

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-203955

(P2013-203955A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	2H048
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	2H191
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20 101	3K107
HO5B 33/12 (2006.01)	HO5B 33/12 E	4J002
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-76368 (P2012-76368)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)

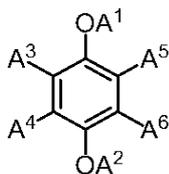
(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 市岡 賢二
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 Fターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA48 BB02 BB41
 BB42 CA04 CA19
 2H191 FA02Y FB22 FC10 FC16 FD20
 LA19
 3K107 AA01 BB01 CC07 EE23 FF14
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】高コントラストなカラーフィルタを形成可能な着色硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】着色剤、樹脂、重合性化合物、重合開始剤及び式(Q1)で表される化合物を含み、着色剤がキサンテン染料を含む着色剤であり、着色剤の含有量が、固形分の総量に対して、5質量%以上60質量%以下である着色硬化性樹脂組成物。式(Q1)中、A¹及びA²は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を表す。A³、A⁴、A⁵及びA⁶は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を表すか、A³及びA⁴は、一緒になってこれらが結合する炭素原子とともにベンゼン環を形成してもよい。



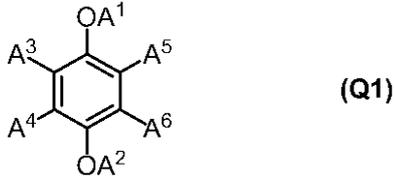
(Q1)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤、樹脂、重合性化合物、重合開始剤及び式 (Q 1) で表される化合物を含み、着色剤がキサンテン染料を含む着色剤であり、着色剤の含有量が、固形分の総量に対して、5 質量 % 以上 6 0 質量 % 以下である着色硬化性樹脂組成物。



10

[式 (Q 1) 中、A¹ 及び A² は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

A³、A⁴、A⁵ 及び A⁶ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表すか、A³ 及び A⁴ は、一緒になってこれらが結合する炭素原子とともにベンゼン環を形成してもよい。]

【請求項 2】

着色剤が、さらに顔料を含む着色剤である請求項 1 記載の着色硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の着色硬化性樹脂組成物により形成されるカラーフィルタ。

20

【請求項 4】

請求項 3 記載のカラーフィルタを含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

着色硬化性樹脂組成物は、液晶表示パネル、エレクトロルミネッセンスパネル及びプラズマディスプレイパネルなどの表示装置に使用されるカラーフィルタの製造に用いられている。このような着色硬化性樹脂組成物としては、染料、顔料、樹脂、重合性化合物、重合開始剤及び溶剤からなる着色硬化性樹脂組成物が知られている (特許文献 1) 。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 3 2 9 9 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来から知られる上記の着色硬化性樹脂組成物は、該着色硬化性樹脂組成物により得られるカラーフィルタのコントラストは、必ずしも十分に満足できるものではなかった。

40

【課題を解決するための手段】

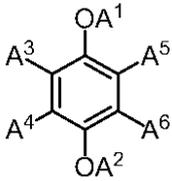
【0005】

本発明は、以下の発明を含む。

[1] 着色剤、樹脂、重合性化合物、重合開始剤及び式 (Q 1) で表される化合物を含み、

着色剤がキサンテン染料を含む着色剤であり、

着色剤の含有量が、固形分の総量に対して、5 質量 % 以上 6 0 質量 % 以下である着色硬化性樹脂組成物。



(Q1)

〔式(Q1)中、A¹及びA²は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。〕

A³、A⁴、A⁵及びA⁶は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表すか、A³及びA⁴は、一緒になってこれらが結合する炭素原子とともにベンゼン環を形成してもよい。]

〔2〕着色剤が、さらに顔料を含む着色剤である〔1〕記載の着色硬化性樹脂組成物。

〔3〕〔1〕又は〔2〕記載の着色硬化性樹脂組成物により形成されるカラーフィルタ。

〔4〕〔3〕記載のカラーフィルタを含む表示装置。

【発明の効果】

【0006】

本発明の着色硬化性樹脂組成物によれば、高コントラストなカラーフィルタを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明のカラーフィルタの製造方法を説明する概略図である。

【図2】本発明のカラーフィルタの製造方法を説明する概略図である。

【図3】本発明のカラーフィルタの製造方法を説明する概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の着色硬化性樹脂組成物は、着色剤(A)、樹脂(B)、重合性化合物(C)、重合開始剤(D)及び式(Q1)で表される化合物(以下「化合物(Q1)」という場合がある。)を含む。

着色剤(A)は、キサンテン染料(A1)を含む。

着色剤(A)は、顔料(A2)を含むことが好ましい。

本発明の着色硬化性樹脂組成物は、さらに溶剤(E)及び/又はレベリング剤(F)を含むことが好ましい。

本発明の着色硬化性樹脂組成物は、重合開始助剤(D1)を含んでもよい。

本明細書において、各成分として例示する化合物は、特に断りのない限り、単独で又は複数種を組合せて使用することができる。

【0009】

<着色剤(A)>

着色剤(A)は、キサンテン染料(A1)を含み、さらに顔料(A2)を含むことが好ましい。

キサンテン染料(A1)は、分子内にキサンテン骨格を有する化合物を含む染料である。キサンテン染料(A1)としては、例えば、C.I.アシッドレッド51(以下、C.I.アシッドレッドの記載を省略し、番号のみの記載とする。他も同様である。)、52、87、92、94、289、388、C.I.アシッドバイオレット9、30、102、C.I.ベーシックレッド1(ローダミン6G)、2、3、4、8、C.I.ベーシックレッド10(ローダミンB)、11、C.I.ベーシックバイオレット10、11、25、C.I.ソルベントレッド218、C.I.モダントレッド27、C.I.リアクティブレッド36(ローズベンガルB)、スルホローダミンG、特開2010-32999号公報に記載のキサンテン染料及び特許第4492760号公報に記載のキサンテン染料等が挙げられる。これらの中でも、有機溶剤に溶解するものが好ましい。

【0010】

10

20

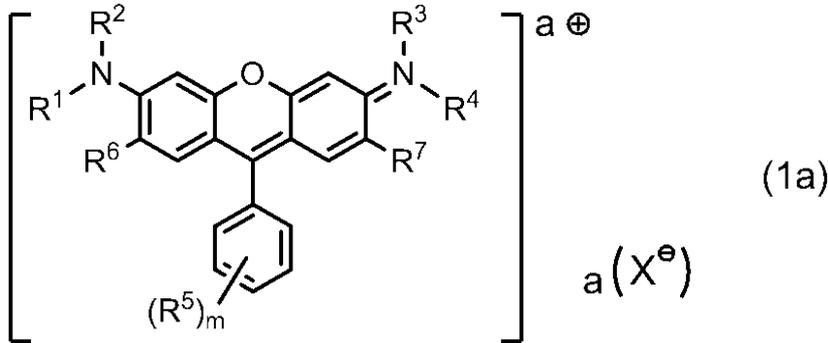
30

40

50

これらの中でも、キサンテン染料(A1)としては、式(1a)で表される化合物(以下、「化合物(1a)」という場合がある。)を含む染料が好ましい。化合物(1a)は、その互変異性体であってもよい。化合物(1a)を用いる場合、キサンテン染料(A1)中の化合物(1a)の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。特に、キサンテン染料(A1)として、化合物(1a)のみを使用することが好ましい。

【0011】



10

[式(1a)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{11}$ で置き換わっていてもよい。 R^1 及び R^2 は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよく、 R^3 及び R^4 は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよい。

20

R^5 は、 $-OH$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ 、 $-CO_2^-$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2^-Z^+$ 、 $-CO_2R^8$ 、 $-SO_3R^8$ 又は $-SO_2NR^9R^{10}$ を表す。

R^6 及び R^7 は、互いに独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

m は、0~5の整数を表す。 m が2以上のとき、複数の R^5 は互いに同一でも異なってもよい。

a は、0又は1の整数を表す。

X^- は、ハロゲン化物イオン又は有機金属アニオンを表す。

30

Z^+ は、 $+N(R^{11})_4$ 、 Na^+ 又は K^+ を表し、4つの R^{11} は互いに同一でも異なってもよい。

R^8 は、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換っていてもよい。

R^9 及び R^{10} は、互いに独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 又は $-NR^8$ で置き換っていてもよく、 R^9 及び R^{10} は、互いに結合して窒素原子を含んだ3~10員環の複素環を形成していてもよい。

R^{11} は、水素原子、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。]

40

【0012】

$R^1 \sim R^4$ における炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、プロピルフェニル基及びブチルフェニル基等が挙げられる。

【0013】

該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、 $-R^8$ 、 $-OH$ 、 $-OR^8$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R^8$ 、 $-SR^8$ 、 $-SO_2R^8$ 、 $-SO_3R^8$ 又は $-SO_2NR^9R^{10}$ が挙げられる。これらの中でも、置換基としては、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ 及び $-SO_2NR^9R^{10}$ が好ましく、 $-SO_3^-$

50

Z^+ 及び $-SO_2NR^9R^{10}$ がより好ましい。この場合の $-SO_3^-Z^+$ としては、 $-SO_3^- + N(R^{11})_4$ が好ましい。 $R^1 \sim R^4$ がこれらの基であると、化合物(1a)を含む本発明の着色硬化性樹脂組成物からは、異物の発生が少なく、且つ耐熱性に優れるカラーフィルタを形成できる。

【0014】

$R^1 \sim R^4$ 及び $R^8 \sim R^{11}$ における炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、イコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、トリシクロデシル基等の炭素数3~20の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

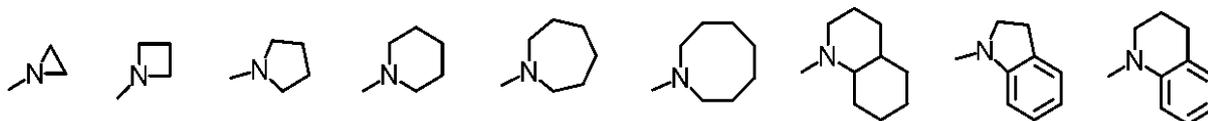
10

$R^1 \sim R^4$ における該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、例えば、炭素数6~10の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

R^9 及び R^{10} における該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、例えば、ヒドロキシ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0015】

R^1 及び R^2 が一緒になって形成する環、並びに R^3 及び R^4 が一緒になって形成する環としては、例えば、以下のものが挙げられる。



20

【0016】

$-OR^8$ としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基及びイコシルオキシ基等が挙げられる。

【0017】

$-CO_2R^8$ としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基及びイコシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

30

【0018】

$-SR^8$ としては、例えば、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、ブチルスルファニル基、ヘキシルスルファニル基、デシルスルファニル基及びイコシルスルファニル基等が挙げられる。

$-SO_2R^8$ としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、デシルスルホニル基及びイコシルスルホニル基等が挙げられる。

$-SO_3R^8$ としては、例えば、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基、tert-ブトキシスルホニル基、ヘキシルオキシスルホニル基及びイコシルオキシスルホニル基等が挙げられる。

40

【0019】

$-SO_2NR^9R^{10}$ としては、例えば、スルファモイル基；N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-イソプロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-イソブチルスルファモイル基、N-sec-ブチルスルファモイル基、N-tert-ブチルスルファモイル基、N-ペンチルスルファモイル基、N-(1-エチルプロピル)スルファモイル基、N-(1,1-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(1,2-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(2,2-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(1-メチルブチル)スルファモイル基、N-(2-メチルブチル)スルファモイル基

50

、N-(3-メチルブチル)スルファモイル基、N-シクロペンチルスルファモイル基、N-ヘキシルスルファモイル基、N-(1,3-ジメチルブチル)スルファモイル基、N-(3,3-ジメチルブチル)スルファモイル基、N-ヘブチルスルファモイル基、N-(1-メチルヘキシル)スルファモイル基、N-(1,4-ジメチルペンチル)スルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基、N-(1,5-ジメチル)ヘキシルスルファモイル基、N-(1,1,2,2-テトラメチルブチル)スルファモイル基等のN-1置換スルファモイル基；

N,N-ジメチルスルファモイル基、N,N-エチルメチルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、N,N-プロピルメチルスルファモイル基、N,N-イソプロピルメチルスルファモイル基、N,N-tert-ブチルメチルスルファモイル基、N,N-ブチルエチルスルファモイル基、N,N-ビス(1-メチルプロピル)スルファモイル基、N,N-ヘブチルメチルスルファモイル基等のN,N-2置換スルファモイル基等が挙げられる。

【0020】

R⁵は、-CO₂H、-CO₂⁻Z⁺、-CO₂R⁸、-SO₃⁻、-SO₃⁻Z⁺、-SO₃H又はSO₂NHR⁹が好ましく、SO₃⁻、-SO₃⁻Z⁺、-SO₃H又はSO₂NHR⁹がより好ましい。

mは、1~4が好ましく、1又は2がより好ましい。

【0021】

R⁶及びR⁷における炭素数1~6のアルキル基としては、上記で挙げたアルキル基のうち、炭素数1~6のものが挙げられる。

【0022】

R¹¹における炭素数7~10のアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

【0023】

Z⁺は、⁺N(R¹¹)₄、Na⁺又はK⁺であり、好ましくは⁺N(R¹¹)₄である。

前記⁺N(R¹¹)₄としては、4つのR¹¹のうち、少なくとも2つが炭素数5~20の1価の飽和炭化水素基であることが好ましい。また、4つのR¹¹の合計炭素数は20~80が好ましく、20~60がより好ましい。化合物(1a)中に⁺N(R¹¹)₄が存在する場合、R¹¹がこれらの基であると、化合物(1a)を含む本発明の着色硬化性樹脂組成物から、異物が少ないカラーフィルタを形成できる。

【0024】

X⁻のハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンが挙げられる。

【0025】

X⁻の有機金属アニオンは、2価以上の金属イオンを形成しうる金属原子と有機化合物とが、イオン結合又は配位結合により結合した構造を有する。

前記有機化合物としては、置換基を有していてもよいサリチル酸、アミノ基に結合したカルボキシメチル基を複数有する化合物、置換基を有していてもよいベンジル酸、置換基を有していてもよいマンデル酸及び置換基を有していてもよいピコリン酸等が挙げられる。有機金属アニオンとしては、置換基を有していてもよいサリチル酸、又はアミノ基に結合したカルボキシメチル基を複数有する化合物に由来する構造を有する有機金属アニオンであることが好ましい。

【0026】

前記の置換基を有していてもよいサリチル酸としては、例えば、サリチル酸、3-メチルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-アミノサリチル酸、3-クロロサリチル酸、4-プロモサリチル酸、3-メトキシサリチル酸、2-ヒドロキシサリチル酸、3-ニトロサリチル酸、4-トリフルオロメチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジプロモサリチル酸、3,5-ジクロロサリチル酸、3,5,6-トリクロロサリチル酸、4-ヒドロキシサリチル酸、5-ヒドロキシサリチル酸等

10

20

30

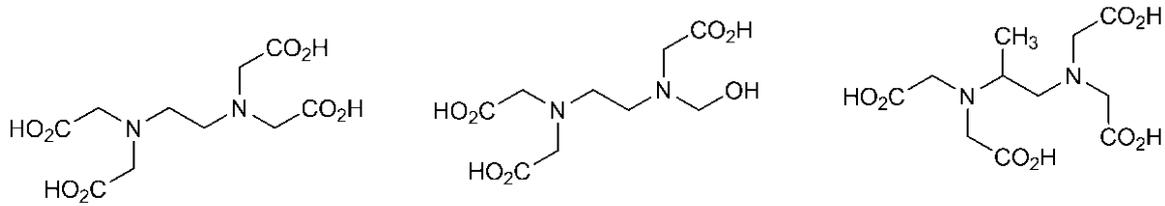
40

50

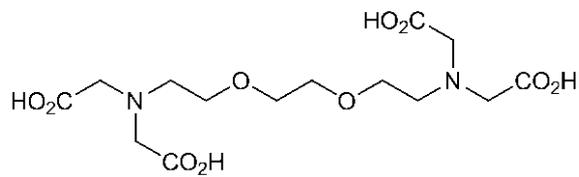
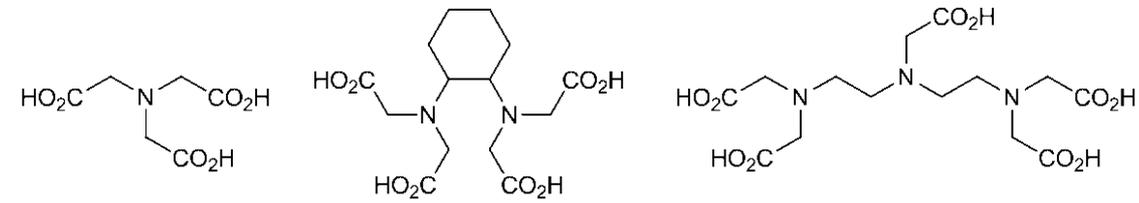
が挙げられる。

【0027】

前記のアミノ基に結合したカルボキシメチル基を複数有する化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。



