

(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2004-285256

(P2004-285256A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int.Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
C O 8 L	35/00	C O 8 L	35/00	2 H O 8 9
C O 8 F	290/04	C O 8 F	290/04	2 H O 9 0
C O 9 D	5/00	C O 9 D	5/00	2 H O 9 1
C O 9 D	17/00	C O 9 D	17/00	4 J O O 2
C O 9 D	135/00	C O 9 D	135/00	4 J O 2 7
		審査請求 未請求	請求項の数 9 O L	(全 31 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-80616 (P2003-80616)			
(22) 出願日	平成15年3月24日 (2003. 3. 24)			
(71) 出願人	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			
(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号			
(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男			
(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲			
(72) 発明者	立沢 雅博 埼玉県北埼玉郡大利根町豊野台1-317 -6 大日本印刷株式会社内			
		最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 顔料分散組成物、電離放射線硬化用樹脂組成物、カラーフィルター及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】顔料分散性に優れたマレイミド系アルカリ共重合体を含む顔料分散組成物を提供する。また耐熱黄変性に優れて硬度が高く、電離放射線量による硬化性が優れ、現像後のパターン形状の精度を向上することができるマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を含む電離放射線硬化用樹脂組成物を提供する。また、該電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて形成されたカラーフィルター及び液晶表示装置を提供する。

【解決手段】マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を含む、顔料分散組成物及び電離放射線硬化用樹脂組成物であって該マレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、N置換マレイミド単量体単位を必須として有し、且つ分子量100～1000の低分子量成分の含有量が10%以下である顔料分散組成物及び電離放射線硬化用樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体、及び溶剤を含む顔料分散組成物であって、前記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が、酸価が 20～200 mg KOH/g であり、分子量 100～1000 の低分子量成分の含有量が 10 質量% 以下であることを特徴とする、顔料分散組成物。

【請求項 2】

マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の 2 重結合当量が、300～10 万であることを特徴とする、請求項 1 の顔料分散組成物。

【請求項 3】

マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が、酸基含有単量体とマレイミド系単量体を含む単量体混合物を重合させた後、未反応単量体及び／または分子量 100～1000 の低分子量成分を除去することなく、酸基と結合しうる基及び／または 2 重結合を有する化合物を付加して得られたものであることを特徴とする、請求項 2 記載の顔料分散組成物。

【請求項 4】

マレイミド系アルカリ可溶性共重合体と、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤とを含む電離放射線硬化用樹脂組成物であって、該マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が、酸価 20～200 mg KOH/g であり、分子量 100～1000 の低分子量成分が 10 質量% 以下であることを特徴とする、電離放射線硬化用樹脂組成物。

【請求項 5】

更に、顔料を含むことを特徴とする請求項 4 記載の電離放射線硬化用樹脂組成物。

【請求項 6】

マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の 2 重結合当量が、300～10 万であることを特徴とする、請求項 4 または 5 記載の電離放射線硬化用樹脂組成物。

【請求項 7】

マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が、酸基含有単量体とマレイミド系単量体を含む単量体混合物を重合させた後、未反応単量体及び／または分子量 100～1000 の低分子量成分を除去することなく、酸基と結合しうる基及び／または 2 重結合を有する化合物を付加して得られたものであることを特徴とする、請求項 6 記載の電離放射線硬化用樹脂組成物。

【請求項 8】

透明基板と該透明基板上に形成された着色層とを必須として備え、又は、更に該着色層を被覆する保護層及び／若しくは対向させる電極基板との間隔を維持するために該透明基板上の非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーを備えたカラーフィルターであって、該着色層、該保護層及び該スペーサーのうち少なくとも 1 つは、請求項 7 記載の電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 9】

請求項 8 記載のカラーフィルターと、電極基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入してなることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料分散組成物、電離放射線硬化用樹脂組成物、カラーフィルター及び液晶表示装置に関する。詳しくは、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を必須として含み、カラーフィルター等の薄膜層又は微細パターンを形成するために用いられる顔料分散組成物、電離放射線硬化用樹脂組成物、該樹脂組成物を用いて着色層、保護層、スペーサー等の薄膜層又は微細パターンを形成したカラーフィルター、及び、該カラーフィルターを用いて組み立てた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

マレイミド系共重合体は、ガラス転移温度が高く、熱的な特性を向上することができることから、例えば、電子材料、基板材料等のエレクトロニクス樹脂の分野等で注目されている。このような分野では、電気・電子部品の組み立て過程で熱がかかっても黄変等しにくい材料が要求されており、マレイミド系共重合体を用いることが好適である。近年では、パーソナルコンピュータ等のフラットディスプレイとしてカラー液晶表示装置が急速に普及していることに伴って、液晶パネルを構成するカラーフィルター等の薄膜層又は微細パターンを形成するために用いられる電離放射線硬化用樹脂組成物の構成要素となる重合体の需要が急増していることから、このような分野に適用し得るマレイミド系共重合体が検討されている。

10

【0003】

液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入して薄い液晶層を形成した構造をとる。このような液晶パネルを組み込んだ液晶表示装置は、液晶パネルの液晶駆動側基板により液晶層内の液晶配列を電氣的に制御して表示側基板の透過光又は反射光の量を選択的に変化させることによって表示を行うことになる。このような液晶パネルでは、スタティック駆動方式、単純マトリックス方式、アクティブマトリックス方式等種々の駆動方式があるが、近年、パーソナルコンピュータや携帯情報端末等のフラットディスプレイとして、アクティブマトリックス方式又は単純マトリックス方式の液晶パネルを用いたカラー液晶表示装置が急速に普及してきている。

