温で一晩静置した後、析出した赤褐色固体をろ取り、純水で洗浄した。その後、減圧下乾燥して、赤褐色固体 (以下「中間体 1」と称する。) を得た (8.8 g、収率 92%、)。

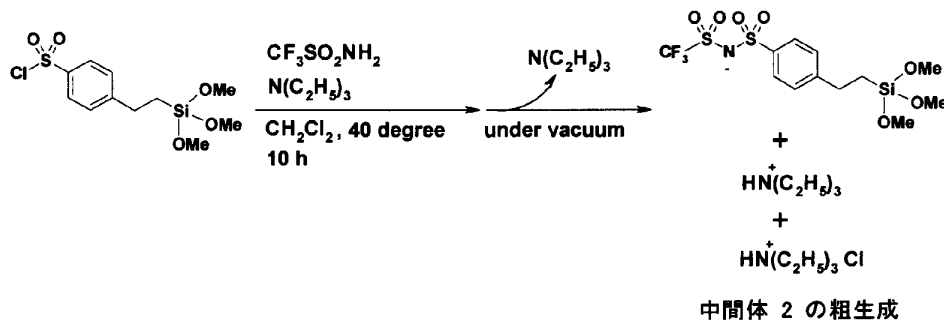
【0069】

(2) アニオン (中間体 2) の合成

磁気攪拌子を入れ、アルゴンガス置換した 100 mL シュレンク型反応管に、ジクロロメタン (30 mL)、トリフルオロメタンスルホンアミド (東京化成工業 (株) 製、0.92 g) 及びトリエチルアミン (関東化学 (株) 製、4.26 mL) を入れた。これらを攪拌して混合した後、2-(4-クロロスルホニルフェニル)エチルトリメトキシシランの 50% ジクロロメタン溶液 (ACROS 社製、3.0 mL) を滴下した。還流管を付した後、アルゴンガス気流下、40 で 10 時間加熱還流した。室温に戻し、減圧下溶媒および過剰量のトリエチルアミンを除き、褐色の油状物 (以下「中間体 2」と称する。) の粗生成物を得た。該粗生成物をそのまま、次の反応に用いた。

【0070】

【化 7】



【0071】

(3) 染料 (例示化合物 (1)) の合成

中間体 2 の粗生成物が入った反応容器に、メタノール (15 mL) を入れ溶解させた。これに中間体 1 (2.97 g) とメタノール (15 mL) とを合わせた溶液を加え、室温にて 2 時間攪拌した。得られた濃青色溶液を減圧下で溶媒を除いた後、アセトン (10 mL) とトルエン (20 mL) を加え溶液とした。この溶液を純水 (30 mL) で洗浄した。減圧下溶媒を除き、乾燥させることで例示化合物 (1) を得た (3.8 g、収率 71% : 2 段階)。反応式は下記に示す通りであり、以下、例示化合物 (1) を「染料 A」と称する。染料 A の構造を ^1H -NMR 及び ^{29}Si -NMR により決定した。 ^1H -NMR 及び ^{29}Si -NMR のケミカルシフト (ピーク) の帰属は、以下のとおりである。

^1H -NMR (重クロロホルム) (TMS, ppm): 8.18 (d, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.44 - 7.16 (m, 8H), 6.93 (t, 1H), 6.73 (d, 4H), 6.64 (d, 1H), 3.56 (q, 2H), 3.54 (s, 9H), 3.53 (q, 8H), 2.71 (m, 2H), 1.43 (t, 3H), 1.30 (t, 12H), 0.97 (m, 2H)。 ^{29}Si -NMR (重クロロホルム) (TMS, ppm): -42.956.

【0072】

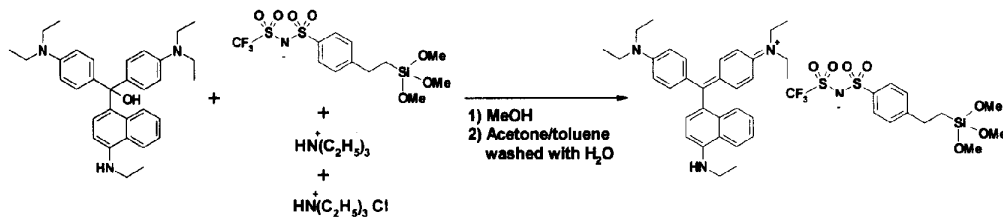
10

20

30

40

【化 8】



中間体 1

中間体 2 の粗成生

例示化合物 1

10

【 0 0 7 3 】

(カラーフィルター用着色組成物の調製)