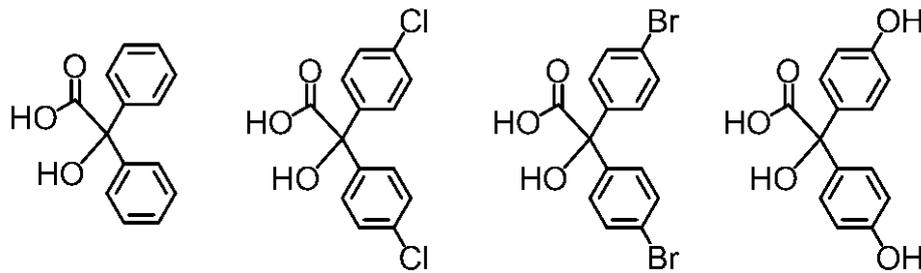
10



20

【0028】

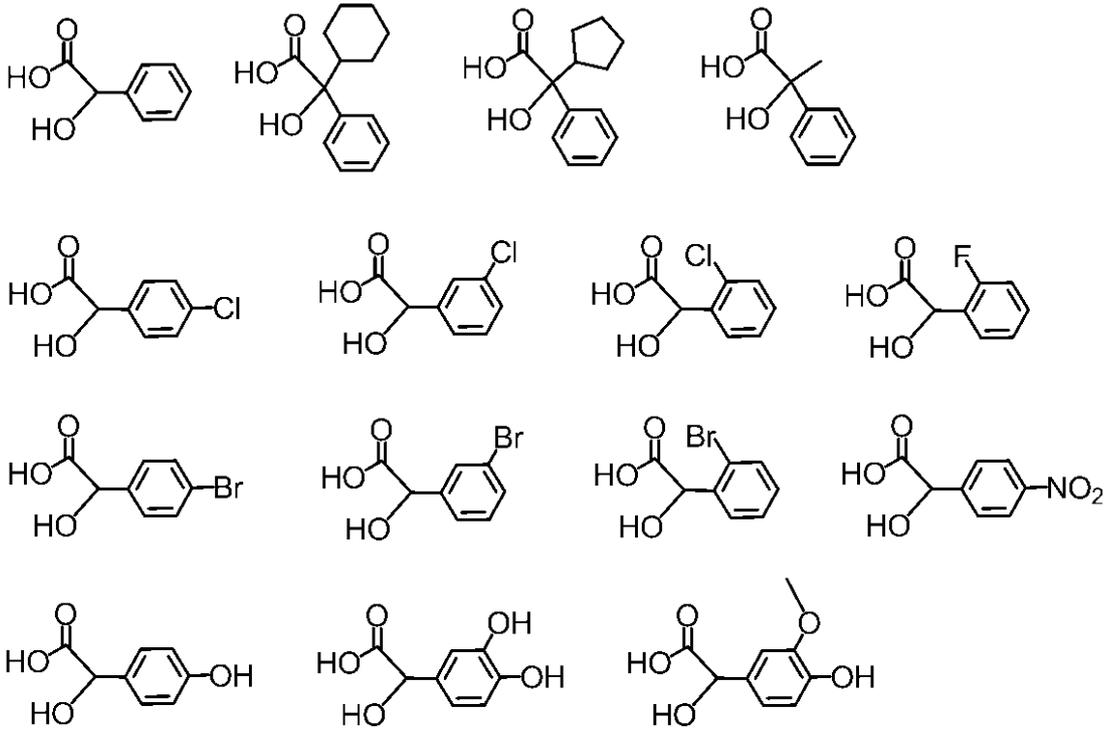
前記の置換基を有していてもよいベンジル酸としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。



30

【0029】

前記の置換基を有していてもよいマンデル酸としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

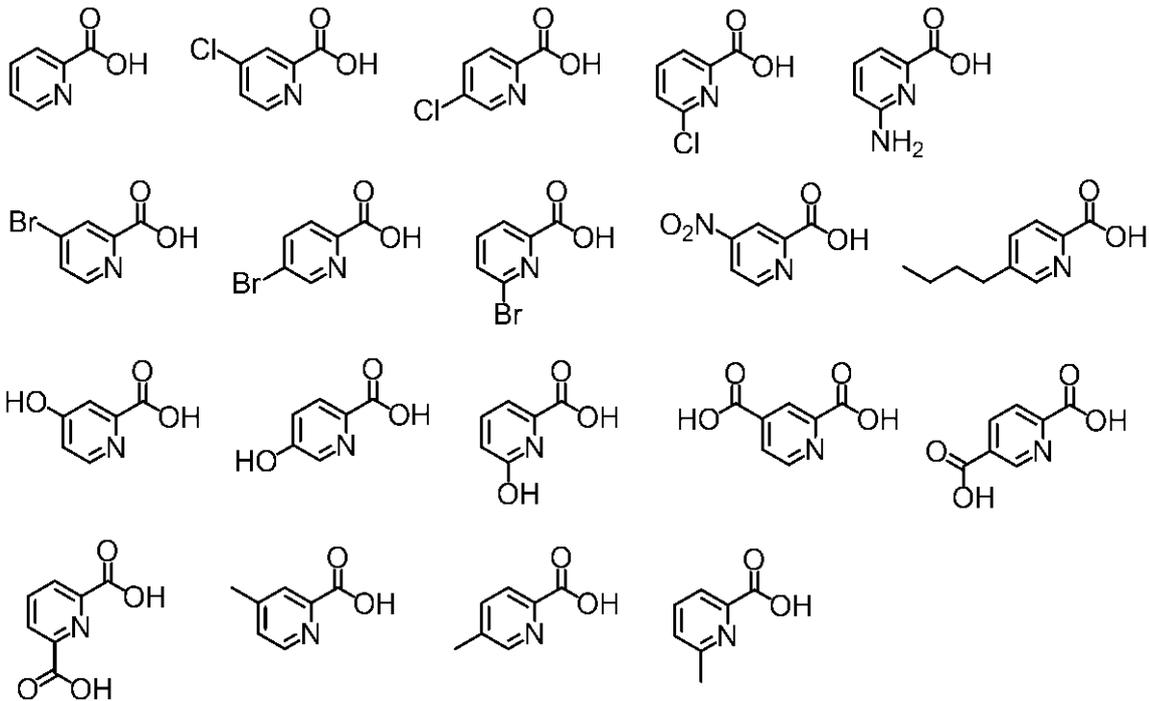


10

20

【0030】

前記の置換基を有していてもよいピコリン酸としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。



30

40

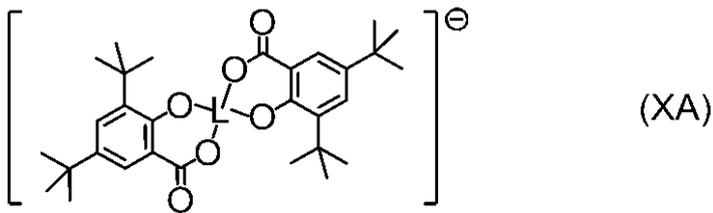
【0031】

2価以上の金属イオンを形成しうる金属原子としては、Al、Cr、Co、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、Mg、Ca及びBa等が挙げられる。

中でも、Al、Cr及びCoが好ましい。

【0032】

有機金属アニオンとしては、式(XA)で表されるアニオンが好ましい。



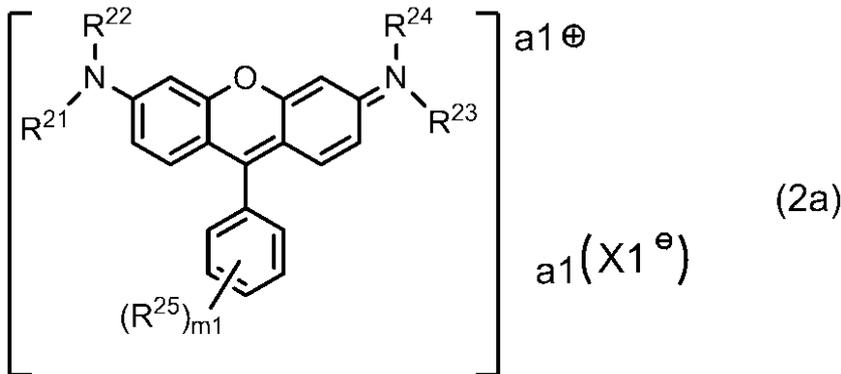
(式中、LはAl又はCrを表す。)

【0033】

化合物(1a)としては、式(2a)、式(3a)又は式(4a)で表される化合物(以下、それぞれ「化合物(2a)」「化合物(3a)」「化合物(4a)」という場合がある。)が挙げられる。これらは、その互変異性体であってもよい。

10

【0034】



20

[式(2a)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに独立に、水素原子、 $-R^{26}$ 又は置換基を有していてもよい炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよく、 R^{23} 及び R^{24} は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよい。

R^{25} は、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 又は $-SO_2NHR^{26}$ を表す。

$m1$ は、0~5の整数を表す。 $m1$ が2以上のとき、複数の R^{25} は互いに同一でも異なってもよい。

$a1$ は、0又は1の整数を表す。

30

$X1^-$ は、ハロゲン化物イオンを表す。

R^{26} は、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表す。

Z^{1+} は、 $^+N(R^{27})_4$ 、 Na^+ 又は K^+ を表し、4つの R^{27} は互いに同一でも異なってもよい。

R^{27} は、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基又はベンジル基を表す。]

【0035】

$R^{21} \sim R^{24}$ における炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^4$ の芳香族炭化水素基として挙げたものと同様の基が挙げられる。該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 、 $-SO_3R^{26}$ 又は $-SO_2NHR^{26}$ で置換されていてもよい。

40

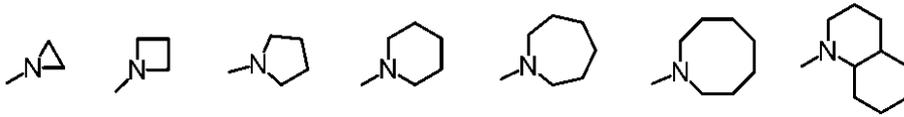
$R^{21} \sim R^{24}$ の組合せとしては、 R^{21} 及び R^{23} が水素原子であり、 R^{22} 及び R^{24} が炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基であって、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子が、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 、 $-SO_3R^{26}$ 又は $-SO_2NHR^{26}$ で置換されているものが好ましい。さらに好ましい組合せは、 R^{21} 及び R^{23} が水素原子であり、 R^{22} 及び R^{24} が炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基であって、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子が、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 又は $-SO_2NHR^{26}$ で置換されているものである。 $R^{21} \sim R^{24}$ がこれらの基であると、化合物(2a)を含む本発明の着色硬化性樹脂組成物から、耐熱性に優れたカラーフィルタを形成できる。

【0036】

R^{21} 及び R^{22} が一緒になって形成する窒素原子を含む環、並びに、 R^{23} 及び R^{24} が一緒

50

になって形成する窒素原子を含む環としては、 R^1 及び R^2 が一緒になって形成する環と同様のものが挙げられる。中でも、脂肪族複素環が好ましい。該脂肪族複素環としては、例えば、下記のもの挙げられる。



【0037】

R^{26} 及び R^{27} における炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基としては、 $R^8 \sim R^{11}$ で飽和炭化水素基として挙げたものと同様の基が挙げられる。

$R^{21} \sim R^{24}$ が $-R^{26}$ である場合、 $-R^{26}$ は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基であることが好ましい。また、 $-SO_3R^{26}$ 及び $-SO_2NHR^{26}$ における R^{26} としては、炭素数3~20の分枝鎖状アルキル基が好ましく、炭素数6~12の分枝鎖状アルキル基がより好ましく、2-エチルヘキシル基がさらに好ましい。 R^{26} がこれらの基であると、化合物(2a)を含む本発明の着色硬化性樹脂組成物から、異物の発生が少ないカラーフィルタを形成できる。

【0038】

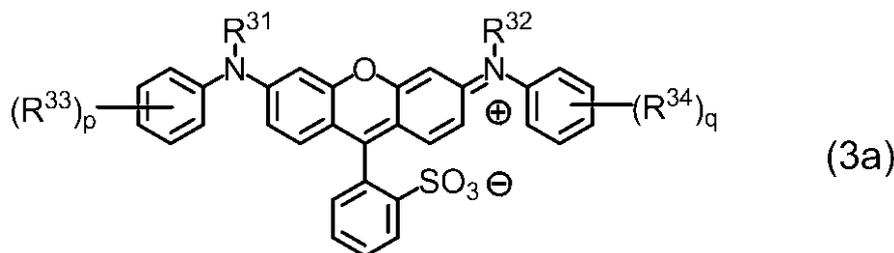
Z^{1+} は、 $+N(R^{27})_4$ 、 Na^+ 又は K^+ であり、好ましくは $+N(R^{27})_4$ である。

前記 $+N(R^{27})_4$ としては、4つの R^{27} のうち、少なくとも2つが炭素数5~20の1価の飽和炭化水素基であることが好ましい。また、4つの R^{27} の合計炭素数は20~80が好ましく、20~60がより好ましい。化合物(2a)中に $+N(R^{27})_4$ が存在する場合、 R^{27} がこれらの基であると、化合物(2a)を含む本発明の着色硬化性樹脂組成物から、異物の発生が少ないカラーフィルタを形成できる。

【0039】

m_1 は、1~4が好ましく、1又は2がより好ましい。

【0040】



[式(3a)中、 R^{31} 及び R^{32} は、互いに独立に、炭素数1~10の1価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数6~10の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1~3のアルコキシ基で置換されていてもよく、前記飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-NR^{11}$ で置き換わっていてもよい。

R^{33} 及び R^{34} は、互いに独立に、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキルスルファニル基又は炭素数1~4のアルキルスルホニル基を表す。

R^{31} 及び R^{33} は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよく、 R^{32} 及び R^{34} は、一緒になって窒素原子を含む環を形成してもよい。

p 及び q は、互いに独立に、0~5の整数を表す。 p が2以上のとき、複数の R^{33} は互いに同一でも異なってもよく、 q が2以上のとき、複数の R^{34} は互いに同一でも異なってもよい。

R^{11} は、上記と同じ意味を表す。]

【0041】

R^{31} 及び R^{32} における炭素数1~10の1価の飽和炭化水素基としては、 R^8 におけるもののうち炭素数1~10の基が挙げられる。

置換基として有していてもよい炭素数6~10の芳香族炭化水素基としては、 R^1 にお

10

20

30

40

50

けるものと同じ基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

R^{31} 及び R^{32} は、互いに独立に、炭素数 1 ~ 3 の 1 価の飽和炭化水素基であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

R^{33} 及び R^{34} における炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

R^{33} 及び R^{34} における炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルファニル基としては、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、プロピルスルファニル基、ブチルスルファニル基及びイソプロピルスルファニル基等が挙げられる。

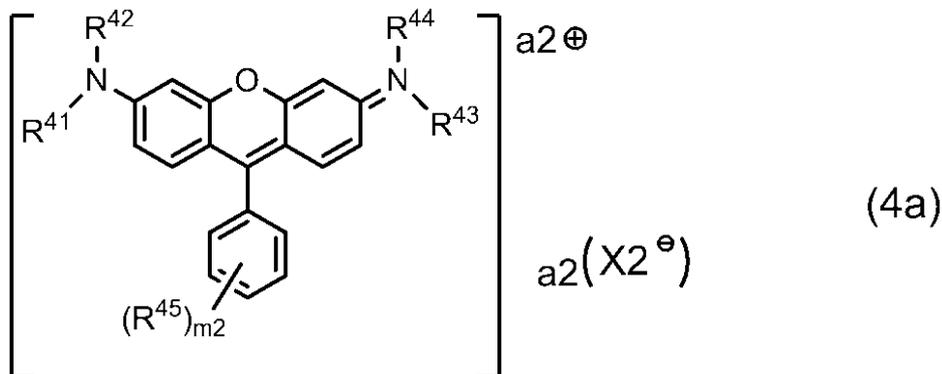
R^{33} 及び R^{34} における炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基及びイソプロピルスルホニル基等が挙げられる。

R^{33} 及び R^{34} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【 0 0 4 3 】

p 及び q は、0 ~ 2 の整数が好ましく、0 又は 1 が好ましい。

【 0 0 4 4 】



[式 (4 a) 中、 R^{41} ~ R^{44} は、互いに独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表す。

R^{45} は、 $-CO_2^-$ 、 $-CO_2H$ 又は $-CO_2R^{46}$ を表す。

m_2 は、0 ~ 5 の整数を表す。 m_2 が 2 以上のとき、複数の R^{45} は互いに同一でも異なってもよい。

a_2 は、0 又は 1 の整数を表す。

X_2^- は、有機金属アニオンを表す。

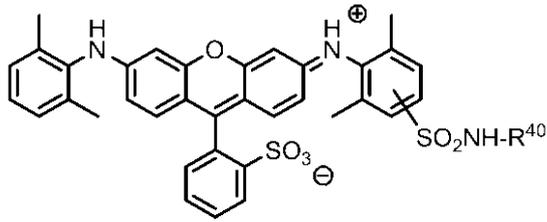
R^{46} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ で置き換っていてもよい。]

X_2^- の有機金属アニオンとしては、 X^- の有機金属アニオンと同様のものが挙げられる。

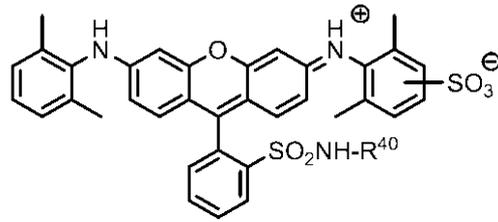
【 0 0 4 5 】

化合物 (1 a) としては、例えば、式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 47) で表される化合物が挙げられる。なお、式中、 R^{40} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の分枝鎖状アルキル基、さらに好ましくは 2 - エチルヘキシル基である。