【0004】

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶パネルの一構成例である。液晶パネル101は、表示側基板であるカラーフィルター1と液晶駆動側基板であるTFTアレイ基板（電極基板）2とを対向させて1～10 μ m程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）を所定順序に配列した着色層（画素部）7と、保護層（保護膜）8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。最近では、着色層7の代わりにカラーホログラムを用いて画素を形成することもある。一方、TFTアレイ基板2は、透明基板上にTFT素子を配列し、透明電極膜を設けた構造をとっている（図示せず）。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。更に、間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーホログラムの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られることになる。

20

30

【0005】

セルギャップを維持する方法としては、図1に示すように間隙部3内にスペーサーとしてガラス、アルミナ又はプラスチック等からなる一定サイズの球状又は棒状の粒子状スペーサー11を多数散在させ、カラーフィルター1とTFTアレイ基板2とを貼り合わせ、液晶を注入する方法があるが、スペーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素部に配置された場合、パールの部分をバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重なり合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。

40

【0006】

カラーフィルターの構造中に含まれている着色層7は、いわゆる顔料分散法により、R G

50

B等の所定の色を発色し得るように選択された1種又は2種以上の顔料を、バインダー樹脂や光開始剤等から構成される光硬化性樹脂組成物（電離放射線硬化用樹脂組成物）に配合して感光性着色組成物（電離放射線硬化用着色樹脂組成物）を調製し、これを透明基板上に塗布、乾燥し、得られた塗膜の所定領域を選択的に露光して硬化させ、有機溶剤又はアルカリ液で現像して形成することができる。

【0007】

ところで、液晶表示装置が優れた表示性能を発揮するためには、画素の色空間表現能力が重要である。RGBの各画素は、XYZ表色系における色度座標（ x ， y ）によって定まる色再現領域を十分に広くできるように調色されると共に、刺激値 Y で表される明るさを十分に高くできるように透明性及び色純度に優れることが求められる。しかしながら、カラーフィルターの製造過程においては、着色層に含有されるバインダー樹脂の黄変により、着色層の透明性や色特性が損なわれるという問題がある。具体的には、カラーフィルターはポストバークやITO成膜時に高温を経て作製され、液晶表示装置組立て工程でもポリイミド配向膜形成等で120℃から250℃に及ぶの高温を伴う加熱工程を経て作製に曝されるが、このような加熱工程において着色層の形成材料が黄変すると400nm付近の波長吸収を引き起こすことから、着色層の色特性が劣化するという問題点がある。各色の中でも特に、青色画素が黄味を帯びると透明性や色特性の劣化、輝度低下が最も著しいため、青色画素の黄変を防止することは特に重要である。

【0008】

また着色層を形成する電離放射線硬化用着色樹脂組成物の現像性や製版特性等の微細パターン形成能も、液晶表示装置の表示性能に大きく影響する。画素のような微細パターンを顔料分散法で作製する場合には、微細パターン形成能に関して、残渣がないこと、細線の欠損を生じないこと、異物が残らないこと、表面荒れが生じないこと、解像度が高いこと、現像後の形状が正確であること、膜厚が均一であること等の性能が求められる。

【0009】

残渣とは、現像後に本来残ってはならない部分に残った着色物のことであり、顔料や分散剤が多い等の理由で現像性が悪い場合に生じやすい。細線の欠損は、電離放射線硬化用着色樹脂組成物中の硬化成分が少ない、基板との親和性が少ない等の理由で密着性が劣る場合に生じやすい。異物は、電離放射線硬化用着色樹脂組成物中の硬化成分が少ない場合に画素の一部が欠けたり、現像成分が少なく剥離現像で生じた着色片が付着したりする等の原因で生じる。表面荒れも、電離放射線硬化用着色樹脂組成物中の硬化成分が少ない場合に生じる。

【0010】

このような液晶表示装置においては、解像度を向上させるために、液晶駆動方式の進歩からカラーフィルターにも従来のストライプパターン等と異なり曲線部分や角が多いパターンが登場しており、このような複雑なパターンであっても正確に形成する必要がある。現像後形状については、電離放射線硬化用着色樹脂組成物の感光性が悪い場合には逆台形（逆テーパー形）になるという問題がある。現像後形状が逆台形になると、現像時の水圧等で画素上部が欠けやすくなるために上記した異物の発生原因となる。更に、逆台形の皮膜は、耐熱性が低い場合には、ヒサシ状に張り出た部分が熱で垂れ下がってポストバーク後に空孔を形成する場合がある。この空孔は、表示品質を落とすのみならず、解像度を下げることになる。また、液晶パネル組みで熱がかかって破裂すると液晶を汚染することになる。

【0011】

微細パターンの形成における膜厚の均一性については、個々の画素レベルでは大きな問題にならない。しかし、コスト削減の目的で基板サイズは拡大の一途をたどっておりメートルクラスにも適用されるようになってきた。その場合、ガラス中央と端部で膜厚が異なると色がばらつくために不良品となることになる。

【0012】

電離放射線硬化用着色樹脂組成物を用いて微細パターンを正確に形成するためには、この

10

20

30

40

50

ような諸要素を全て満足させることが求められる。しかしながら、一般に、残渣が残らないように感光性着色組成物の現像液による溶解性を高めると、細線の欠損、異物、表面荒れ等が発生しやすくなるため、残渣を防止することは非常に困難である。

【0013】

更に、できあがった画素の機械的又は化学的物性は、カラーフィルターや液晶表示装置の機械的又は経時的な耐久性に重要であるだけでなく、表示性能にも大きく影響する。表示性能に影響する物性としては、硬度、弾性、不純物のN-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトンならびに液晶に対する耐溶出性等の性能が求められる。