まず、以下の組成からなる感光性透明樹脂組成物を調製した。

- ・アクリル酸樹脂の P G M E A 溶液 (有効成分 4 2 質量%、樹脂 (ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 = 6 2 / 3 8 (質量比))、酸価 : 7 0 m g K O H / g、重量平均分子量 : 9 0 0 0、P G M E A = プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) : 1 8 質量部
- ・多官能アクリレートモノマー (S R 3 9 9 E、巴化学) : 8 質量部
- ・光重合開始剤 (2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モリフォリノプロパン - 1 - オン (商品名イルガキュア 9 0 7、チバ スペシャルティ ケミカルズ製)) : 2 質量部
- ・光増感剤 (4, 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン) : 0 . 2 質量部

20

【 0 0 7 4 】

次いで、以下の各成分を混合、攪拌して、不揮発成分が 3 0 質量%の着色樹脂組成物 (カラーフィルター用着色組成物) を調製した。

- ・1 0 質量%の染料 A の P G M E A 溶液 : 1 0 質量部
- ・感光性透明樹脂組成物 : 2 0 質量部
- ・フッ素系添加剤 (メガファック R - 0 8 M H (D I C (株) 製)) : 0 . 0 2 質量部
- ・P G M E A : 2 質量部

30

【 0 0 7 5 】

(評価 1 ; N M P 耐性、耐熱性及び耐光性の評価)

上記着色樹脂組成物を塗液として、これをスピコート法によりガラス基板上に塗布し、8 0 で乾燥させ、塗膜側から高圧水銀灯にて紫外光を 1 0 0 m J / m² 露光し、硬化させることより評価用の塗膜を作製した。この塗膜を用いて、以下の方法により、N M P 耐性、耐熱性及び耐光性の評価を行なった。

【 0 0 7 6 】

- N M P 耐性 -

N M P 耐性評価用のサンプルとしては、高圧水銀灯により露光硬化した後に 2 3 0 3 0 分の加熱をして十分に硬化させた塗膜を用いた。

40

N M P 耐性は、ガラス基板上の該塗膜表面に N M P を 1 滴たらし、1 0 秒静置した後ワイプ (ガードナー社製 ベンコットリントフリー A Z - 8) で N M P を拭う。N M P 滴前後での塗膜の分光、すなわち E a b 値をオリンパス (株) 製顕微分光装置 O S P - S P 2 0 0 を用いて測定し色差を算出することで評価した。色差が小さいほど N M P による溶出が少なく、N M P 耐性が高いといえることができる。

【 0 0 7 7 】

- 耐熱性 -

塗膜を作製したガラス基板を、該基板面が接するようにホットプレート上に載置し、8 0 で 3 分間放置後、高圧水銀灯により 2 0 0 m J / m² で露光した。次に、該ガラス基板を、以下の条件 (a) 又は (b) で処理した。処理前後の色差 (E a b 値) を上記と

50

同様にして算出した。なお、E a b 値は小さい方が耐熱性に優れることを示す。

- ・条件 (a) : 2 0 0 で 3 0 分間放置。
- ・条件 (b) : 2 3 0 で 3 0 分間放置。

【 0 0 7 8 】

- 耐光性 -

ガラス基板上の塗膜をそのままの状態 (以下「大気下試料」という。) としたものと、ガラス基板上の塗膜に対して粘着材を塗布したガラス基板を張り合わせたもの (以下、「酸素遮断下試料」という。) の 2 つの状態を耐光試験のサンプルとした。

大気下試料はキセノンランプ (アトラス社製 C i 4 0 0 0 ウェザメータ、内側フィルター : 赤外線吸収コーティング (C I R A)、外側フィルター : ソーダライム、波長 3 0 0 n m 以下をカット) を用い、4 2 0 n m の波長で、照度を 1 . 2 m W / m² として、5 時間照射 (2 1 k J / m² 相当) した後、前記耐熱性評価と同様にして E a b 値を測定した。

10

酸素遮断下試料については、照射時間を 7 0 時間 (3 0 0 k J / m² 相当) に変えたこと以外は、大気下試料の照射条件と同様にして E a b 値を測定した。

【 0 0 7 9 】

(評価 2 ; 電気信頼性の評価)

- 電圧保持率の測定 -

層構成として、ガラス基板 / I T O (酸化インジウムスズ) 電極 / 上記着色樹脂組成物からなる塗膜 / 液晶 / I T O 電極からなる測定用セルを準備し、下記の条件で電圧保持率測定システム (V H R - 1 A 型、(株) 東陽テクニカ製) を用いて電圧保持率を測定した。

20

(条件)