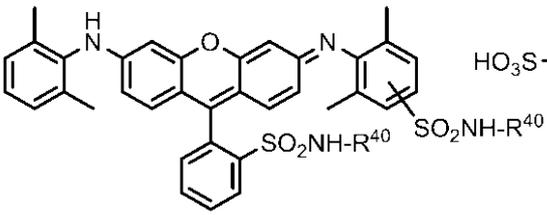
【 0 0 4 6 】



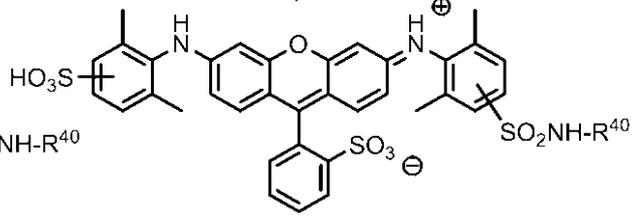
(1-1)



(1-2)

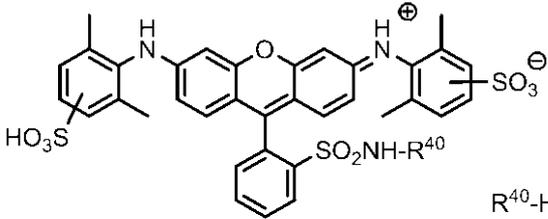


(1-3)

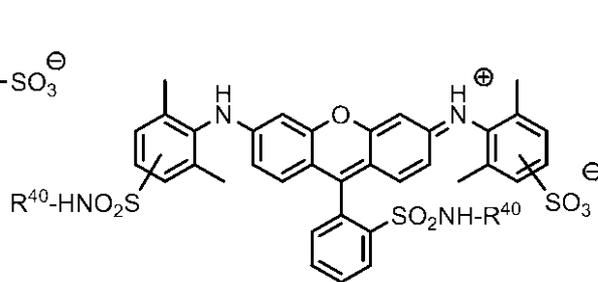


(1-4)

10

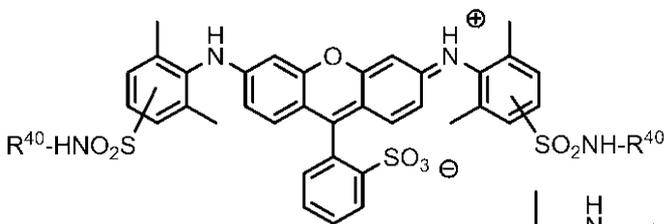


(1-5)

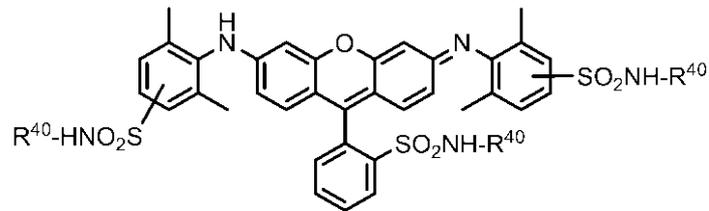


(1-6)

20

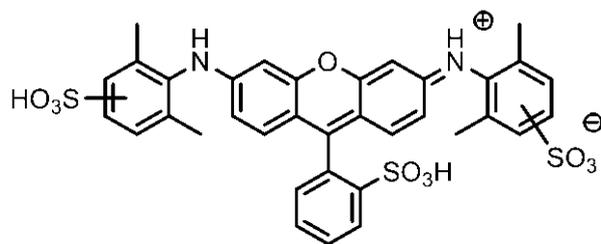


(1-7)

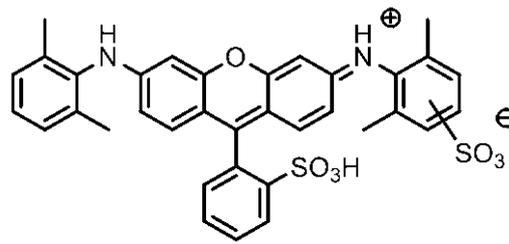


(1-8)

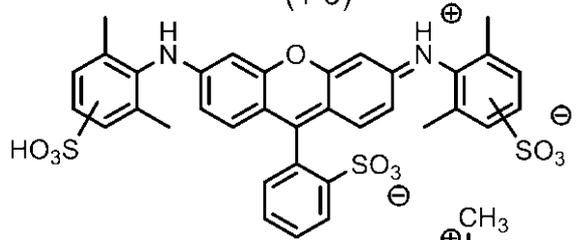
30



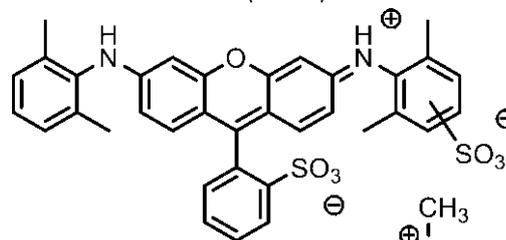
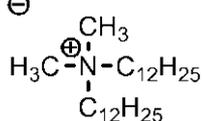
(1-9)



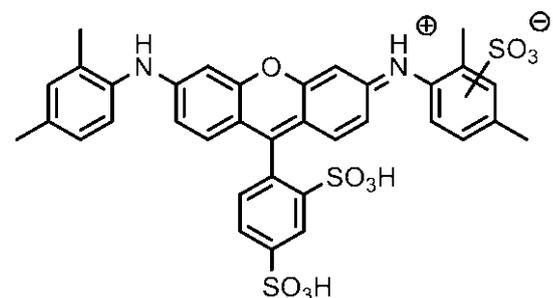
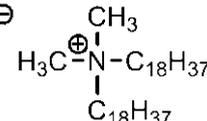
(1-10)



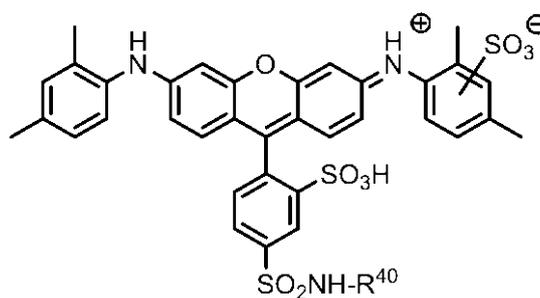
(1-11)



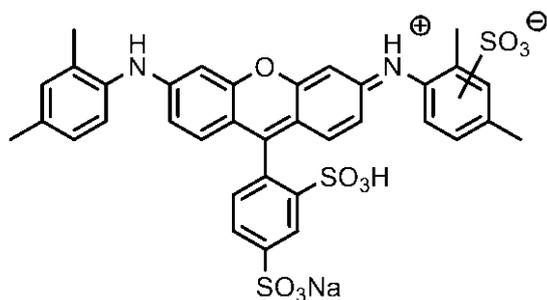
(1-12)



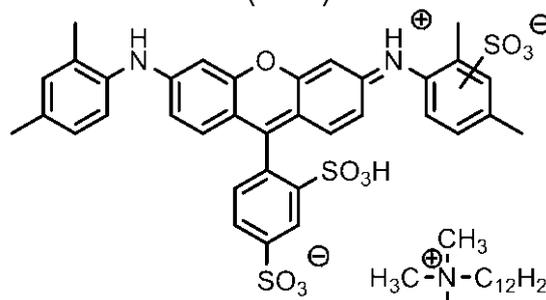
(1-13)



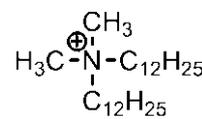
(1-14)



(1-15)



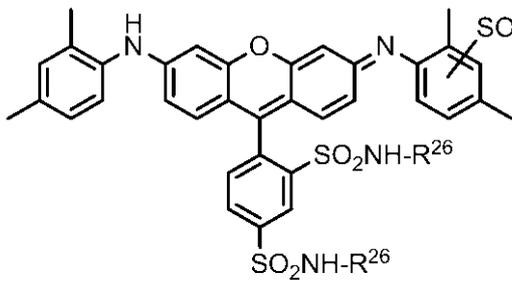
(1-16)



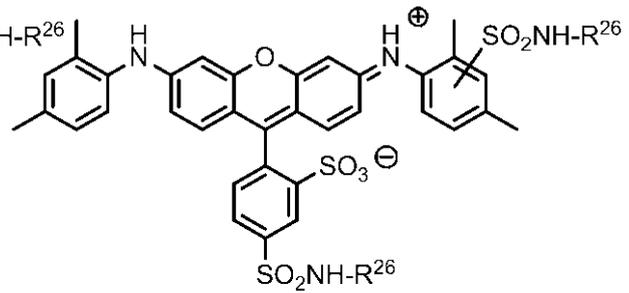
10

20

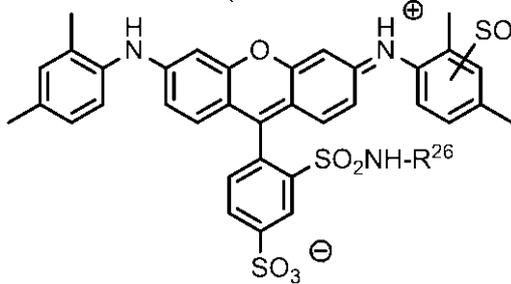
30



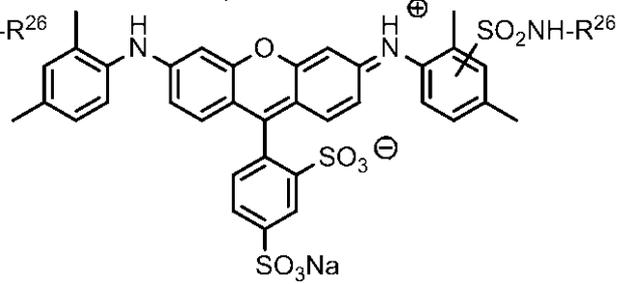
(1-17)



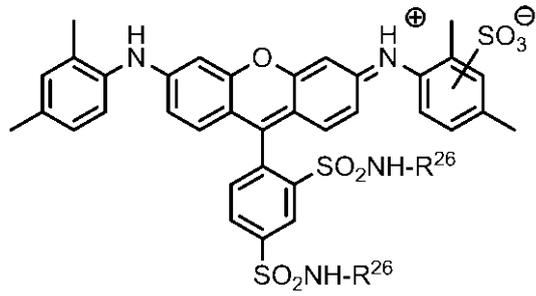
(1-18)



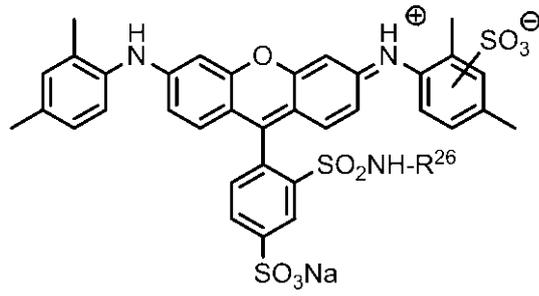
(1-19)



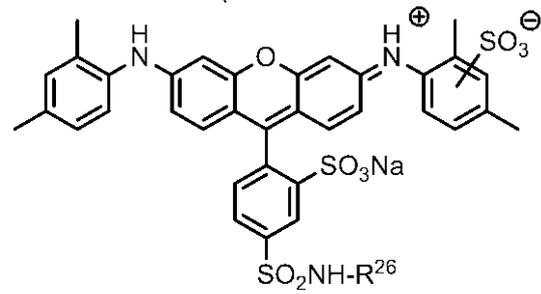
(1-20)



(1-21)



(1-22)



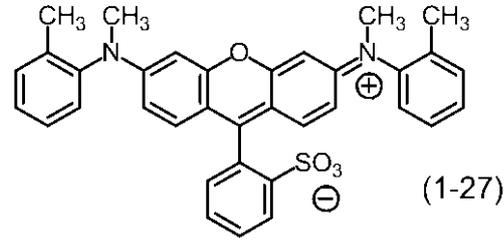
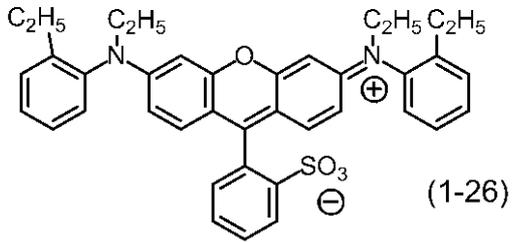
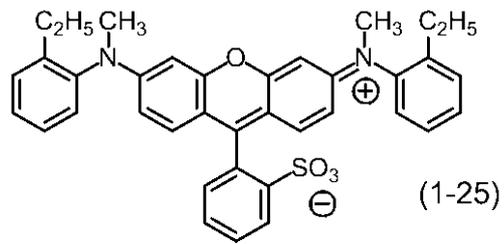
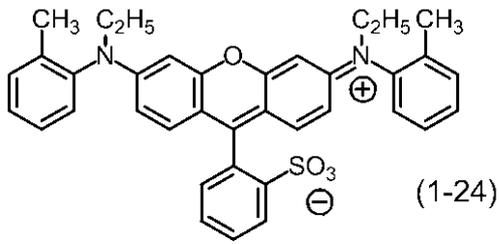
(1-23)

【 0 0 4 9 】

10

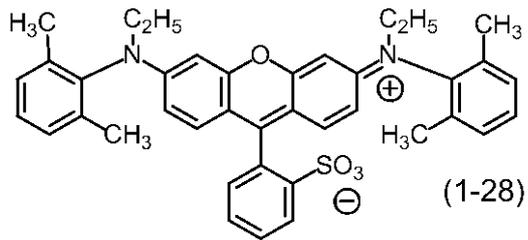
20

30



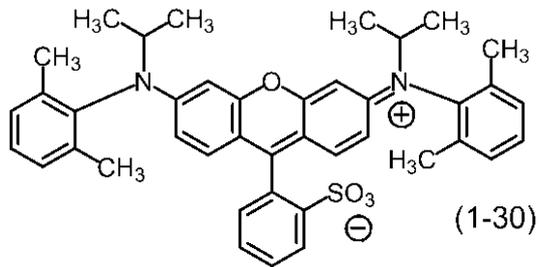
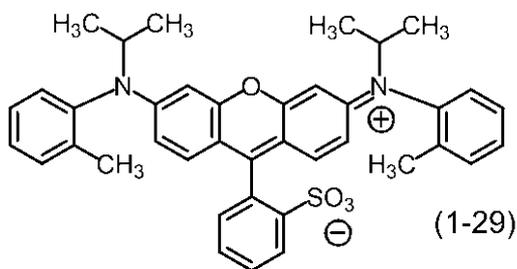
10

20

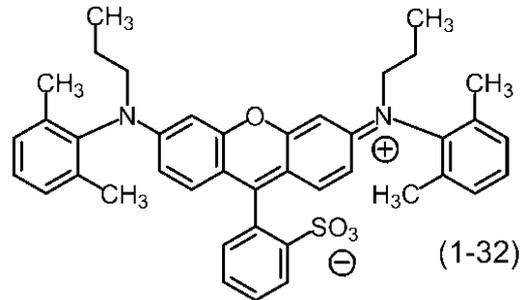
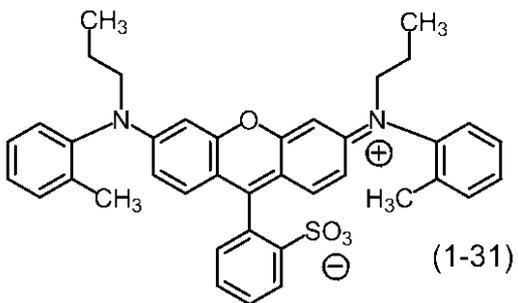


30

【 0 0 5 0 】

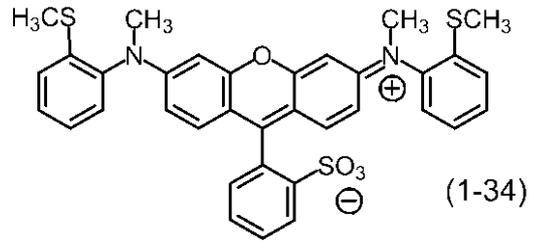
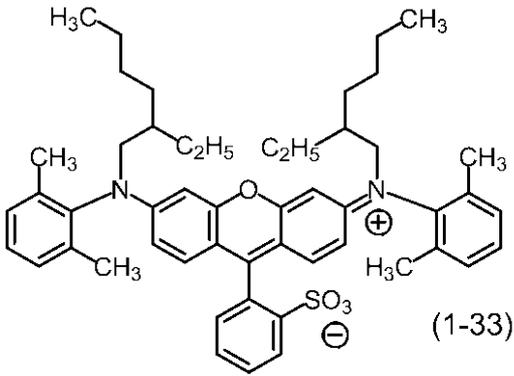


40

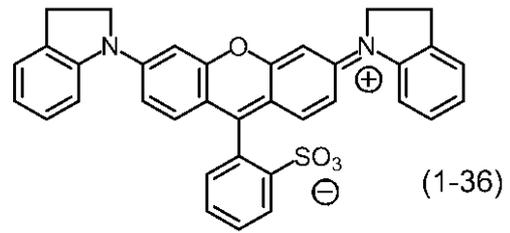
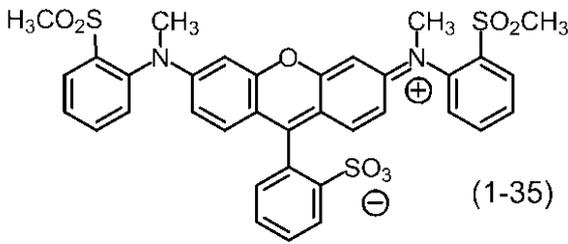