【0014】

球状スペーサーや柱状スペーサー等のスペーサーは、カラーフィルターの基板上に直接形成される場合だけでなく、画素やブラックマトリックスよりも上層に設けられる場合がある。この場合に画素の硬度や弾性率が劣っていると、いくら高硬度のスペーサーを形成しても、下地が変形してセルギャップの均一性が損なわれてしまう。このため、画素にも硬度や弾性率が高いことが求められることになる。

【0015】

また画素からの不純物溶出は、液晶汚染を招く原因となる。液晶は少量のイオン性不純物が混じるだけでスイッチ機能を果たさなくなるため、カラーフィルターからイオン性分子が液晶層に溶け出さないことが重要である。しかしながら、画素に用いる顔料や分散剤にはイオン性分子が不純物として含まれていることが多く、着色層からの不純物溶出を抑えることが求められる。

【0016】

なお、電離放射線硬化用着色樹脂組成物に硬化成分を充分に含有させることにより、画素の硬化後物性を向上させることができる。しかしながら、顔料を電離放射線硬化用着色樹脂組成物中に微細に分散させて画素の透明性を上げるために分散剤を多量に配合すると、硬化成分の濃度低下を招いて画素の物性を向上させることができなくなることになる。また、分散剤を多量に用いると、顔料濃度の低下も招くので色再現能力も劣ることになる。

【0017】

図1及び図2において、保護層8には、透明性、密着性、強度、硬度、耐熱性、パターン形状の精度、塗膜の平坦性等の特性が要求される。保護層は着色層上にベタ塗工されるが、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板上の着色層が形成された領域のみを選択的に被覆できるものであることが好ましい。また、着色層ほどの微細なパターンには形成されないものの、保護層にも着色層と同様にパターン形状の精度が求められる。更に、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層上に形成されるので透明性は必要とされないが、それ以外の要求特性は着色層や保護層と共通している。そして、これらカラーフィルターを形成する着色層や保護層、特に柱状スペーサーでは、液晶層を一定に保つように十分な硬度を有することが要求されることになる。このようなカラー液晶表示装置の着色層、保護層、柱状スペーサー等の形成にマレイミド系共重合体を含む電離放射線硬化用樹脂組成物を適用することが検討されている。この場合、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物を基板上に塗布してパターン形状となるように電離放射線により硬化させ、未硬化の部分をアルカリ水等により現像することになる。

【0018】

このような電離放射線硬化用樹脂組成物に関して、N-置換マレイミドと酸基を有するモノマーを含む共重合体をバインダー樹脂とする感光性着色組成物が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。また、N位-置換マレイミドモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体を含むアルカリ可溶性樹脂を含むカラーフィルタ用感光性組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。更に、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸1～6質量%、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル10～80質量%及びN-置換マレイミド5～30質量%を含有するモノマー混合物を重合することにより得られるアクリル樹脂を配合してなるカラーフィルター用アクリル樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

【0019】

しかしながら、これらの組成物においては、基板上に塗布してパターン形状となるように電離放射線により硬化させて現像する場合、硬化時に少ない電離放射線量により硬化したり、現像後のパターン形状の精度がより向上したりするように工夫する余地があった。すなわち少ない電離放射線量により硬化すると、硬化時間を短縮して効率化することが可能となり、また、パターン形状の精度がより向上すると、性能や品質が向上した液晶表示装置を提供することが可能となることから、このような研究の余地があった。

【0020】

また、骨格にマレイミド基を有する重合体を含有する着色画像形成材料に関し、該重合体がカルボキシル基を有する場合には、カルボキシル基に活性二重結合を付加、導入させると、光重合性の感度が高くなることが開示されている（例えば、特許文献4参照。）。しかしながら、このような材料でも、顔料分散性が不十分なために光線透過率が不十分であったり、カラーフィルタ製造時の加熱による耐熱黄変が大きいなどの問題点があった。また現像後のパターン形状の精度がより向上したりするようにして、性能や品質が向上した液晶表示装置を効率的に作製できるように工夫する余地があった。

10

【0021】

【特許文献1】

特開平10-31308号公報（第1-2頁）

【特許文献2】

特開平10-300922号公報（第1-2頁）

20

【特許文献3】

特開平10-60214号公報（第1-2頁）

【特許文献4】

特開平11-15147号公報（第1-2頁）

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、顔料分散性に優れ、耐熱黄変性に優れて硬度が高く、溶剤への溶解性に優れて均一な塗膜を形成しやすく未硬化の部分がアルカリ水に十分に溶解することができ、しかも、電離放射線量による硬化性が優れ、現像後のパターン形状の精度を向上することができるマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を含む電離放射線硬化用樹脂組成物を提供することを目的とする。また、該電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて形成されたカラーフィルター及び液晶表示装置を提供することを目的とする。

30

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々のマレイミド系共重合体を必須として含む顔料分散組成物、電離放射線硬化用樹脂組成物を検討するうち、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体と共に、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤を含む電離放射線硬化用樹脂組成物がカラーフィルター等の薄膜層又は微細パターンを形成するために有用であることに着目し、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の酸価が20~200mg KOH/g、分子量100~1000の低分子量成分の含有量が10質量%以下となるようにすると、顔料分散性や耐熱黄変性に優れ、電離放射線量による硬化性が優れ、現像後のパターン形状の精度を向上することができることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、二重結合当量を300~10万の範囲となるようにすることで、更に電離放射線による硬化性が優れることを見いだした。そして、このような電離放射線硬化用樹脂組成物により、着色層、保護層及びスペーサーのうち少なくとも1つを形成したカラーフィルターや、それを用いた液晶表示装置が、画素の透明性やパターン形状の精度等が優れることに起因して高性能且つ高品質のものとなることを見だし、本発明に到達したものである。