I T O 電極間距離 : 5 μ m

印加電圧パルス振幅 : 5 V

印加電圧パルス周波数 : 6 0 H z

印加電圧パルス幅 : 1 6 . 6 7 m s e c

なお、上記着色樹脂組成物からなる塗膜は具体的には下記方法で作製した。

(塗膜の作製方法)

上記着色樹脂組成物を、ガラス基板の I T O 電極側に、スピンコーターで塗布し、プリベークを行って膜厚 2 . 0 ~ 2 . 4 μ m の塗膜を形成した。次いで、塗膜に 3 6 5 n m、4 0 5 n m 及び 4 3 6 n m の各波長を含む紫外線を 6 0 m J / c m² の露光量で所定のパターン状に照射した。その後、0 . 0 4 質量 % 水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、純水で 1 分間洗浄して乾燥し、基板のポストベークを行って上記着色樹脂組成物からなる塗膜を作製した。

30

この評価で、電圧保持率が 8 0 % 以上であると電気信頼性が高いと評価できる。

【 0 0 8 0 】

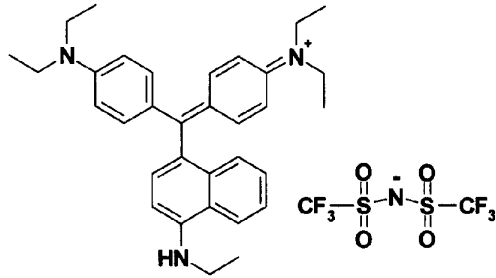
比較例 1

実施例 1 における染料の合成において、中間体 2 をビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして染料を得た。該染料は、以下に式 (4) として記載する化合物であり、以下「染料 B」と称する。実施例 1 と同様に評価した結果を第 1 表に示す。

40

【 0 0 8 1 】

【化 9】



(4)

10

【0082】

【表 1】

	染料	NMP 拭取り 前後の色差 (ΔEab)	電圧保持 率 (%)	耐熱性:色差(ΔEab)		耐光性:色差 (ΔEab)	
				(a) 200 °C	(b) 230 °C	大気下	大気遮 断下
実施例 1	A	0.10	81	1.27	2.80	25.40	1.53
比較例 1	B	17.67	13	2.47	8.92	38.13	5.61

20

【0083】

第 1 表の結果に示すように、対アニオンとしてアルコキシシラン基を導入したスルホニルイミド酸イオンを用いた実施例 1 のトリアリールメタン系染料は、耐熱性、耐光性が良好であり、かつ NMP 耐性及び電圧保持率が高いことがわかる。一方、本発明とは異なるトリアリールメタン系染料を用いた比較例では、200 °C での耐熱性は良好であるものの、230 °C での耐熱性や大気下ならびに大気遮断下での耐光性が不十分であり、特に NMP 拭取性及び電圧保持率に劣るため、液晶ディスプレイに使用されるカラーフィルターに用いることは困難である。

【産業上の利用可能性】

30

【0084】


本発明のトリアリールメタン系染料は、NMP 耐性に優れるため、液晶ディスプレイに使用されるカラーフィルターに好適である。その上、有機溶剤に対する溶解性に優れ、良好な耐熱性、耐光性を有するため、各種パターンの形成、配線パターン等の永久パターンの形成や、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の構造部材の製造などに好適に用いることができ、特に高精細な配線パターンの形成に好適に用いることができる。

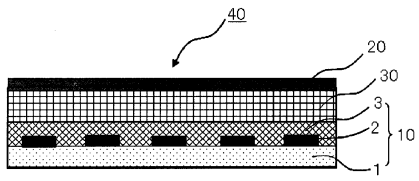
【符号の説明】

【0085】

- 1 透明基板
- 2 遮光部
- 3 着色層
- 10 カラーフィルター
- 20 対向基板
- 30 液晶層
- 40 液晶表示装置

40

【 1】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 9 B</i>	<i>67/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 B</i>	<i>67/46</i>	<i>A</i>
<i>C 0 9 B</i>	<i>11/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 B</i>	<i>11/00</i>	<i>G</i>
<i>C 0 9 B</i>	<i>11/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 B</i>	<i>11/12</i>	
<i>C 0 9 D</i>	<i>11/00</i>	<i>(2014.01)</i>	<i>C 0 9 D</i>	<i>11/00</i>	

(56)参考文献 特開2008-304766(JP,A)
 特開2003-068374(JP,A)
 特開2000-047020(JP,A)
 米国特許出願公開第2005/0074668(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 B 5 / 2 0
 C 0 9 B 1 1 / 0 0
 C 0 9 B 1 1 / 1 2
 C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 B 6 7 / 4 6
 C 0 9 B 6 9 / 0 2
 C 0 9 D 1 1 / 0 0
 G 0 2 B 5 / 2 2
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 5
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)