【 0 0 5 1 】

40

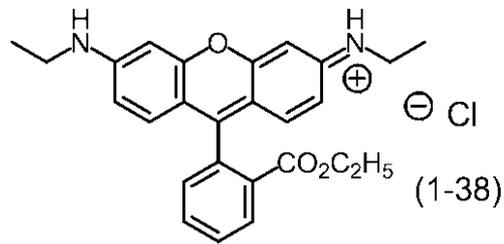
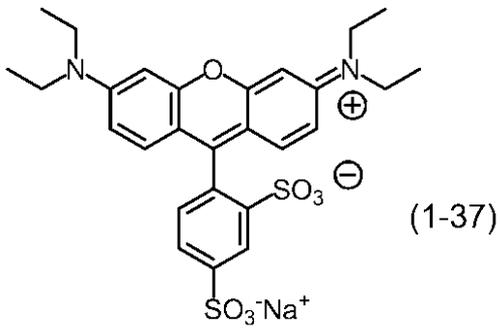


10

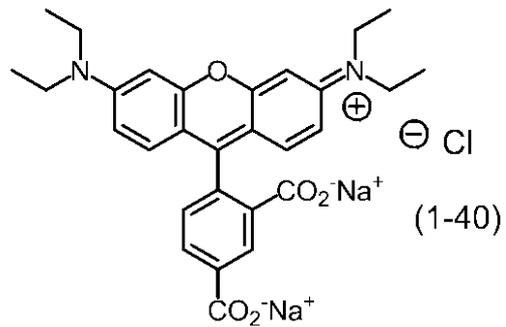
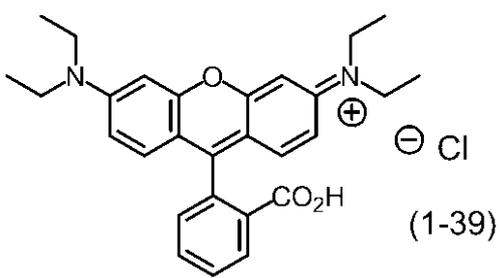


20

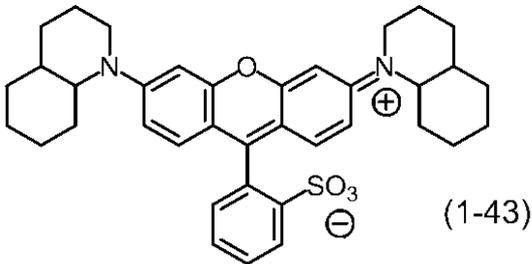
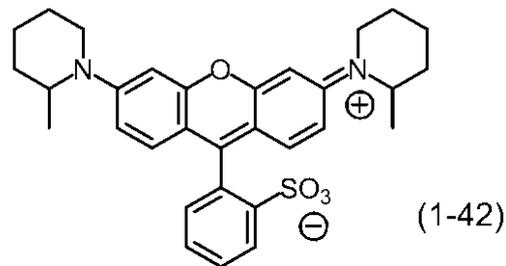
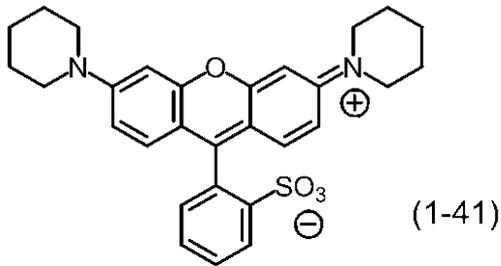
【 0 0 5 2 】



30

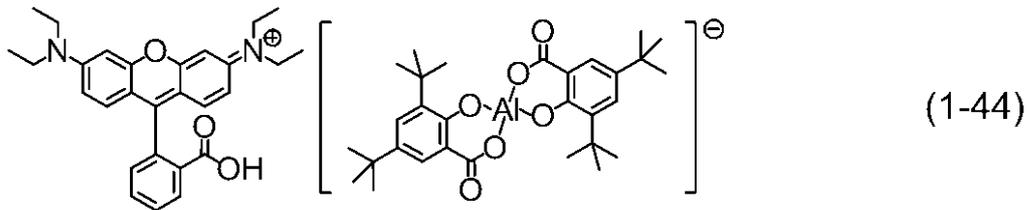


【 0 0 5 3 】

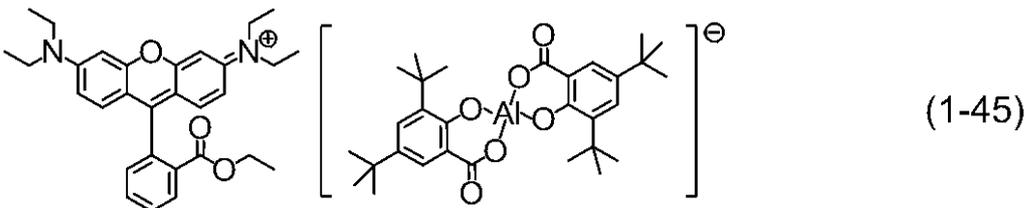


10

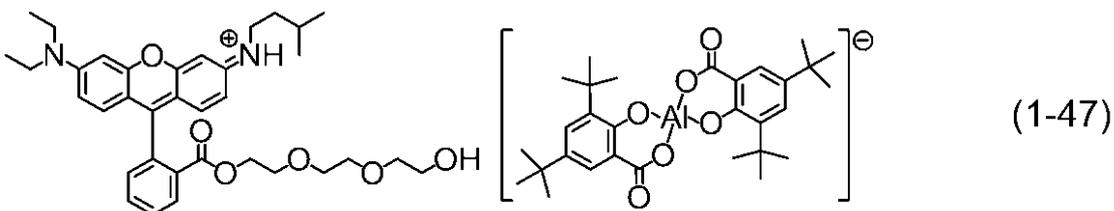
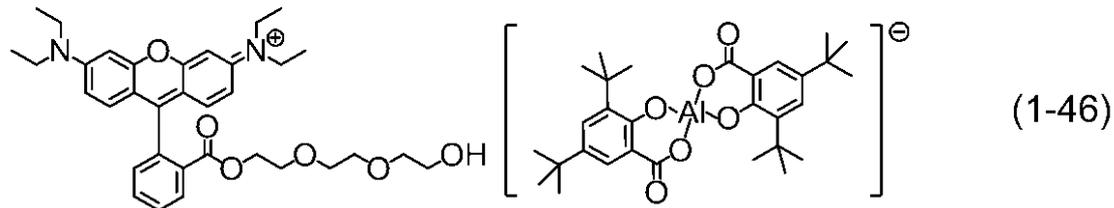
【 0 0 5 4 】



20



30



40

【 0 0 5 5 】

上記化合物のうち、式(1-1)~式(1-23)又は式(1-37)~式(1-43)で表される化合物は化合物(2a)に相当し、式(1-24)~式(1-36)のいずれかで表される化合物は化合物(3a)に相当し、式(1-44)~式(1-47)のいずれかで表される化合物は化合物(4a)に相当する。

これらの中でも、C.I.アシッドレッド289のスルホンアミド化物、C.I.アシッドレッド289の4級アンモニウム塩、C.I.アシッドバイオレット102のスルホ

50

ンアミド化物又はC．I．アシッドバイオレット102の第四級アンモニウム塩が好ましい。このような化合物としては、例えば、式(1-1)～式(1-8)、式(1-11)又は式(1-12)で表される化合物等が挙げられる。

また、有機溶媒への溶解性に優れる点で、式(1-24)～式(1-33)、式(1-46)又は式(1-47)で表される化合物も好ましい。

【0056】

キサンテン染料(A1)は、市販されているキサンテン染料(例えば、中外化成(株)製の「Chugai Aminol Fast Pink R-H/C」、田岡化学工業(株)製の「Rhodamin 6G」)を用いることができる。また、市販されているキサンテン染料を出発原料として、特開2010-32999号公報を参考に合成することもできる。

10

【0057】

顔料(A2)としては、特に限定されず公知の顔料を使用することができ、例えば、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)でピグメントに分類されている顔料が挙げられる。

顔料としては、例えば、C．I．ピグメントイエロー1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214などの黄色顔料；

C．I．ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73などのオレンジ色の顔料；

20

C．I．ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265などの赤色顔料；

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；

C．I．ピグメントグリーン7、36、58などの緑色顔料；

C．I．ピグメントブラウン23、25などのブラウン色顔料；

C．I．ピグメントブラック1、7などの黒色顔料等が挙げられる。

30

【0058】

顔料としては、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が好ましく、C．I．ピグメントブルー15：3、15：6及びC．I．ピグメントバイオレット23がより好ましく、C．I．ピグメントブルー15：6がさらに好ましい。前記の顔料を含むことで、透過スペクトルの最適化が容易であり、カラーフィルタの耐光性及び耐薬品性が良好になる。

【0059】

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等を用いた表面処理、高分子化合物等による顔料表面へのグラフト処理、硫酸微粒化法等による微粒化処理、又は不純物を除去するための有機溶剤や水等による洗浄処理、イオン性不純物のイオン交換法等による除去処理等が施されていてもよい。

40

顔料は、粒径が均一であることが好ましい。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。

【0060】

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、アクリル系等の界面活性剤等が挙げられる。これらの顔料分散剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。顔料分散剤としては、商品名でKP(信越化学工業(株)製)、フローレン(共栄社化学(株)製)、ソルスパーズ(ゼネカ(株)製)、EFKA(CIBA社製)、アジスパー(味の素ファインテクノ(株)製)、Disperbyk(ビッケミー社製)などが挙げられる。

50

顔料分散剤を用いる場合、その使用量は、顔料（A2）の総量に対して、好ましくは1質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上50質量%以下である。顔料分散剤の使用量が前記の範囲にあると、均一な分散状態の顔料分散液が得られる傾向がある。

【0061】

着色剤（A）は、さらにキサンテン染料（A1）とは異なる染料（以下「その他の染料」という場合がある。）を含んでもよい。その他の染料としては、公知の染料を使用することができ、例えば、溶剤染料、酸性染料、直接染料、媒染染料等が挙げられる。その他の染料としては、例えば、カラーインデックス（The Society of Dyers and Colourists 出版）でピグメント以外で色相を有するものに分類されている化合物や、染色ノート（色染社）に記載されている公知の染料が挙げられる。また、化学構造によれば、アゾ染料、シアニン染料、トリフェニルメタン染料、フタロシアニン染料、アントラキノン染料、ナフトキノ染料、キノイミン染料、メチン染料、アゾメチン染料、スクワリリウム染料、アクリジン染料、スチリル染料、クマリン染料、キノリン染料及びニトロ染料等が挙げられる。

10

【0062】

キサンテン染料（A1）の含有量は、着色剤（A）の総量に対して、好ましくは1～99質量%であり、より好ましくは1～50質量%であり、さらに好ましくは1～30質量%である。

【0063】

着色剤（A）の含有量は、固形分の総量に対して、5～60質量%であり、好ましくは8～55質量%であり、より好ましくは10～50質量%である。着色剤（A）の含有量が前記の範囲にあると、カラーフィルタとしたときの色濃度が十分であり、かつ組成物中に樹脂（B）や重合性化合物（C）を必要量含有させることができるので、機械的強度が十分なパターンを形成することができる。ここで、本明細書における「固形分の総量」とは、着色硬化性樹脂組成物の総量から溶剤の含有量を除いた量のことをいう。固形分の総量及びこれに対する各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

20

【0064】

<樹脂（B）>

樹脂（B）は、特に限定されないが、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましく、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位を有する付加重合体がより好ましい。このような樹脂としては、以下の樹脂〔K1〕～〔K6〕等が挙げられる。

30

樹脂〔K1〕不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種（a）（以下「（a）」という場合がある）と、炭素数2～4の環状エーテル構造とエチレン性不飽和結合とを有する単量体（b）（以下「（b）」という場合がある）との共重合体；

樹脂〔K2〕（a）と（b）と、（a）と共重合可能な単量体（c）（ただし、（a）及び（b）とは異なる。）（以下「（c）」という場合がある）との共重合体；

40

樹脂〔K3〕（a）と（c）との共重合体；

樹脂〔K4〕（a）と（c）との共重合体に（b）を反応させた樹脂；

樹脂〔K5〕（b）と（c）との共重合体に（a）を反応させた樹脂；

樹脂〔K6〕（b）と（c）との共重合体に（a）を反応させ、さらにカルボン酸無水物を反応させた樹脂。

【0065】

（a）としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸類；

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、1,2,3,6-テト

50

ラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、1、4 - シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸類；

メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸、5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシ - 6 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン等のカルボキシ基を含有するビシクロ不飽和化合物類；

無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、3 - ビニルフタル酸無水物、4 - ビニルフタル酸無水物、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン無水物等の不飽和ジカルボン酸類無水物；

こはく酸モノ [2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ [2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル] 等の2価以上の多価カルボン酸の不飽和モノ [(メタ)アクリロイルオキシアルキル] エステル類；

- (ヒドロキシメチル)アクリル酸のような、同一分子中にヒドロキシ基及びカルボキシ基を含有する不飽和アクリレート類等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性の点や得られる樹脂のアルカリ水溶液への溶解性の点から、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【 0 0 6 6 】

(b) は、例えば、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造 (例えば、オキシラン環、オキセタン環及びテトラヒドロフラン環からなる群から選ばれる少なくとも1種) とエチレン性不飽和結合とを有する重合性化合物をいう。(b) は、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルと (メタ)アクリロイルオキシ基とを有する単量体が好ましい。

尚、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。「(メタ)アクリロイル」及び「(メタ)アクリレート」等の表記も、同様の意味を有する。

【 0 0 6 7 】

(b) としては、例えば、オキシラニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 1) (以下「(b 1)」という場合がある)、オキセタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 2) (以下「(b 2)」という場合がある)、テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b 3) (以下「(b 3)」という場合がある) 等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

(b 1) としては、例えば、直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族不飽和炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体 (b 1 - 1) (以下「(b 1 - 1)」という場合がある)、脂環式不飽和炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体 (b 1 - 2) (以下「(b 1 - 2)」という場合がある) が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

(b 1 - 1) としては、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、 - エチルグリシジル (メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 - メチル - o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 - メチル - m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、 - メチル - p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、2 , 3 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 4 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 5 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 6 - ビス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 3 , 4 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 3 , 5 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、2 , 3 , 6 - トリス (グリシジルオキシメチル) スチレン、3 , 4 , 5 - トリ

10

20

30

40

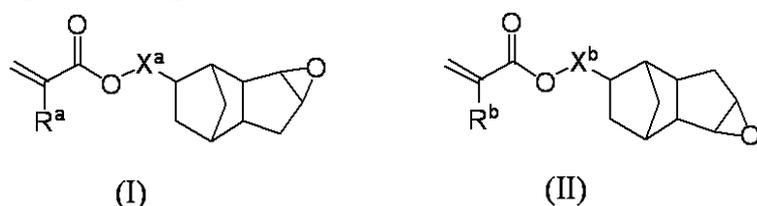
50

ス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 4, 6 - トリス（グリシジルオキシメチル）スチレン等が挙げられる。

【0070】

（b1 - 2）としては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン（例えば、セロキサイド2000；（株）ダイセル製）、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート（例えば、サイクロマーA400；（株）ダイセル製）、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート（例えば、サイクロマーM100；（株）ダイセル製）、式（I）で表される化合物及び式（II）で表される化合物等が挙げられる。

【0071】



10

【0072】

[式（I）及び式（II）中、 R^a 及び R^b は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

X^a 及び X^b は、単結合、 $-R^c-$ 、 $*-R^c-O-$ 、 $*-R^c-S-$ 又は $*-R^c-NH-$ を表す。

20

R^c は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

*は、Oとの結合手を表す。]

【0073】

炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

水素原子がヒドロキシで置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

30

R^a 及び R^b としては、好ましくは水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基が挙げられ、より好ましくは水素原子、メチル基が挙げられる。

【0074】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基等が挙げられる。

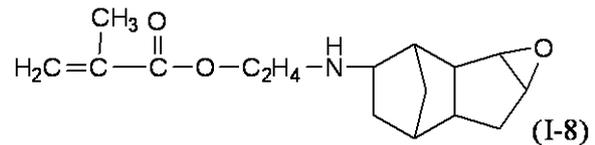
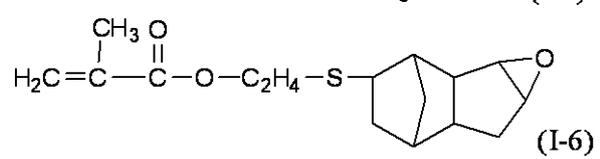
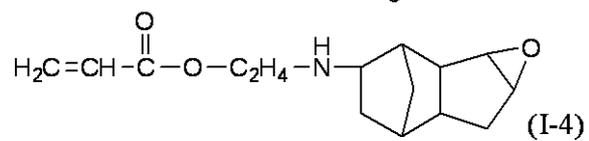
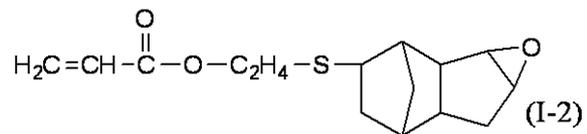
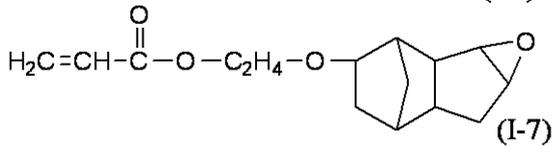
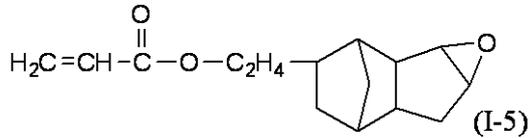
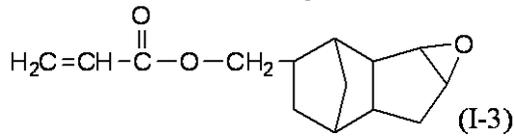
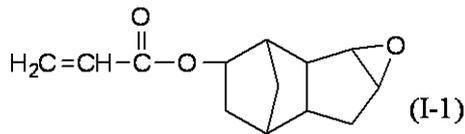
X^a 及び X^b としては、好ましくは単結合、メチレン基、エチレン基、 $*-CH_2-O-$ 及び $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられ、より好ましくは単結合、 $*-CH_2CH_2-O-$ が挙げられる（*はOとの結合手を表す）。