40

【0024】

すなわち本発明は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体と、顔料及び溶剤を含む顔料分

50

散組成物、及びマレイミド系アルカリ可溶性共重合体と、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤とを含む電離放射線硬化用樹脂組成物であって、上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、酸価が $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、且つ分子量 $100 \sim 1000$ の低分子量成分の含有量が 10 質量%以下である顔料分散組成物及び電離放射線硬化用樹脂組成物である。

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳述する。

【0025】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体と、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤とを含む。マレイミド系アルカリ可溶性共重合体、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このような電離放射線硬化用樹脂組成物においては、カラーフィルターの基板上に塗布し、露光することによって、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の優れた物性及びアルカリ現像性と、ラジカル重合性化合物によって形成される3次元ネットワーク構造により、被塗布体表面（基板表面）に対する密着性、被膜強度、耐熱性、耐温純水性、耐薬品性等の諸物性に優れた硬化被膜を形成することができ、露光時に所定のパターン状に露光して現像する場合には正確なパターンを形成することができることになる。

10

【0026】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、N置換マレイミド単量体単位を必須として有し、酸価が $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、且つ分子量 $100 \sim 1000$ の低分子量成分の含有量が 10 %以下である。このようなマレイミド系アルカリ可溶性共重合体の好ましい形態としては、N置換マレイミド単量体単位、（メタ）アクリル酸単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を必須として有する形態が挙げられる。中でも、N置換マレイミド単量体単位としては、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド及び／又はベンジルマレイミド単量体単位であることが好ましい。その中でも、シクロヘキシルマレイミド、ベンジルマレイミドが更に好ましく、特にベンジルマレイミドが最も好ましい。これらの単量体単位はそれぞれ1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0027】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を構成する単量体単位の質量割合としては、例えば、N置換マレイミド単量体単位が $5 \sim 50$ 質量%、（メタ）アクリル酸単量体単位が $5 \sim 30$ 質量%、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位が $30 \sim 87$ 質量%であることが好ましい。これらの単量体単位の質量割合が上記範囲を外れると、本発明においてそれぞれの単量体単位が発揮する作用効果が得られないおそれがある。上記質量範囲のより好ましい形態としては、シクロヘキシルマレイミド及び／又はベンジルマレイミド単量体単位 $5 \sim 40$ 質量%、（メタ）アクリル酸単量体単位 $8 \sim 30$ 質量%、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位 $30 \sim 80$ 質量%、最も好ましくは、シクロヘキシルマレイミド及び／又はベンジルマレイミド単量体単位 $5 \sim 30$ 質量%、（メタ）アクリル酸単量体単位 $10 \sim 25$ 質量%、及び、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位 $35 \sim 70$ 質量%である。なお、上記質量範囲は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体 100 質量%を基準とする。また、共重合体の組成は、例えば、重合終了時に未反応単量体をガスクロマトグラフィーにより定量する方法等により決定することができる。

30

40

【0028】

本発明では、上記必須の単量体単位以外の単量体単位を有していても有していなくてもよいが、上記必須の単量体単位の合計質量割合としては、例えば、 50 質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、 70 質量%以上であり、更に好ましくは、 90 質量%以上である。

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体における単量体単位の配列形態としては特に限定されるものではない。例えば、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれでもよい。

【0029】

50

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、2重結合当量が、300～10万であることが好ましい。2重結合当量が、300未満であると、二重結合量が多すぎるため、硬化が起こりすぎることになり、硬化収縮が大きくなることにより基板との密着性が低下するうえに、分子量が経時的に増加して保存安定性が低下することとなり、ゲル化のおそれがある。また、後述するようにオキシラン環と共重合性の二重結合とを有する化合物を用いて二重結合を共重合体中に導入することが好ましいが、この場合にオキシラン環が開いて生じる水酸基が多く残存することになると、親水性が上がりすぎることから、現像後の塗膜表面の荒れ、塗膜白化が起こることとなる。更に、このようなマレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、製造することが困難である。10万を超えると、二重結合量が少なすぎるため、少ない露光量で現像を行う場合には、硬化が十分に起こらないことから現像性が充分でなくなり、また、塗膜表面の荒れが起こることとなる。更に、カラーフィルターを製造するときには、製造効率が低下したり、パターン形状の精度が低下したりすることとなる。

二重結合当量を上記の範囲内とすると、少ない露光量で、例えば、50 mJ / cm²の露光量であっても現像が可能となり、しかも、硬い塗膜を得ることができる。本発明における二重結合当量の好ましい範囲は、300～1万である。より好ましくは、300～3000であり、更に好ましくは、300～2000であり、特に好ましくは、400～2000であり、最も好ましくは、450～1000である。なお、二重結合当量とは、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体における二重結合1個あたりの重量平均分子量である。

【0030】

なお、上記二重結合は、共重合性の二重結合であることが好ましく、また、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の側鎖にあることが好ましい。これにより、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が有する二重結合が電離放射線硬化性に充分に寄与することになることから、電離放射線硬化用樹脂組成物の電離放射線による感度を充分に向上させることが可能となる。すなわち電離放射線硬化用樹脂組成物の電離放射線による硬化性が優れること becoming ことから、硬化時間を短縮して効率化し、しかも、現像後のパターン形状の精度を充分に向上することが可能となる。