40

【0075】

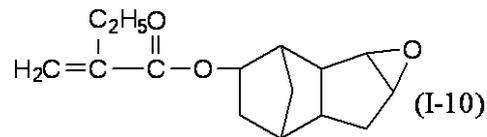
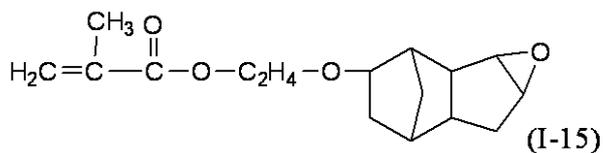
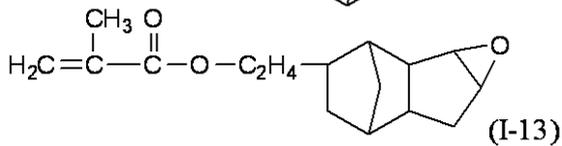
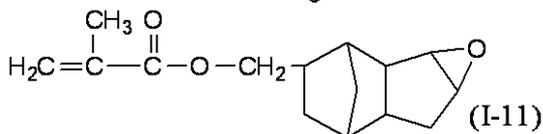
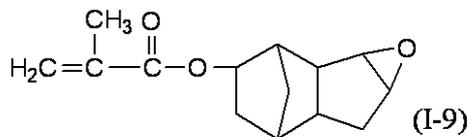
式（I）で表される化合物としては、式（I-1）～式（I-15）のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式（I-1）、式（I-3）、式（I-5）、式（I-7）、式（I-9）又は式（I-11）～式（I-15）で表される化合物が好ましく、式（I-1）、式（I-7）、式（I-9）又は式（I-15）で表される化合物がより好ましい。

【0076】

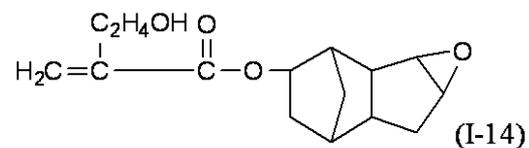
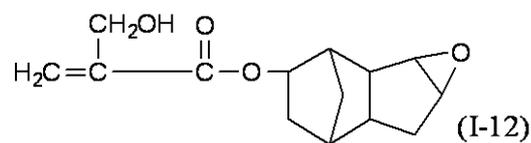


10

【 0 0 7 7 】



20

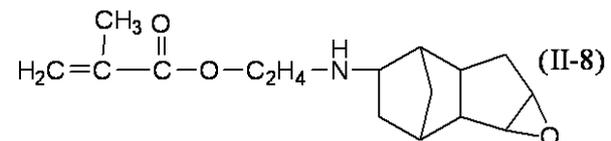
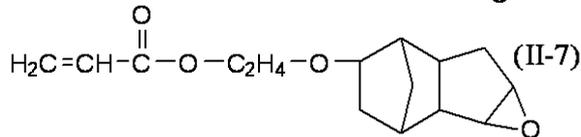
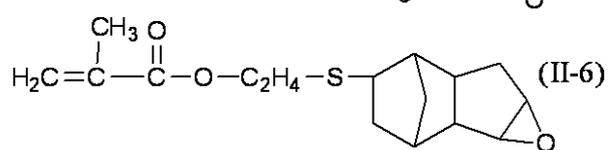
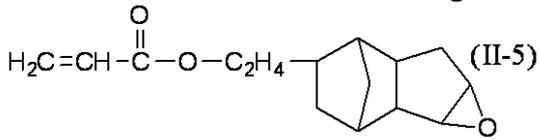
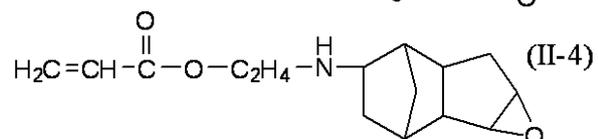
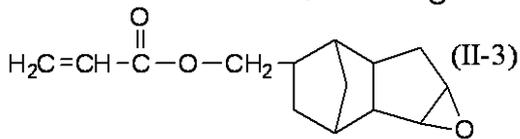
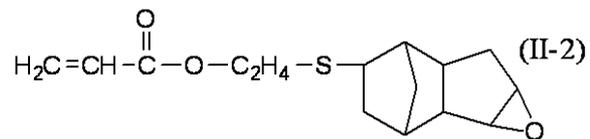
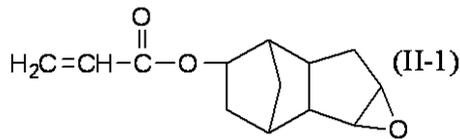


30

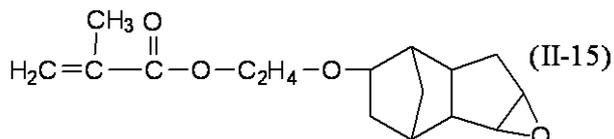
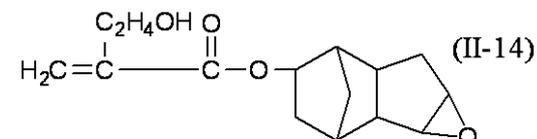
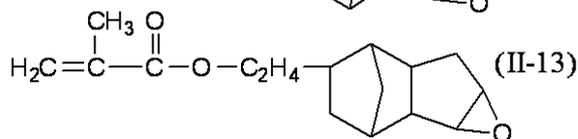
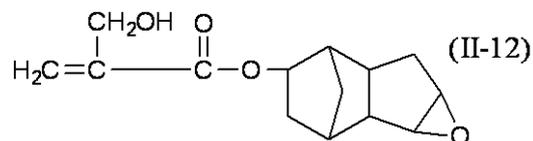
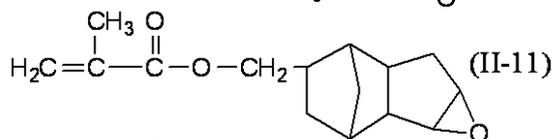
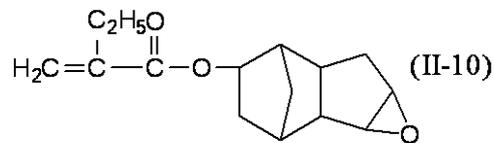
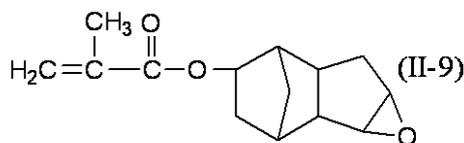
【 0 0 7 8 】

式 (I I) で表される化合物としては、式 (I I - 1) ~ 式 (I I - 1 5) のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I I - 1)、式 (I I - 3)、式 (I I - 5)、式 (I I - 7)、式 (I I - 9) 又は式 (I I - 1 1) ~ 式 (I I - 1 5) で表される化合物が好ましく、式 (I I - 1)、式 (I I - 7)、式 (I I - 9) 又は式 (I I - 1 5) で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 7 9 】



【 0 0 8 0 】



【 0 0 8 1 】

式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物は、それぞれ単独で用いても、式 (I) で表される化合物と式 (I I) で表される化合物とを併用してもよい。これらを併用する場合、式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物の含有比率はモル基準で、好ましくは 5 : 95 ~ 95 : 5、より好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10、さらに好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20 である。

【 0 0 8 2 】

(b 2) としては、オキセタニル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。(b 2) としては、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

(b 3) としては、テトラヒドロフリル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。(b 3) としては、具体的には、テトラヒドロフルフリルアクリレート (例えば、ビスコート V # 150、大阪有機化学工業 (株) 製)、テトラヒドロフ

10

20

30

40

50

ルフリルメタクリレート等が挙げられる。

【0084】

(b)としては、得られるカラーフィルタの耐熱性、耐薬品性等の信頼性をより高くすることができる点で、(b1)であることが好ましい。さらに、着色硬化性樹脂組成物の保存安定性が優れるという点で、(b1-2)がより好ましい。

【0085】

(c)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、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート(当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート」といわれている。また、「トリシクロデシル(メタ)アクリレート」という場合がある。)、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デセン-8-イル(メタ)アクリレート(当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート」といわれている。)、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、プロパルギル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

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)アクリレート等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジエトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(tert-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビシクロ不飽和化合物類；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミド等のジカルボニルイミド誘導体類；

スチレン、-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、

10

20

30

40

50

塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性及び耐熱性の点から、スチレン、ビニルトルエン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等が好ましい。

【0086】

樹脂[K1]において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂[K1]を構成する全構造単位中、

(a)に由来する構造単位；2～60モル%

(b)に由来する構造単位；40～98モル%

であることが好ましく、

(a)に由来する構造単位；10～50モル%

(b)に由来する構造単位；50～90モル%

であることがより好ましい。

樹脂[K1]の構造単位の比率が、上記の範囲にあると、着色硬化性樹脂組成物の保存安定性、着色パターンを形成する際の現像性、及び得られるカラーフィルタの耐溶剤性に優れる傾向がある。

【0087】

樹脂[K1]は、例えば、文献「高分子合成の実験法」(大津隆行著 発行所(株)化学同人 第1版第1刷 1972年3月1日発行)に記載された方法及び当該文献に記載された引用文献を参考にして製造することができる。

【0088】

具体的には、(a)及び(b)の所定量、重合開始剤及び溶剤等を反応容器中に入れて、例えば、窒素により酸素を置換することにより、脱酸素雰囲気にし、攪拌しながら、加熱及び保温する方法が挙げられる。なお、ここで用いられる重合開始剤及び溶剤等は、特に限定されず、当該分野で通常使用されているものを使用することができる。例えば、重合開始剤としては、アゾ化合物(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)等)や有機過酸化物(ベンゾイルペルオキシド等)が挙げられ、溶剤としては、各モノマーを溶解するものであればよく、本発明の着色硬化性樹脂組成物の溶剤(E)として後述する溶剤等が挙げられる。

【0089】

なお、得られた共重合体は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体(粉体)として取り出したものを使用してもよい。特に、この重合の際に溶剤として、本発明の着色硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤を使用することにより、反応後の溶液をそのまま本発明の着色硬化性樹脂組成物の調製に使用することができるため、本発明の着色硬化性樹脂組成物の製造工程を簡略化することができる。

【0090】

樹脂[K2]において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂[K2]を構成する全構造単位中、

(a)に由来する構造単位；2～45モル%

(b)に由来する構造単位；2～95モル%

(c)に由来する構造単位；1～65モル%

であることが好ましく、

(a)に由来する構造単位；5～40モル%

(b)に由来する構造単位；5～80モル%

(c)に由来する構造単位；5～60モル%

であることがより好ましい。

樹脂[K2]の構造単位の比率が、上記の範囲にあると、着色硬化性樹脂組成物の保存安定性、着色パターンを形成する際の現像性、並びに、得られるカラーフィルタの耐溶剤

10

20

30

40

50

性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

【0091】

樹脂 [K 2] は、例えば、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造することができる。

【0092】

樹脂 [K 3] において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂 [K 3] を構成する全構造単位中、

(a) に由来する構造単位 ; 2 ~ 6 0 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 4 0 ~ 9 8 モル %

であることが好ましく、

(a) に由来する構造単位 ; 1 0 ~ 5 0 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 5 0 ~ 9 0 モル %

であることがより好ましい。

樹脂 [K 3] は、例えば、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造することができる。

【0093】

樹脂 [K 4] は、(a) と (c) との共重合体を得て、(b) が有する炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルを (a) が有するカルボン酸及び / 又はカルボン酸無水物に付加させることにより製造することができる。

まず (a) と (c) との共重合体を、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造する。この場合、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂 [K 3] で挙げたもの同じ比率であることが好ましい。

【0094】

次に、前記共重合体中の (a) に由来するカルボン酸及び / 又はカルボン酸無水物の一部に、(b) が有する炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルを反応させる。

(a) と (c) との共重合体の製造に引き続き、フラスコ内雰囲気窒素から空気に置換し、(b)、カルボン酸又はカルボン酸無水物と環状エーテルとの反応触媒 (例えばトリリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等) 及び重合禁止剤 (例えばヒドロキノン等) 等をフラスコ内に入れて、例えば、6 0 ~ 1 3 0 で、1 ~ 1 0 時間反応することにより、樹脂 [K 4] を製造することができる。

(b) の使用量は、(a) 1 0 0 モルに対して、5 ~ 8 0 モルが好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 7 5 モルである。この範囲にすることにより、着色硬化性樹脂組成物の保存安定性、パターンを形成する際の現像性、並びに、得られるパターンの耐溶剤性、耐熱性、機械強度及び感度のバランスが良好になる傾向がある。環状エーテルの反応性が高く、未反応の (b) が残存しにくいことから、樹脂 [K 4] に用いる (b) としては (b 1) が好ましく、さらに (b 1 - 1) が好ましい。

前記反応触媒の使用量は、(a)、(b) 及び (c) の合計量 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 質量部が好ましい。前記重合禁止剤の使用量は、(a)、(b) 及び (c) の合計量 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 質量部が好ましい。

仕込方法、反応温度及び時間等の反応条件は、製造設備や重合による発熱量等を考慮して適宜調整することができる。なお、重合条件と同様に、製造設備や重合による発熱量等を考慮し、仕込方法や反応温度を適宜調整することができる。

【0095】

樹脂 [K 5] は、第一段階として、上述した樹脂 [K 1] の製造方法と同様にして、(b) と (c) との共重合体を得る。上記と同様に、得られた共重合体は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体 (粉体) として取り出したものを使用してもよい。

(b) 及び (c) に由来する構造単位の比率は、前記の共重合体を構成する全構造単位の合計モル数に対して、それぞれ、

(b) に由来する構造単位 ; 5 ~ 9 5 モル %

10

20

30

40

50

(c) に由来する構造単位；5～95モル%

であることが好ましく、

(b) に由来する構造単位；10～90モル%

(c) に由来する構造単位；10～90モル%

であることがより好ましい。

【0096】

さらに、樹脂 [K 4] の製造方法と同様の条件で、(b) と (c) との共重合体が有する (b) に由来する環状エーテルに、(a) が有するカルボン酸又はカルボン酸無水物を反応させることにより、樹脂 [K 5] を得ることができる。

前記の共重合体に反応させる (a) の使用量は、(b) 100モルに対して、5～80モルが好ましい。環状エーテルの反応性が高く、未反応の (b) が残存しにくいことから、樹脂 [K 5] に用いる (b) としては (b 1) が好ましく、さらに (b 1 - 1) が好ましい。

10

【0097】

樹脂 [K 6] は、樹脂 [K 5] に、さらにカルボン酸無水物を反応させた樹脂である。環状エーテルとカルボン酸又はカルボン酸無水物との反応により発生するヒドロキシ基に、カルボン酸無水物を反応させる。

カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、3 - ビニルフタル酸無水物、4 - ビニルフタル酸無水物、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5, 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン無水物等が挙げられる。カルボン酸無水物の使用量は、(a) の使用量 1モルに対して、0.5～1モルが好ましい。

20

【0098】

樹脂 (B) としては、具体的に、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体等の樹脂 [K 1] ; グリシジル (メタ) アクリレート / ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、グリシジル (メタ) アクリレート / スチレン / (メタ) アクリル酸共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / N - シクロヘキシルマレイミド共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デシル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸 / ビニルトルエン共重合体、3 - メチル - 3 - (メタ) アクリルロイルオキシメチルオキシタン / (メタ) アクリル酸 / スチレン共重合体等の樹脂 [K 2] ; ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体、スチレン / (メタ) アクリル酸共重合体等の樹脂 [K 3] ; ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体にグリシジル (メタ) アクリレートを付加させた樹脂、トリシクロデシル (メタ) アクリレート / スチレン / (メタ) アクリル酸共重合体にグリシジル (メタ) アクリレートを付加させた樹脂、トリシクロデシル (メタ) アクリレート / ベンジル (メタ) アクリレート / (メタ) アクリル酸共重合体にグリシジル (メタ) アクリレートを付加させた樹脂等の樹脂 [K 4] ; トリシクロデシル (メタ) アクリレート / グリシジル (メタ) アクリレートの共重合体に (メタ) アクリル酸を反応させた樹脂、トリシクロデシル (メタ) アクリレート / スチレン / グリシジル (メタ) アクリレートの共重合体に (メタ) アクリル酸を反応させた樹脂等の樹脂 [K 5] ; トリシクロデシル (メタ) アクリレート / グリシジル (メタ) アクリレートの共重合体に (メタ) アクリル酸を反応させた樹脂にさらにテトラヒドロフタル酸無水物を反応させた樹脂等の樹脂 [K 6] 等が挙げられる。

30

40

中でも、樹脂 (B) としては、樹脂 [K 1] 及び樹脂 [K 2] が好ましい。

【0099】

樹脂 (B) のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは3, 000～100, 000であり、より好ましくは5, 000～50, 000であり、さらに好ましくは5,

50

000～30,000である。分子量が前記の範囲にあると、塗膜硬度が向上し、残膜率も高く、未露光部の現像液に対する溶解性が良好で、着色パターンの解像度が向上する傾向がある。

樹脂(B)の分子量分布[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]は、好ましくは1.1～6であり、より好ましくは1.2～4である。

【0100】

樹脂(B)の酸価は、好ましくは50～170mg-KOH/gであり、より好ましくは60～150、さらに好ましくは70～135mg-KOH/gである。ここで酸価は樹脂(B)1gを中和に必要な水酸化カリウムの量(mg)として測定される値であり、例えば水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。

10

【0101】

樹脂(B)の含有量は、固形分の総量に対して、好ましくは7～65質量%であり、より好ましくは13～60質量%であり、さらに好ましくは17～55質量%である。樹脂(B)の含有量が、前記の範囲内にあると、着色パターンが形成でき、また着色パターンの解像度及び残膜率が向上する傾向がある。

【0102】

<重合性化合物(C)>

重合性化合物(C)は、重合開始剤(D)から発生した活性ラジカル及び/又は酸によって重合しうる化合物であり、例えば、重合性のエチレン性不飽和結合を有する化合物等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸エステル化合物である。

20

【0103】

中でも、重合性化合物(C)は、エチレン性不飽和結合を3つ以上有する重合性化合物であることが好ましい。このような重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ(メタ)アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ(メタ)アクリレート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコール変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

中でも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0104】

重合性化合物(C)の重量平均分子量は、好ましくは150以上2,900以下、より好ましくは250～1,500以下である。

40

【0105】

重合性化合物(C)の含有量は、固形分の総量に対して、7～65質量%であることが好ましく、より好ましくは13～60質量%であり、さらに好ましくは17～55質量%である。重合性化合物(C)の含有量が、前記の範囲内にあると、着色パターン形成時の残膜率及びカラーフィルタの耐薬品性が向上する傾向がある。

【0106】

<重合開始剤(D)>

重合開始剤(D)は、光や熱の作用により活性ラジカル、酸等を発生し、重合を開始しうる化合物であれば特に限定されることなく、公知の重合開始剤を用いることができる。

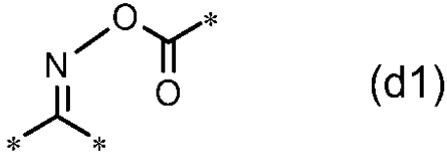
重合開始剤(D)としては、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホス

50

フィンオキサイド化合物、O-アシルオキシム化合物及びピイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む重合開始剤が好ましく、O-アシルオキシム化合物を含む重合開始剤がより好ましい。

【0107】

前記O-アシルオキシム化合物は、式(d1)で表される部分構造を有する化合物である。以下、*は結合手を表す。



10

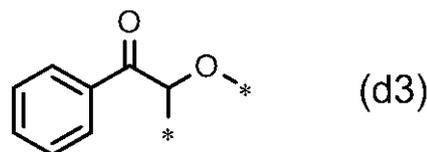
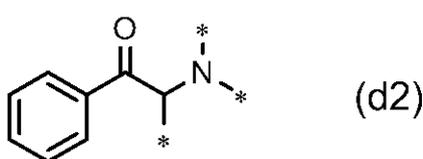
前記O-アシルオキシム化合物としては、例えば、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-3-シクロペンチルプロパン-1-オン-2-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタン-1-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(3,3-ジメチル-2,4-ジオキサシクロペンタニルメチルオキシ)ベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]エタン-1-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-3-シクロペンチルプロパン-1-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-3-シクロペンチルプロパン-1-オン-2-イミン等が挙げられる。イルガキュアOXE01、OXE02(以上、BASF社製)、N-1919(ADEKA社製)等の市販品を用いてもよい。中でも、O-アシルオキシム化合物は、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン及びN-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-3-シクロペンチルプロパン-1-オン-2-イミンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミンがより好ましい。これらのO-アシルオキシム化合物であると、高明度なカラーフィルタが得られる傾向にある。

20

30

【0108】

前記アルキルフェノン化合物は、式(d2)で表される部分構造又は式(d3)で表される部分構造を有する化合物である。これらの部分構造中、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。



40

【0109】

式(d2)で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2-メチル-2-ホルホリノ-1-(4-メチルスルファニルフェニル)プロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホリノフェニル)-2-ベンジルブタン-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-ホルホリニル)フェニル]ブタン-1-オン等が挙げられる。イルガキュア369、907、379(以上、BASF社製)等の市販品を用いてもよい。

式(d3)で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-

50

(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕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-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-イソプロペニルフェニル)プロパン-1-オンのオリゴマー、
、
-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

感度の点で、アルキルフェノン化合物としては、式(d2)で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

【0110】

前記トリアジン化合物としては、例えば、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシナフチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ピペロニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシスチリル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。

10

【0111】

前記アシルホスフィンオキサイド化合物としては、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サイド等が挙げられる。イルガキュア(登録商標)819(BASF社製)等の市販品を用いてもよい。

20

【0112】

前記ビイミダゾール化合物としては、例えば、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(2,3-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(例えば、特開平6-75372号公報、特開平6-75373号公報等参照。)、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(アルコキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(ジアルコキシフェニル)ビイミダゾール(例えば、特公昭48-38403号公報、特開昭62-174204号公報等参照。)、4,4',5,5'-位のフェニル基がカルボアルコキシ基により置換されているイミダゾール化合物(例えば、特開平7-10913号公報等参照)等が挙げられる。

30

【0113】

さらに重合開始剤(D)としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；9,10-フェナンスレンキノン、2-エチルアントラキノン、カンファーキノン等のキノン化合物；10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物等が挙げられる。これらは、後述の重合開始助剤(D1)(特にアミン類)と組み合わせて用いることが好ましい。

40

【0114】

酸発生剤としては、例えば、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムp-トルエンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムp-トルエンスルホナート、4-

50

アセトキシフェニル・メチル・ベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム p - トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のオニウム塩類や、ニトロベンジルトシレート類、ベンゾイントシレート類等が挙げられる。

【0115】

重合開始剤 (D) の含有量は、樹脂 (B) 及び重合性化合物 (C) の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 30 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 20 質量部である。重合開始剤 (D) の含有量が、前記の範囲内にあると、高感度化して露光時間が短縮される傾向があるためカラーフィルタの生産性が向上する。

10

【0116】

< 重合開始助剤 (D1) >

重合開始助剤 (D1) は、重合開始剤によって重合が開始された重合性化合物の重合を促進するために用いられる化合物、もしくは増感剤である。重合開始助剤 (D1) を含む場合、通常、重合開始剤 (D) と組み合わせて用いられる。

重合開始助剤 (D1) としては、アミン化合物、アルコキシアントラセン化合物、チオキサントン化合物及びカルボン酸化合物等が挙げられる。

【0117】

前記アミン化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、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、N, N - ジメチルパラトルイジン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (通称ミヒラーズケトン)、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (エチルメチルアミノ) ベンゾフェノン等が挙げられ、中でも 4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが好ましい。EAB - F (保土谷化学工業 (株) 製) 等の市販品を用いてもよい。

20

【0118】

前記アルコキシアントラセン化合物としては、9, 10 - ジメトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン、9, 10 - ジブトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジブトキシアントラセン等が挙げられる。

30

【0119】

前記チオキサントン化合物としては、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

【0120】

前記カルボン酸化合物としては、フェニルスルファニル酢酸、メチルフェニルスルファニル酢酸、エチルフェニルスルファニル酢酸、メチルエチルフェニルスルファニル酢酸、ジメチルフェニルスルファニル酢酸、メトキシフェニルスルファニル酢酸、ジメトキシフェニルスルファニル酢酸、クロロフェニルスルファニル酢酸、ジクロロフェニルスルファニル酢酸、N - フェニルグリシン、フェノキシ酢酸、ナフチルチオ酢酸、N - ナフチルグリシン、ナフトキシ酢酸等が挙げられる。

40

【0121】

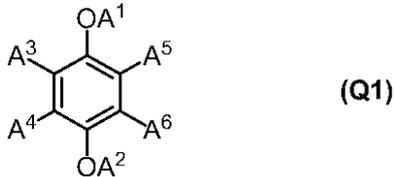
これらの重合開始助剤 (D1) を用いる場合、その含有量は、樹脂 (B) 及び重合性化合物 (C) の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 30 質量部、より好ましくは 1 ~ 20 質量部である。重合開始助剤 (D1) の量がこの範囲内にあると、さらに高感度で着色パターンを形成することができ、カラーフィルタの生産性が向上する傾向にある。

【0122】

< 化合物 (Q1) >

50

化合物 (Q 1) は、式 (Q 1) で表される。



[式 (Q 1) 中、A¹ 及び A² は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

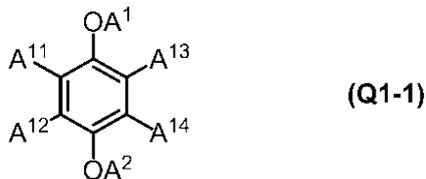
A³、A⁴、A⁵ 及び A⁶ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表すか、A³ 及び A⁴ は、一緒になってこれらが結合する炭素原子とともにベンゼン環を形成してもよい。]

【 0 1 2 3 】

A¹ ~ A⁶ の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1, 1-ジメチルブチル基及び 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基等のアルキル基が挙げられる。

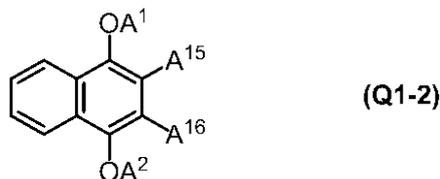
【 0 1 2 4 】

化合物 (Q 1) としては、式 (Q 1 - 1) 又は式 (Q 1 - 2) で表される化合物が挙げられる。



[式 (Q 1 - 1) 中、A¹ 及び A² は、前記と同義である。

A¹¹ ~ A¹⁴ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。]



[式 (Q 1 - 2) 中、A¹ 及び A² は、前記と同義である。

A¹⁵ 及び A¹⁶ は、互いに独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

]

【 0 1 2 5 】

式 (Q 1 - 1) で表される化合物としては、例えば、ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、p-メトキシフェノール、4-ペンチルオキシフェノール、4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルアニソール、4-ブトキシフェノール、2, 5-ビス(1, 1-ジメチルブチル)-4-メトキシフェノール、2, 5-ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)ヒドロキノン等が挙げられる。

式 (Q 1 - 2) で表される化合物としては、例えば、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-メトキシナフタレン、1, 4-ジメトキシナフタレン等が挙げられる。

化合物 (Q 1) としては、特開 2 0 1 1 - 2 0 9 5 9 4 号公報記載の化合物も用いることができる。

化合物 (Q 1) としては、式 (Q 1 - 2) で表される化合物が好ましい。

【 0 1 2 6 】

化合物 (Q 1) の含有量は、固形分の総量に対して、好ましくは 1 質量% 以上 2 0 質量% 以下、より好ましくは 2 質量% 以上 1 0 質量% 以下である。化合物 (Q 1) の含有量がこの範囲内にあると、高コントラストなカラーフィルタが得られる。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

< 溶 剤 (E) >

溶剤 (E) は、特に限定されず、当該分野で通常使用される溶剤を用いることができる。例えば、エステル溶剤 (分子内に - C O O - を含み、 - O - を含まない溶剤)、エーテル溶剤 (分子内に - O - を含み、 - C O O - を含まない溶剤)、エーテルエステル溶剤 (分子内に - C O O - と - O - とを含む溶剤)、ケトン溶剤 (分子内に - C O - を含み、 - C O O - を含まない溶剤)、アルコール溶剤 (分子内に O H を含み、 - O - 、 - C O - 及び - C O O - を含まない溶剤)、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

エステル溶剤としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2 - ヒドロキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸イソペンチル、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、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、シクロヘキサノールアセテート及び - ブチロラクトンなどが挙げられる。

【 0 1 2 9 】

エーテル溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1 , 4 - ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アニソール、フェネトール及びメチルアニソールなどが挙げられる。

【 0 1 3 0 】

エーテルエステル溶剤としては、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 - 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、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 - 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、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

ケトン溶剤としては、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、アセトン、2 - ブタノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びイソホロンなどが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール及びグリセリンなどが挙げられる。

【 0 1 3 3 】

芳香族炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンなどが挙

10

20

30

40

50

げられる。

【0134】

アミド溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0135】

上記の溶剤のうち、塗布性、乾燥性の点から、1atmにおける沸点が120以上180以下である有機溶剤が好ましい。溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、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、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン及びN,N-ジメチルホルムアミドが好ましく、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、乳酸エチル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン及び3-エトキシプロピオン酸エチルがより好ましい。

10

【0136】

溶剤(E)の含有量は、本発明の着色硬化性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは70~95質量%であり、より好ましくは75~92質量%である。言い換えると、着色硬化性樹脂組成物の固形分の総量は、好ましくは5~30質量%、より好ましくは8~25質量%である。溶剤(E)の含有量が前記の範囲内にあると、基板に塗布し、次いで乾燥することにより形成される着色組成物層は平坦性に優れる傾向があるためムラ発生の少ないカラーフィルタを製造することができ、また十分な色濃度のカラーフィルタを製造できる。。

20

【0137】

<レベリング剤(F)>

レベリング剤(F)としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及びフッ素原子を有するシリコン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、側鎖に重合性基を有していてもよい。

シリコン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、トーレシリコンDC3PA、同SH7PA、同DC11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH8400(商品名:東レ・ダウコーニング(株)製)、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341(信越化学工業(株)製)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452及びTSF4460(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)等が挙げられる。

30

【0138】

前記のフッ素系界面活性剤としては、分子内にフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、フロラード(登録商標)FC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、メガファック(登録商標)F142D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F183、同F554、同R30、同RS-718-K(DIC(株)製)、エフトップ(登録商標)EF301、同EF303、同EF351、同EF352(三菱マテリアル電子化成(株)製)、サーフロン(登録商標)S381、同S382、同SC101、同SC105(旭硝子(株)製)及びE5844((株)ダイキンファインケミカル研究所製)等が挙げられる。

40

【0139】

前記のフッ素原子を有するシリコン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合及びフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、メガファック(登録商標)R08、同BL20、同F475、同F477及び同F443(DIC(株)製)等が挙げられる。

【0140】

50

レベリング剤 (F) の含有量は、着色硬化性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 質量 % 以上 0 . 2 質量 % 以下であり、好ましくは 0 . 0 0 2 質量 % 以上 0 . 1 質量 % 以下、より好ましくは 0 . 0 0 5 質量 % 以上 0 . 0 5 質量 % 以下である。レベリング剤 (F) の含有量が前記の範囲内にあると、カラーフィルタの平坦性を良好にすることができる。

【 0 1 4 1 】

< その他の成分 >

本発明の着色硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、充填剤、他の高分子化合物、密着促進剤、酸化防止剤、光安定剤、連鎖移動剤等、当該技術分野で公知の添加剤を含んでもよい。

10

【 0 1 4 2 】

< 着色硬化性樹脂組成物の製造方法 >

本発明の着色硬化性樹脂組成物は、例えば、着色剤 (A)、樹脂 (B)、重合性化合物 (C)、重合開始剤 (D)、化合物 (Q 1)、並びに必要に応じて用いられる溶剤 (E)、レベリング剤 (F)、重合開始助剤 (D 1) 及びその他の成分を混合することにより調製できる。

顔料 (A 2) を含む場合、顔料は、予め溶剤 (E) の一部又は全部と混合し、顔料の平均粒子径が 0 . 2 μm 以下程度となるまで、ビーズミルなどを用いて分散させることが好ましい。この際、必要に応じて前記顔料分散剤、樹脂 (B) の一部又は全部を配合してもよい。このようにして得られた顔料分散液に、残りの成分を、所定の濃度となるように混合することにより、目的の着色硬化性樹脂組成物を調製できる。

20

キサンテン染料 (A 1) は、予め溶剤 (E) の一部又は全部にそれぞれ溶解させて溶液を調製してもよい。該溶液を、孔径 0 . 0 1 ~ 1 μm 程度のフィルタでろ過することが好ましい。

混合後の着色硬化性樹脂組成物を、孔径 0 . 0 1 ~ 1 0 μm 程度のフィルタでろ過することが好ましい。

【 0 1 4 3 】

< カラーフィルタ及び液晶表示装置の製造方法 >

本発明の着色硬化性樹脂組成物によりカラーフィルタを形成する方法としては、フォトリソグラフィ法及びインクジェット機器を用いる方法等が挙げられる。フォトリソグラフィ法は、例えば、本発明の着色硬化性樹脂組成物を、基板の上に塗布し、溶剤等揮発成分を除去するなどして乾燥させて着色組成物層を形成し、フォトマスクを介して該着色組成物層を露光し、現像する方法である。現像後、必要に応じて加熱することにより着色パターンを形成できる。前記着色パターンの形成方法において、露光の際にフォトマスクを用いないこと、及び / 又は現像しないことにより、前記着色組成物層の硬化物である着色塗膜を形成できる。かくして得られる着色パターン及び着色塗膜をカラーフィルタとすることができる。