【0031】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を製造する方法としては特に限定されず、例えば、N置換マレイミド単量体、(メタ)アクリル酸系単量体、及び、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を含む単量体成分を共重合して共重合体を製造した後、この共重合体に二重結合を導入することにより製造することができる。この場合、単量体成分における各単量体の質量割合は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体におけるそれぞれの単量体単位の質量割合が上記の範囲となるように適宜設定することになる。なお、本発明のマレイミド系アルカリ可溶性共重合体がこれらの単量体単位以外の単量体単位を有していてもよいことに対応して、上記の単量体以外の単量体1種又は2種以上を含んだ単量体成分を用いてもよい。

【0032】

上記N置換マレイミド単量体としては特に限定されず、例えば、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、ナフチルマレイミド、o-クロロフェニルマレイミド等の芳香族置換マレイミド；シクロヘキシルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、イソプロピルマレイミド等のアルキル置換マレイミド等が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミドを用いることが好ましい。より好ましくは、シクロヘキシルマレイミド及びベンジルマレイミドであり、本発明の作用効果を充分に発揮することができる。また、シクロヘキシルマレイミドとしては、シクロヘキシルマレイミド中に副成物として含まれるシクロヘキシルアミノ無水コハク酸の含有量を1質量%以下に低減したものをを用いることが好ましい。

【0033】

上記単量体成分において、(メタ)アクリル酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、

メタクリル酸等が挙げられる。更に、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。なお、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸のいずれでもよいことを意味する。なお、後述する、(メタ)アクリル酸にグリシジル(メタ)アクリレート等を付加した単位は、当然(メタ)アクリル酸エステル系単量体に含まれる。

【0034】

上記単量体成分に含まれるその他の単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物等が挙げられる。しかし、スチレンなどの芳香族ビニル系単量体は、N置換マレイミドと付加反応により非重合性の低分子量物が生成しやすいので、15質量%以下が好ましく、10質量%以下が更に好ましい。

10

【0035】

本発明におけるマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を製造する好ましい形態としては、例えば、ラジカル重合開始剤及び必要に応じて分子量調節剤を用いて単量体成分を重合する方法等が好適である。この場合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合、又は、これらを適宜組み合わせる形態等により重合を行うことができる。これらの中でも、溶液重合により重合を行うことが好ましい。より好ましくは、回分式溶液重合により重合を行うことである。

20

特に、回分式溶液重合を行う場合、反応槽に初期に仕込む単量体は、全単量体の50%未満とし、残りの単量体を連続的または断続的に供給しながら重合することが好ましい。好ましくは30%未満であり、更に好ましくは20%である。初期に仕込む単量体の量が前記範囲を超えると、重合の初期と後半で単量体の濃度変化が大きくなる。そのため分子量分布が大きくなり、低分子量成分の生成量の増大、未反応モノマーの増加により顔料分散性や耐熱黄変性の低下の恐れがあるほか、重合初期の発熱量が増大し除熱が困難になるなど工業的生産の上で好ましくない。

【0036】

また、重合終了後の未反応単量体は、3%以下であることが好ましく、1%以下であることが更に好ましく、0.5%以下であることが最も好ましい。未反応単量体の量が前記範囲を超えると、分子量100~1000の低分子量成分が増加する。特に(メタ)アクリル酸が多く残存した場合、(メタ)アクリル酸グリシジルなど酸基と結合しうる基及び/または2重結合を含有する化合物と(メタ)アクリル酸が低分子量の付加物を形成し、顔料分散性を大きく低下させる他、耐熱黄変性も低下する恐れがある。

30

【0037】

重合終了後の未反応単量体を低減させる方法としては、全ての単量体の供給が終了した後、重合開始剤を連続的または間欠的に添加する方法や、全ての単量体の供給が終了した後、重合温度を10℃以上上昇させて重合を完結させる方法が挙げられる。その中でも単量体の供給が終了した後に重合開始剤を添加する方法では、得られるポリマーが着色したり、重合開始剤が残存する恐れがあり、メタクリル酸グリシジルなどの付加反応工程、顔料分散組成物や電離放射線硬化性樹脂組成物の保存中に増粘・ゲル化しやすくなる恐れがある。そのため全ての単量体の供給が終了した後、重合温度を上昇させる方法が好ましい。

40

【0038】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を製造する際、ラジカル重合開始剤、重合条件等としては特に限定されず、重合方法や、共重合する単量体の種類、使用比率等に応じて適宜設定すればよい。例えば、溶液重合により重合を行う場合に使用する溶剤としては、溶液重合に支障がなく、原料である単量体成分と、生成するマレイミド系アルカリ可溶性共重合体の両方を溶解し得る液体であれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、グリコール等の炭素原子数1~3個の脂肪族アルコール；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；酢酸

50

セロソルブ、酢酸カルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；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エチルメチルエーテル等のエーテル類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル；シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性を有する有機溶剤等を用いることができる。また、非水系の分散重合により重合を行う場合に使用する溶剤としては、原料である単量体成分が溶解可能であり、且つ、生成するマレイミド系アルカリ可溶性共重合体が不溶である液体であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等の液状の炭化水素や、その他の非極性の有機溶剤等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。溶液重合や非水系の分散重合に用いられる溶剤の量としては、例えば、全単量体成分100質量%に対して20～400質量%とすることが好ましい。20質量%未満であると、重合終了時に増粘のため攪拌を充分に行うことができなくなるおそれがあり、400質量%を超えると、生成するマレイミド系アルカリ可溶性共重合体の分子量が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは、50～200質量%である。

10

【0039】

上記ラジカル重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤、例えば、過酸化物、アゾ開始剤等の1種又は2種以上を用いることができる。重合開始剤の使用量としては、例えば、全単量体成分100質量%に対して、0.001～5.0質量%の割合で用いることが好ましく、更に好ましくは0.5～3.0%である。