30

基板としては、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミナケイ酸塩ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板、シリコン、前記基板上にアルミニウム、銀、銀 / 銅 / パラジウム合金薄膜などを形成したものが用いられる。これらの基板上には、別のカラーフィルタ層、樹脂層、トランジスタ、回路等が形成されていてもよい。

40

作製するカラーフィルタの膜厚は、特に限定されず、目的の用途等に応じて適宜調整することができる。例えば、0 . 1 ~ 3 0 μm 、好ましくは 1 ~ 2 0 μm 、より好ましくは 1 ~ 6 μm である。

【 0 1 4 4 】

次に、薄膜トランジスタ (以下「 T F T 」という。) が形成されたガラス基板上に、パターンを形成する方法について説明する。

具体的には、フォトリソグラフィ技術等の公知の方法によって、ガラス基板 2 1 上に複

50

数のTFT22を画素毎に形成する(図1参照)。TFT22は、ガラス基板21上に例えばモリブデン(Mo)により形成されると共にゲート線の一部を構成するゲート電極22aと、このゲート電極22a上に形成された例えば窒化膜(SiN_x)と酸化膜(SiO₂)との積層膜からなるゲート絶縁膜22bと、このゲート絶縁膜22b上に形成された多結晶シリコン膜22cと、例えば酸化膜(SiO₂)と窒化膜(SiN_x)との積層膜により形成された保護膜22dとにより構成されている。多結晶シリコン膜22cのゲート電極22aに対向する領域がTFT22のチャネル領域、また、このチャネル領域の両側の領域がソース領域又はドレイン領域となっている。多結晶シリコン膜22cのソース領域は、保護膜22dに設けられた接続孔(コンタクトホール)を介して、例えばアルミニウム(Al)により形成された信号線27に電氣的に接続されている。なお、多結晶シリコン膜22cのドレイン領域は、後述のように接続孔(コンタクトホール)201を介して画素電極24と電氣的に接続されるようになっている。

10

【0145】

ガラス基板21上に複数のTFT22を画素毎に形成する際、ガラス基板21上にTFT22と同時にアライメントマーク(図示せず)を形成する。このアライメントマークは、後述するようにカラーフィルタ層23の形成工程における位置合わせの基準となる。なお、これらのアライメントマークは駆動基板と対向基板との貼り合わせの基準となるマークと兼用することもできる。アライメントマークは、TFT22の製造プロセスにおいて配線等の金属層や多結晶シリコン層を形成する際に、少なくともその一層を利用して同一工程で形成することができる。

20

【0146】

次に、TFT22およびアライメントマークが形成されたガラス基板21上に、本発明の着色硬化性樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥(プリベーク)及び/又は減圧乾燥することにより溶剤等の揮発成分を除去して乾燥させ、膜厚0.5~5.0μm、例えば1.0μmの着色組成物層を形成する。

塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法、スリットアンドスピコート法等が挙げられる。

加熱乾燥を行う場合の温度は、30~120℃が好ましく、60~110℃がより好ましい。また加熱時間としては、10秒間~60分間であることが好ましく、30秒間~30分間であることがより好ましい。

30

減圧乾燥を行う場合は、50~150Paの圧力下、20~25℃の温度範囲で行うことが好ましい。

【0147】

次に、フォトマスク(図示せず)を介して着色組成物層に対して紫外線を照射し、更に現像液により不要部を選択的に除去することにより、多結晶シリコン膜22cのドレイン領域に達する接続孔(コンタクトホール)201が形成された画素に成形された着色組成物層を得た後に水洗いする。

現像により、着色組成物層の未露光部が現像液に溶解して除去される。現像液としては、例えば、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の塩基性化合物の水溶液が好ましい。これらの塩基性化合物の水溶液中の濃度は、好ましくは0.01~10質量%であり、より好ましくは0.03~5質量%である。さらに、現像液は、界面活性剤を含んでもよい。

40

現像方法は、パドル法、ディッピング法及びスプレー法等のいずれでもよい。さらに現像時に基板を任意の角度に傾けてもよい。

【0148】

その後、接続孔(コンタクトホール)201が形成された着色組成物層を再流動(リフロー)させるため、及び/又は該着色組成物層に含まれる重合性化合物等を硬化させるために、例えば100~300℃、好ましくは150~230℃の温度で、例えば1~120分間、好ましくは10~60分間加熱する。かくして、着色パターンである着色硬化性樹脂組成物層23Aが形成される。この着色硬化性樹脂組成物層23Aが本発明のカラー

50

フィルタに対応している。

【0149】

この操作を繰り返し、赤色着色硬化性樹脂組成物、緑色着色硬化性樹脂組成物及び青色着色硬化性樹脂組成物からそれぞれ着色硬化性樹脂組成物層23Aを形成することにより、画素列毎に対応して赤色フィルタ23a、緑色フィルタ23b及び青色フィルタ23cを含むカラーフィルタ層23が形成される(図2参照)。カラーフィルタ層23の各フィルタ間の領域は隣接する色の混合領域となるが、この領域は信号線27に対向した遮光領域であるため、特に品質上支障はない。なお、この各フィルタ間の領域は着色されないようにしてもよい。

【0150】

続いて、例えばスピンコート法によってカラーフィルタ層23を覆うように、例えば膜厚0.3~2.0 μ mの保護膜としての感光性樹脂膜29を形成する。次いで、フォトマスク(図示せず)を介して感光性樹脂膜29に対して紫外線を照射し、更に現像液によって接続孔201に対応する領域および不要部を選択的に除去することにより、多結晶シリコン膜22cのドレイン領域に達する接続孔(コンタクトホール)202を形成した後に水洗いする。その後、感光性樹脂膜29の再流動(リフロー)のために、100~300の範囲の温度、例えば200で加熱する。次いで、コンタクトホール202内に堆積した染料等の残渣および有機物を除去するために、酸素プラズマによるエッチングを行い、更に、酸素プラズマによって形成された酸化膜を除去するために、例えば希ふっ酸によりエッチングする。

【0151】

次に、感光性樹脂膜29上に例えばスパッタリング法により、透明導電材料、例えばITO(Indium-Tin Oxide:インジウムと錫の酸化物混合膜)を形成し、このITO膜をフォトリソグラフィ技術およびエッチングによりパターンニングして、透明の画素電極24を形成する(図3参照)。なお、この画素電極24は作製するデバイスによってはアルミニウム(Al)や銀(Ag)等の金属により形成するようにしてもよい。その後は、既知の方法により配向膜を形成した後、この駆動基板と対向基板との貼り合わせを行うことにより液晶表示装置を製造することができる。

【0152】

本発明の着色硬化性樹脂組成物によれば、特にコントラストに優れたカラーフィルタを作製することができる。該カラーフィルタは、表示装置(例えば、液晶表示装置、有機EL装置、電子ペーパー等)及び固体撮像素子に用いられるカラーフィルタとして有用である。

【実施例】

【0153】

以下、実施例によって本発明の着色硬化性樹脂組成物について、より詳細に説明する。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、質量%及び質量部である。

以下の合成例において、化合物は、質量分析(LC; Agilent製1200型、MASS; Agilent製LC/MSD型)又は元素分析(VARIO-EL; (エレメンタール(株)製))で同定した。

【0154】

【合成例1】

混合中に混合物の温度が30以下になるように、98%硫酸50部に2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)安息香酸(東京化成工業(株)製)7.83部を徐々に加えて混合した。得られた溶液を5まで冷却し、そこに3-(イソプロピルアミノ)フェノール(特開平9-169708号公報に記載された方法に準じて製造)5.37部を加えた。その後、この混合物を5で65時間攪拌した。反応混合物を氷水250部中に添加し、析出物を吸引濾過で取得した。残渣をクロロホルム180部に溶解し、イオン交換水300部を加え、さらに10%水酸化ナトリウム水溶液で水層をpH10として、1時間攪拌した。クロロホルム層を分取し、イオン交換水200部で洗浄し、硫酸

10

20

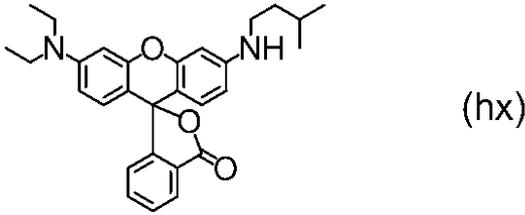
30

40

50

マグネシウムで脱水した。硫酸マグネシウムを除去して得た溶液からクロロホルムを減圧下で留去し、式 (hx) で表される化合物を 5.50 部得た。

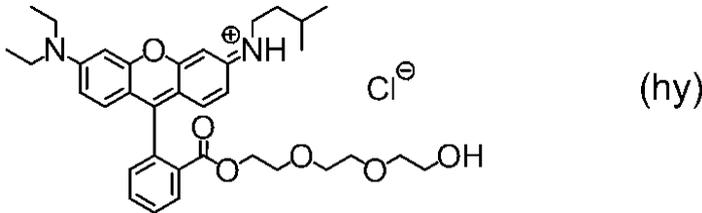
【0155】



【0156】

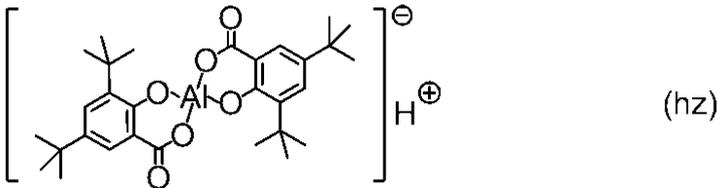
式 (hx) で表される化合物 3.00 部、トリエチレングリコール (東京化成工業 (株) 製) 3.16 部、ジメチルアミノピリジン (和光純薬工業 (株) 製) 0.24 部、(1S) - (+) - 10 - カンファースルホン酸 (関東化学 (株) 製) 0.18 部に脱水クロロホルム 30 部を加え、室温で 1 時間攪拌した。30 を超えないように、1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド 塩酸塩 ((株) 同仁化学研究所製) 1.83 部を脱水クロロホルム 7.2 部に溶解した溶液を滴下し、室温で 5 時間攪拌した。該クロロホルム溶液を、1N 塩酸 300 部、次いで 10% 食塩水 200 部で分液、硫酸マグネシウムで脱水した。硫酸マグネシウムを除去して得た溶液からクロロホルムを減圧下で留去し、式 (hy) で表される化合物を 3.59 部得た。

【0157】

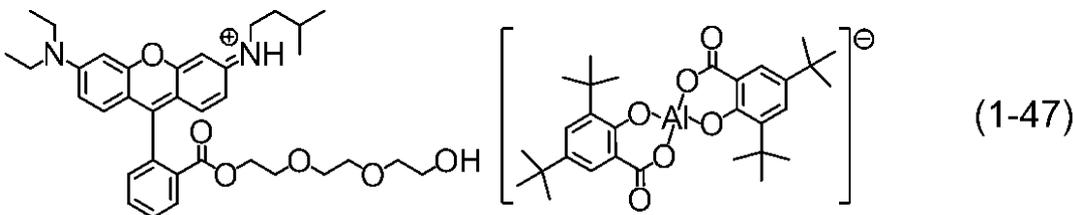


【0158】

式 (hz) で表される化合物 (BONTRON (登録商標) E - 108、オリエント化学工業 (株) 製) 1.50 部を N, N - ジメチルホルミアミド 120 部に溶解させた溶液 (s1) を作成した。別途、式 (hy) で表される化合物 1.79 部を N, N - ジメチルホルミアミド 100 部に溶解させた溶液 (t1) を作成した。25 にて、溶液 (s1) に溶液 (t1) を添加し、その後 80 に昇温し、6 時間攪拌した。該混合液を室温まで冷却した後、飽和食塩水 100 部、次いでイオン交換水 700 部を加え、さらに 1 時間攪拌した。その後、析出物を吸引濾過で取得し、イオン交換水 100 部とヘキサン 100 部で洗浄し、式 (1 - 47) で表される化合物を 1.93 部得た。



【0159】



式 (1 - 47) で表される化合物の同定 ;

(元素分析) C : 70.1 H : 7.7 N : 2.5

10

20

30

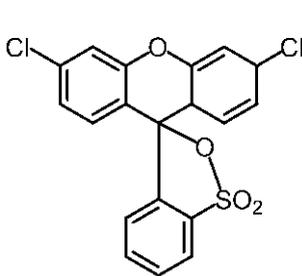
40

50

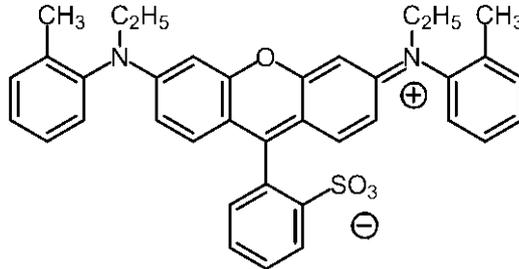
【 0 1 6 0 】

〔 合 成 例 2 〕

式 (1 x) で表される化合物 2 0 部と N - エチル - o - トルイジン (和光純薬工業 (株) 製) 2 0 0 部とを遮光条件下混合し、得られた溶液を 1 1 0 で 6 時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却後、水 8 0 0 部、 3 5 % 塩酸 5 0 部の混合液中に添加し室温で 1 時間攪拌したところ、結晶が析出した。析出した結晶を吸引濾過の残渣として取得後乾燥し、式 (1 - 2 4) で表される化合物 2 4 部を得た。収率は 8 0 % であった。



(1x)



(1-24)

式 (1 - 2 4) で表される化合物の同定 ;

(質 量 分 析) イオン化モード = E S I + : $m / z = [M + H]^+ 603.4$
E x a c t M a s s : 602.2

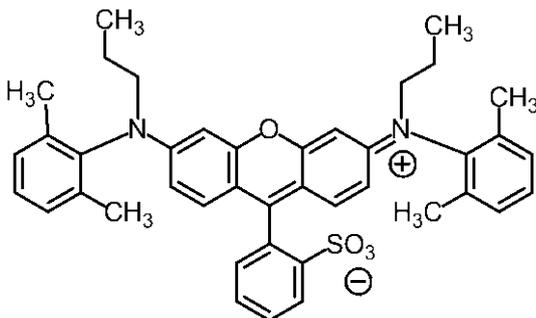
10

20

【 0 1 6 1 】

〔 合 成 例 3 〕

N - エチル - o - トルイジンに代えて N - プロピル - 2 , 6 - ジメチルアニリンを用いる以外は合成例 1 と同様に、式 (1 - 3 2) で表される化合物を得た。



(1-32)

式 (1 - 3 2) で表される化合物の同定 ;

(質 量 分 析) イオン化モード = E S I + : $m / z = [M + H]^+ 659.9$
E x a c t M a s s : 658.9

30

【 0 1 6 2 】

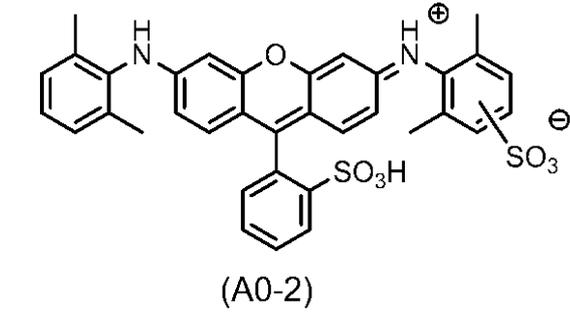
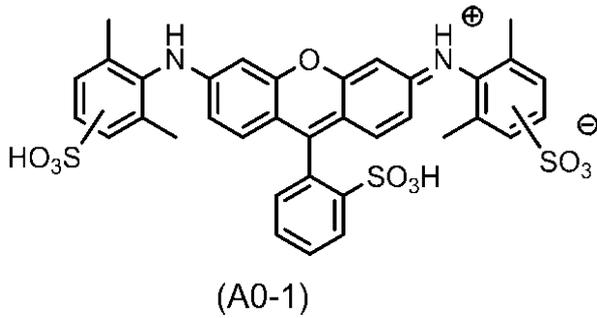
〔 合 成 例 4 〕

冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに、式 (A 0 - 1) で表される化合物及び式 (A 0 - 2) 表される化合物の混合物 (商品名 Chugai Amino I Fast Pink R ; 中外化成製) を 1 5 部、クロロホルム 1 5 0 部及び N , N - ジメチルホルムアミド 8 . 9 部を投入し、攪拌下 2 0 以下を維持しながら、塩化チオニル 1 0 . 9 部を滴下して加えた。滴下終了後、5 0 に昇温し、同温度で 5 時間維持して反応させ、その後 2 0 に冷却した。冷却後の反応溶液を、攪拌下 2 0 以下に維持しながら、2 - エチルヘキシルアミン 1 2 . 5 部及びトリエチルアミン 2 2 . 1 部の混合液を滴下して加えた。その後、同温度で 5 時間攪拌して反応させた。次いで得られた反応混合物をロータリーエバポレーターで溶媒留去した後、メタノールを少量加えて激しく攪拌した。この混合物を、イオン交換水 3 7 5 部の混合液中に攪拌しながら加えて、結晶を析出させた。析出した結晶を濾別し、イオン交換水でよく洗浄し、6 0 で減圧乾燥して、キサンテン染料 1 (式 (A a - 1 - 1) ~ 式 (A a - 1 - 8) で表される化合物の混合物) 1 1 . 3 部を得た。