20

【0040】

また、分子量調節剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマーや、メルカプタン系の連鎖移動剤等の1種又は2種以上を用いることができる。中でも、炭素数8以上の長鎖アルキルメルカプタンが、臭気や着色の少なさの点で好ましい。

【0041】

上記共重合における重合温度としては、使用するラジカル重合開始剤等により適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、50～200℃とすることが好ましい。50℃未満であると、分解温度の低い開始剤を用いる必要があり、開始剤を冷却保存する設備等が必要となる等、工業製造に不利となるおそれがある。200℃を超えると、開始剤の分解温度に達する前に単量体成分が熱重合し始めるおそれがある。好ましくは、85～150℃である。

30

【0042】

上記製造方法によりマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を製造する場合、固形分を分離せず、溶液状態で使用することが好ましい。

【0043】

2重結合当量が300～10万のアルカリ可溶性マレイミド系共重合体を合成する方法としては、前駆体である酸基とN置換マレイミド単量体単位を有する共重合体に、酸基と結合しうる基及び／または2重結合を有する化合物を反応させることが好ましい。上記の場合では、酸基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸を用いることが好ましい。

40

【0044】

また、酸基と結合し得る基と共重合性の二重結合とを有する化合物としては、例えば、イソプロペニルオキサゾリン、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ(メタ)アクリレート、オキセタン(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等のオキシラン環と共重合性の二重結合とを有する化合物；アリルアルコール、2-ブラン-1-2-オールフリーフリルアルコール、オレイルアルコール、シンナミルアルコール等の不飽和アルコール；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；N-メチロールアクリアミド；2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオ

50

キシエチルイソシアネート等を用いることができ、中でも、オキシラン環と共重合性の二重結合とを有する化合物を用いることが好ましい。これにより、酸基を有する共重合体に共重合性を有する二重結合を確実に且つ効率的に導入することができる。より好ましくは、イソプロペニルオキサゾリン、グリシジル（メタ）アクリレートを用いることである。特に工業的入手のし易さ、酸基との反応性の高さ、得られる共重合体の親水・疎水性のバランスの良さから、グリシジル（メタ）アクリレートが最も好ましい。また、このような化合物の使用量は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の二重結合当量が上記の範囲となるように適宜設定することになる。

【0045】

上記カルボキシル基にグリシジル（メタ）アクリレートを付加する好ましい方法としては、触媒及び重合禁止剤の存在下、90℃から120℃の温度範囲で、2時間から24時間反応する方法が挙げられる。触媒としては、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン等の3級アミン類、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、塩化リチウム、オクチル酸亜鉛等の金属塩等が好ましく用いられ、中でも3級アミン類が反応性の点で最も好ましい。また、温度範囲が90℃未満の場合、付加反応速度が非常に遅く経済的に不利であり、120℃を超えると、熱重合による架橋が起こり、分子量が高くなりすぎたり、ゲル化する恐れがあるため好ましくない。

10

【0046】

また、酸基と結合しうる基及び／または2重結合を有する化合物を反応させた後、反応系中に存在する分子量100～1000の低分子量成分を10%以下とする為には、前述したように、前駆体である酸基とN置換マレイミド単量体単位を有する共重合体の重合方法を操作して、残存する単量体を低減しておく事が好ましい。特に（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸グリシジルの付加物は顔料分散性を大きく低下させる恐れがあるため、（メタ）アクリル酸の存在量は1%以下が好ましく、0.5%以下が更に好ましく、0.3%以下が最も好ましい。またその際は、残存単量体を含む低分子量成分の除去操作を経ることなく付加反応を行うことが好ましい。前駆体である共重合体を貧溶媒中に投入して沈殿させ、残存単量体を含む低分子量成分を除去した後、ろ過回収し、再度溶解する方法を採用することは、多量の貧溶媒が必要になるなど工業的な製造方法としては好ましくない。

20

30

【0047】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体に含まれる分子量（Mw）100～1000の低分子量成分は、共重合体に対して10%以下であることが必要であり、好ましくは7%以下、更に好ましくは5%以下である。

前記低分子量成分の含有量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によりポリスチレンを標準物質として決定することが出来る。

前記低分子量成分が10%を超えると、顔料分散性が低下したり、耐熱黄変性が低下する恐れがある。また現像残渣が増加したり、液晶表示装置の液晶中に溶出して液晶を汚染する恐れがある。

【0048】

前記低分子量成分は、主に、オリゴマー、残存単量体、酸基と結合しうる基及び／または2重結合含有化合物と単量体の反応生成物、重合開始剤分解生成物、重合禁止剤、触媒、単量体間の反応生成物、残存連鎖移動剤などの混合物である。

40

【0049】

前記低分子量成分の含有量を10%以下にする方法としては、前述した重合条件で重合することが好ましい。

貧溶媒中でマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を沈殿させ低分子量成分を除去する方法も採用することができるが、前記低分子量成分を充分低減するには沈殿・ろ過・再溶解操作を何度も繰り返す必要があるため、貧溶媒が多量に必要ななど工業的製造方法としては好ましくない。

50

【0050】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の分子量としては、例えば、重量平均分子量が5000～5万であることが好ましい。5000未満であると、耐熱性や熱安定性が低下するおそれがあり、5万を超えると、アルカリ水溶解性が低下するおそれがある。より好ましくは、5000～35000であり、更に好ましくは、7000～32000である。

【0051】

また、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）で測定した重量平均分子量と数平均分子量の比（ M_w/M_n ）が4.0以下であることが好ましい。4.0を超えると、耐熱黄変性やアルカリ水溶解性が低下するおそれがある。より好ましくは、3.5以下であり、更に好ましくは、3.0以下である。

10

【0052】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体のアルカリ水に対する溶解性としては、例えば、1% KOH水溶液に可溶であることが好ましい。この場合、1% KOH水溶液に共重合体を20質量%添加して3時間攪拌した際に完全溶解することが好ましい。このようなマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を含む電離放射線硬化用樹脂組成物では、未硬化の部分がアルカリ水に溶解して鮮明なパターンを形成することが可能となる。また、0.5% KOH水溶液に対するアルカリ水溶液不溶分が10重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、5重量%以下であり、更に好ましくは、3重量%以下である。マレイミド系アルカリ可溶性共重合体のアルカリ水溶液可溶分は、例えば、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の厚さ50 μm のフィルムを用い、50℃における200ミリリットルの0.5% KOH水溶液に対する溶解性テストでアルカリ水不溶分の量を求めることにより評価することができる。

20

【0053】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の酸価としては、20～200 mg KOH/gであることが好ましい。20 mg KOH/g未満であると、アルカリ水溶解性が低下するおそれがあり、200 mg KOH/gを超えると、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体のアルカリ可溶性が強くなりすぎ、顔料分散性が低下する恐れがあるほか、硬化後の耐アルカリ性が低下する恐れがある。より好ましくは、40～150 mg KOH/gであり、最も好ましくは、50～100 mg KOH/gである。

30

【0054】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物100質量%に対して、5～80質量%とすることが好ましい。5質量%未満であると、粘度が低くなり過ぎ、塗布乾燥後の塗膜安定性が充分とはならないおそれがあり、80質量%を超えると、粘度が高くなりすぎるため流動性が低下し、塗布性が悪くなる等の不都合を生じるおそれがある。より好ましくは、10～50質量%である。

【0055】

上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体はまた、優れた顔料分散性を発揮することができるものであり、該マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を顔料と共に溶剤中に配合し、必要に応じて分散剤を補充することにより顔料分散性に優れる顔料分散組成物を調製することができる。このような顔料分散組成物は、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を調製する材料として好適なものである。

40

【0056】

上記顔料としては、種々の有機又は無機着色剤を、1種又は2種以上用いることができる。有機着色剤としては、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。有機顔料としては、カラーインデックス（C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行）においてピグメント（Pigment）に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス（C. I.）番号が付されているものが好適である。

【0057】

50

C. I. ピグメントイエロー 1、C. I. ピグメントイエロー 3、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントイエロー 180、C. I. ピグメントイエロー 185 等のイエロー系ピグメント；C. I. ピグメントレッド 1、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 254、C. I. ピグメントレッド 177 等のレッド系ピグメント；C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15：3、C. I. ピグメントブルー 15：4、C. I. ピグメントブルー 15：6 等のブルー系ピグメント；C. I. ピグメントバイオレット 23：19 等のバイオレット系ピグメント；及び、ピグメントグリーン 7、ピグメントグリーン 36 等のグリーン系ピグメント。

10

【0058】

上記無機着色剤としては、無機顔料、体質顔料が好適であり、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄（I I I））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等が挙げられる。これらの顔料の中でも、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体との親和性に優れることから、青色又は緑色の顔料として用いられているフタロシアニン系顔料が好適であり、中でも、銅フタロシアニン等のフタロシアニン系青色顔料が好適である。マレイミド系アルカリ可溶性共重合体とこれらの顔料とを組み合わせることにより、優れた透明性、色特性、微細パターン形成能、硬化後の皮膜物性を得ることができる組成物を得ることができることになる。また、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体が透明性や耐黄変性等の色特性に優れることから、黄変による色調の悪影響が著しい青色顔料と組み合わせることが非常に効果的であるため、好ましい。

20

【0059】

上記顔料分散組成物において、顔料、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体、及び溶剤は、それぞれ 1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、青色顔料の中でも、フタロシアニン系青色顔料が特に好ましい。

【0060】

上記顔料分散組成物におけるマレイミド系アルカリ可溶性共重合体の使用量としては、顔料の総量、すなわち顔料組成物中の顔料の総量 100 質量部に対して、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を 70～110 質量部とすることが好ましい。これにより、優れた顔料分散性が得られることになる。より好ましくは、80～100 質量部である。

30

【0061】

上記顔料分散組成物は、分散剤を併用することも出来るが、顔料の総量に対する分散剤の配合比（分散剤／顔料）が、質量比で 0.5 以下であることが好ましい。これにより、顔料分散組成物がカラーフィルター等を形成する材料としてより好適なものとなる。更に好ましくは 0.3 以下である。分散剤は少量であるほど好ましいが、分散剤による分散作用を有効ならしめるために一般的に顔料と分散剤の比を 0.05 以上とすることが好ましい。

【0062】

上記分散剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できるが、これらの中でも高分子界面活性剤（高分子分散剤）を用いることが好ましい。高分子界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3 級アミン変性ポリウレタン類が好適である。

40

【0063】

上記顔料分散組成物を調製するための溶剤（分散溶剤）としては、有機溶剤が好適である

50

。有機溶剤としては、後述する電離放射線硬化用樹脂組成物を調製するために希釈溶剤として用いられる有機溶剤を用いることができる。溶剤の使用量としては、顔料100質量部に対して100～1000質量部とすることが好ましい。より好ましくは、200～900質量部である。