40

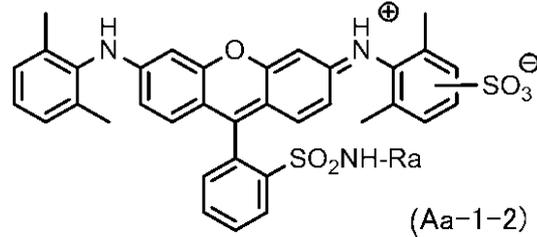
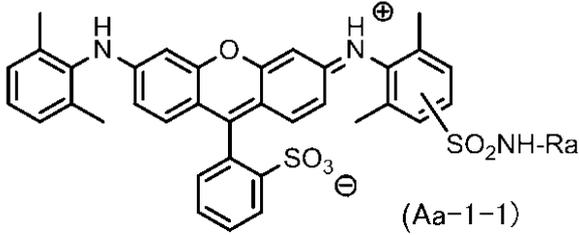
50

【 0 1 6 3 】

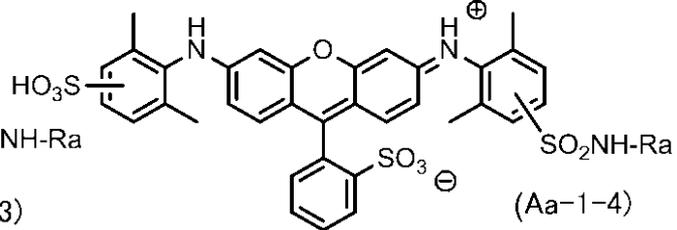
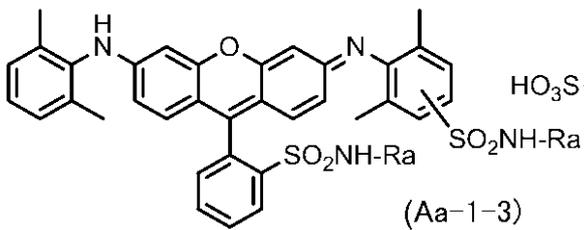


10

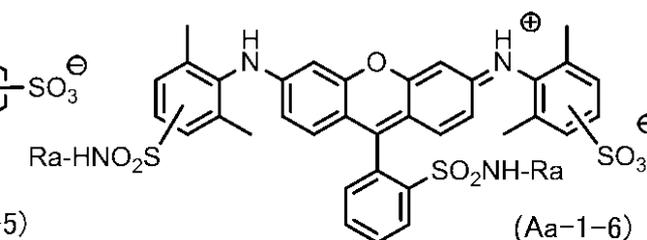
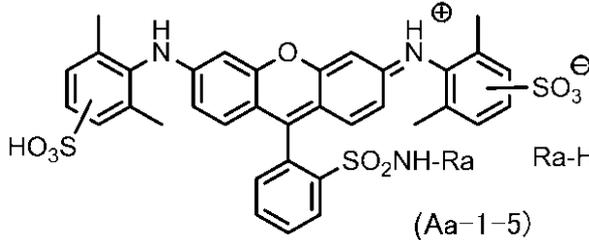
【 0 1 6 4 】



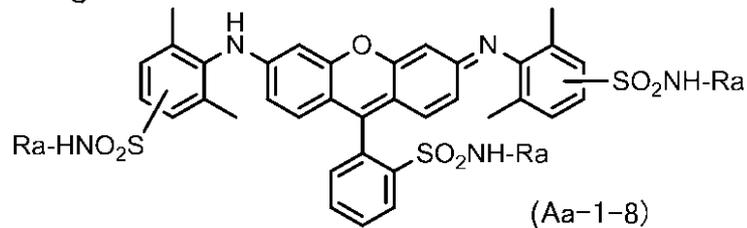
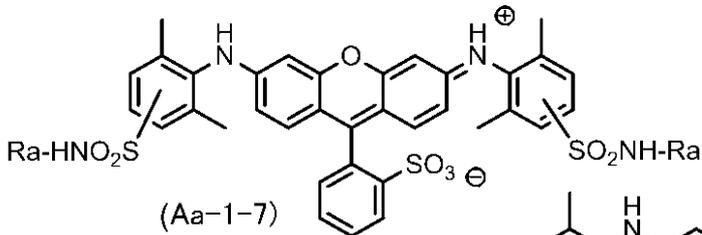
20



30



40



Ra=2-エチルヘキシル基

【 0 1 6 5 】

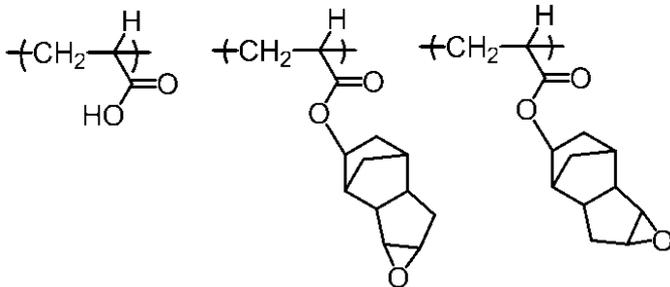
〔 合成例 5 〕

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内に窒素を0.02L/分で流して窒素雰囲気とし、乳酸エチル305部を入れ、攪拌しながら70℃まで加熱した。次いで、アクリル酸46部、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート及び3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イルアクリレートの混合物(含有比はモル比で50:50)240部及び、乳酸エチル185部に溶解して溶液を調製し、該溶解液を、滴下ロートを用いて4時間かけて、

50

70 に保温したフラスコ内に滴下した。

一方、重合開始剤 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 30 部を乳酸エチル 225 部に溶解した溶液を、別の滴下ロートを用いて 4 時間かけてフラスコ内に滴下した。重合開始剤の溶液の滴下が終了した後、4 時間、70 に保持し、その後室温まで冷却して、固形分 26% の樹脂 B1 溶液を得た。樹脂 B1 の重量平均分子量は 9.1×10^3 、分子量分布は 2.1、固形分酸価は 120 mg-KOH/g であった。樹脂 B1 は、以下の構造単位を有する。



10

【0166】

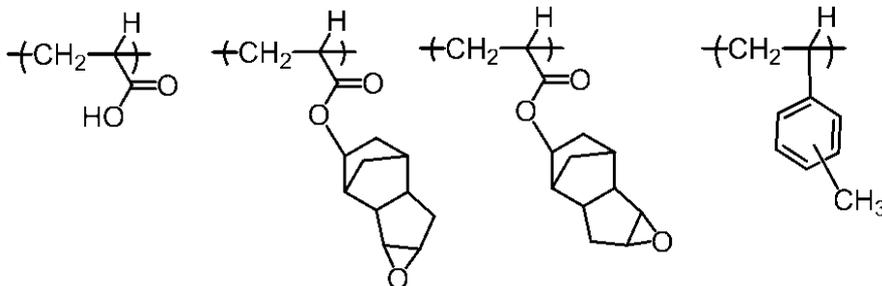
〔合成例 6〕

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内に窒素を適量流し窒素雰囲気置換し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 371 部を入れ、攪拌しながら 85 まで加熱した。次いで、アクリル酸 54 部、3, 4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート及び 3, 4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イルアクリレートの混合物(含有比はモル比で 50:50) 225 部、ビニルトルエン(異性体混合物) 81 部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80 部に溶解させて調製した混合溶液を 4 時間かけてフラスコ内に滴下した。

20

一方、重合開始剤 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 30 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 160 部に溶解させた溶液を 5 時間かけて滴下した。開始剤溶液の滴下終了後、85 で 4 時間保持した後、室温まで冷却して、共重合体溶液を得た。この共重合体を樹脂 B2 とする。樹脂 B2 溶液の固形分は 37.5%、B 型粘度計(23)で測定した粘度は 246 mPa·s であった。樹脂 B2 の重量平均分子量は 1.06×10^4 、固形分換算の酸価は 115 mg-KOH/g、分子量分布は 2.01 であった。樹脂 B2 は、以下の構造単位を有する。

30



40

【0167】

〔合成例 7〕

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 182 g を導入し、フラスコ内雰囲気を空気から窒素にした後、100 に昇温後、ベンジルメタクリレート 70.5 g (0.40 モル)、メタクリル酸 43.0 g (0.5 モル)、トリシクロデカン骨格のモノメタクリレート(ジシクロペンタニルメタクリレート; 日立化成(株)製 FA-513M) 22.0 g (0.10 モル) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 136 g からなる混合物に 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 3.6 g を添加した溶液を滴下し、さらに 100 で攪拌し続けた。

50

次に、フラスコ内雰囲気窒素から空気にし、グリシジルメタクリレート 35.5 g [0.25 モル、(本反応に用いたメタクリル酸のカルボキシ基に対して 50 モル%)]、トリスジメチルアミノメチルフェノール 0.9 g 及びヒドロキノン 0.145 g をフラスコ内に投入し、110 で反応を続け、固形分 29%、固形分酸価が 79 mg KOH/g の樹脂 B3 溶液を得た。GPC により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は 30,000 であった。

【0168】

合成例で得られた樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) の測定は、GPC 法を用いて、以下の条件で行った。

装置 ; K2479 (株) 島津製作所製

カラム ; SHIMADZU Shim-pack GPC-80M

カラム温度 ; 40

溶媒 ; THF (テトラヒドロフラン)

流速 ; 1.0 mL/min

検出器 ; RI

校正用標準物質 ; TSK STANDARD POLYSTYRENE F-40、F-4、F-288、A-2500、A-500 (東ソー(株)製)

上記で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量の比 (Mw/Mn) を分子量分布とした。

【0169】

[実施例 1]

<着色硬化性樹脂組成物の調製>

着色剤 (A) : C.I.ピグメントブルー 15 : 6 (顔料) 22.2 部

アクリル系顔料分散剤 5.6 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 150 部

を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させ、ついで、

着色剤 (A) : 式 (1-47) で表される化合物 8.0 部

樹脂 (B) : 樹脂 B1 (固形分換算) 50 部

重合性化合物 (C) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(カヤラッド (登録商標) DPHA ; 日本化薬 (株) 製) 50 部

重合開始剤 (D) : N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン (イルガキュア (登録商標) OXE 01 ; BASF 社製) 5 部

化合物 (Q) : 4-メトキシ-1-ナフトール (キノパワー (登録商標) MNT ; 川崎化成工業 (株) 製) 10 部

レベリング剤 (F) : ポリエーテル変性シリコーンオイル (トーレシリコーン SH8400 ; 東レ・ダウコーニング (株) 製) 0.1 部

溶剤 (E) : 乳酸エチル 603 部

溶剤 (E) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 175 部

を混合して着色硬化性樹脂組成物を得た。

【0170】

<着色パターンの作製>

5 cm 角のガラス基板 (イーグル 2000 ; コーニング社製) 上に、着色硬化性樹脂組成物をスピンコート法で塗布したのち、100 で 3 分間プリベークして着色組成物層を得た。放冷後、着色組成物層が形成された基板と石英ガラス製フォトマスクとの間隔を 100 μm として、露光機 (TME-150RSK ; トプコン (株) 製) を用いて、大気雰囲気下、150 mJ/cm² の露光量 (365 nm 基準) で照射した。フォトマスクとしては、100 μm ラインアンドスペースパターンが形成されたものを使用した。照射後の着色組成物層を、非イオン系界面活性剤 0.12% と水酸化カリウム 0.04% を含む水系現像液に 24 で 60 秒間浸漬現像し、水洗後、オープン中、200 で 10 分間

10

20

30

40

50

ポストベークを行い、着色パターンを得た。

【0171】

<膜厚測定>

得られた着色パターンについて、膜厚測定装置（DEKTA K3；日本真空技術（株）製）を用いて膜厚を測定した。

【0172】

<色度評価>

得られた着色パターンについて、測色機（OSP-SP-200；オリンパス（株）製）を用いて分光を測定し、C光源の特性関数を用いてCIEのXYZ表色系におけるxy色度座標（x、y）と三刺激値Yとを測定した。Yの値が大きいほど明度が高いことを表す。結果を表1に示す。

10

【0173】

<コントラスト評価>

露光の際にフォトマスクを使用しない以外は、着色パターンの作製と同様の操作を行い、着色塗膜を作製した。得られた着色塗膜について、コントラスト計（CT-1；壺坂電機社製、色彩色差計BM-5A；トプコン社製、光源；F-10、偏光フィルム；壺坂電機（株）製）を用いて、ブランク値を30000としてコントラストを測定した。着色塗膜におけるコントラストが高ければ、着色パターンにおいても同様に高コントラストであるといえる。結果を表1に示す。

20

【0174】

〔実施例2〕

着色剤（A）：C・I・ピグメントブルー15：6（顔料）	29.1部
アクリル系顔料分散剤	11.1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	19.4部
を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させ、ついで、	
着色剤（A）：式（1-32）で表される化合物	2.2部
樹脂（B）：樹脂B2（固形分換算）	50部
重合性化合物（C）：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート （カヤラッド（登録商標）DPHA；日本化薬（株）製）	50部
重合開始剤（D）：N-ベンゾイルオキシ-1-（4-フェニルスルファニルフェニル） オクタン-1-オン-2-イミン（イルガキュア（登録商標）OXE 01；BASF 社製）	15部
化合物（Q）：4-メトキシ-1-ナフトール（キノパワー（登録商標）MNT；川崎 化成工業（株）製）	7部
レベリング剤（F）：ポリエーテル変性シリコーンオイル（トーレシリコーンSH84 00；東レ・ダウコーニング（株）製）	0.33部
溶剤（E）：4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン	60.3部
溶剤（E）：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	22.6部

30

を混合して着色硬化性樹脂組成物を得た。

【0175】

ポストベークを230℃で30分間で行う以外は実施例1と同様の操作を行い、着色パターンを得た。得られた着色パターンについて、実施例1と同様にして評価を行った。

40

【0176】

〔比較例1〕

（A）着色剤：C・I・ピグメントブルー15：6（顔料）	20部
アクリル系顔料分散剤	5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	13.7部
を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させ、ついで、	
（A）着色剤：キサンテン染料1	3.5部
（B）樹脂：樹脂B3溶液	15.7部

50

(C) 重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬(株)製)

50部

(D) 重合開始剤：OXE 01 (BASF社製)

15部

(E) 溶剤：4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン

289部

を混合して着色硬化性樹脂組成物を得た。該着色硬化性樹脂組成物について、実施例2と同様の操作を行い、着色パターンを得た。得られた着色パターンについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0177】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
コントラスト		12280	7890	6050
色度	x	0.139	0.137	0.141
	y	0.093	0.093	0.085
Y		10.6	10.3	9.7
膜厚[μm]		2.8	2.6	2.2

10

20

【0178】

〔実施例3〕

式(1-32)で表される化合物を式(1-24)で表される化合物に代える以外は実施例2と同様にして、着色硬化性樹脂組成物を得る。該着色硬化性樹脂組成物から、高コントラストなカラーフィルタを得る。

【0179】

実施例の着色硬化性樹脂組成物によれば、得られた着色塗膜は、高いコントラストを示すことが確認された。このことから、本発明の着色硬化性樹脂組成物から得られる着色塗膜や着色パターンは、高コントラストなカラーフィルタとして有用であり、該カラーフィルタを含む液晶表示装置は表示特性に優れることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

【0180】

本発明の着色硬化性樹脂組成物によれば、高コントラストなカラーフィルタを形成することができる。

【符号の説明】

【0181】

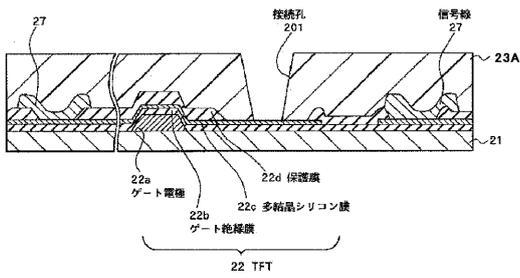
- 21 ガラス基板
- 22 TFT(スイッチング素子)
- 22a ゲート電極
- 22b ゲート絶縁膜
- 22c 多結晶シリコン膜
- 22d 保護膜
- 23 カラーフィルタ層
- 23A 着色硬化性樹脂組成物層(カラーフィルタ)
- 23a 赤色フィルタ
- 23b 緑色フィルタ
- 23c 青色フィルタ
- 24 画素電極
- 27 信号線
- 29 感光性樹脂膜(保護膜)

40

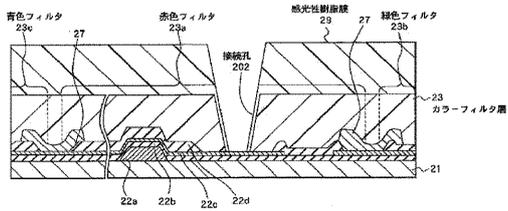
50

201, 202 接続孔

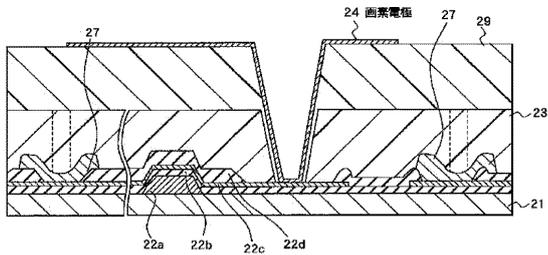
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335 5 0 5

Fターム(参考) 4J002 AA001 BG011 BG041 BG071 EH077 EJ028 EL096 EN136 EV226 EV236
FD096 FD099 GP00