【0064】

上記顔料分散組成物は、従来公知の顔料分散組成物の調製手順において、分散剤の一部を上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体に置き換えることにより調製することができる。すなわち、顔料、上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体、分散剤並びに必要な応じてその他の成分を、任意の順序で溶剤に混合し、ニーダー、ロールミル、アトライタ、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機を用いて分散させることによって顔料分散組成物を調製することができる。具体的には、有機顔料とバインダーの混合物を溶剤に添加して分散させる方法、溶剤に顔料とバインダーを夫々添加して分散させる方法；顔料のみを溶剤に分散させた液と、バインダーのみ溶剤に分散させた液とを混合する方法、又は、顔料のみ溶剤に分散させた液にバインダーを添加する方法が好適である。

10

【0065】

上記顔料分散組成物は、顔料分散性に優れた電離放射線硬化用樹脂組成物等の塗工液を調製するための予備調製物として好適なものである。顔料や顔料分散剤を、バインダー成分と共に希釈溶剤中に直接添加して混合すると、十分な分散性が得られない場合がある。これに対して、上記顔料分散組成物にバインダーの追加分や他の成分を混合するか、又は、上記顔料分散組成物、バインダーの追加分及び他の成分を固形分濃度を調節するための溶剤（希釈溶剤）に添加することによって、顔料分散性に優れた塗工液を容易に調製することができることになる。

20

【0066】

本発明において、上記ラジカル重合性化合物としては、電離放射線の作用により架橋結合を生じて電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させることができる化合物であれば特に限定されず、例えば、一分子中にエチレン性不飽和二重結合を3個以上有する光重合性化合物（3官能以上の光共重合性化合物）を用いることが好ましく、その他にも、2官能の光共重合性化合物等を用いることができる。3官能以上の光共重合性化合物としては、例えば、3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類、又は、それらのジカルボン酸変性物等を用いることができ、具体的には、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、コハク酸変性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ヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。なお、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートのいずれでもよいことを意味する。

30

【0067】

上記ラジカル重合性化合物の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物100質量%に対して、5～70質量%とすることが好ましい。5質量%未満であると、現像時における未露光部の抜けが悪くなるおそれがあり、70質量%を超えると、粘度が低くなり過ぎ、塗布乾燥後の塗膜安定性が充分ではなくなるため露光や現像の適性を損なう等の不都合を生じるおそれがある。より好ましくは、10～40質量%である。

40

【0068】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物には、上記ラジカル重合性化合物と共に、反応希釈剤として単官能性の光共重合性単量体等を必要に応じて1種又は2種以上配合することができる。このような化合物としては、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0069】

本発明において、上記光重合開始剤としては、波長が365nm以下の電離放射線により

50

ラジカル、カチオン、アニオン等の活性種を生じて、上述したラジカル重合性化合物の重合反応を開始することができる化合物であれば特に限定されるものではないが、電離放射線硬化用樹脂組成物に含まれる溶剤への溶解性が高いものであることが好ましい。このような光開始剤としては、紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物等を用いることができ、例えば、ベンゾイン、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステル等の誘導体；キサントン及びチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類等の含ハロゲン化合物；トリアジン類；イミダゾリン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物等が挙げられる。これらの中でも、トリアジン類やイミダゾリン類等を用いることが好ましい。

10

【0070】

上記光重合開始剤の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物100質量%に対して、0.05～20質量%とすることが好ましい。0.05質量%未満であると、電離放射線硬化用樹脂組成物から形成される塗膜の硬化性が充分ではなくなるおそれがあり、20質量%を超えると、現像時における未露光部の抜けが悪くなったり、ポストバーク後に塗膜が黄変する等の不都合を生じるおそれがある。より好ましくは、2～15質量%である。

【0071】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、必要に応じて上述した必須成分以外の成分を1種又は2種以上含んでもよく、例えば、増感剤；顔料；加熱により酸と反応して硬化する熱硬化性樹脂等を含むことが好ましい。

20

上記増感剤を含む場合には、電離放射線硬化用樹脂組成物の感度を向上させることができる。このような増感剤としては、スチリル系化合物又はクマリン系化合物を用いることが好ましく、具体的には、スチリル系化合物として、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン等が挙げられ、クマリン系化合物として、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4,6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン等の1種又は2種以上が挙げられる。上記増感剤の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物100質量%に対して、0.01～50質量%とすることが好ましい。

30

【0072】

上記顔料を含む場合には、電離放射線硬化用樹脂組成物を用いてカラーフィルターの着色層を形成することが可能となる。このような着色塗膜を形成することができる電離放射線硬化用樹脂組成物を、電離放射線硬化用着色樹脂組成物ともいう。上記マレイミド系アルカリ可溶性共重合体は、優れた顔料分散性を発揮することができるものであることから、このような電離放射線硬化用着色樹脂組成物において分散剤の使用量を低減して電離放射線硬化用着色樹脂組成物の膜物性を向上することができ、硬さや弾性等の硬化後物性にも優れる着色塗膜を形成することができることになる。このような、更に、顔料を含む電離放射線硬化用樹脂組成物（電離放射線硬化用着色樹脂組成物）は、本発明の好ましい形態の1つである。また、上記顔料を含む電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させてなる着色層を設けたカラーフィルターもまた、本発明の1つである。

40

【0073】

上記顔料としては、有機顔料や無機顔料等の1種又は2種以上が挙げられるが、画素部のR、G、B等の求める色に合わせて、上述した有機着色剤及び無機着色剤の中からカラーフィルターの加熱プロセスに耐え得る耐熱性があり、且つ、良好に分散し得る微粒子のものを選んで使用することができる。顔料の中でも、上述したようにマレイミド系アルカリ可溶性共重合体との親和性に優れることから、フタロシアニン系顔料が好ましい。また、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体を青色顔料と組み合わせることが、非常に効果的であるため好ましい。

50

【0074】

上記色材の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物中の全固形分100質量%に対して、40～75質量%となるようにすることが好ましい。40質量%未満であると、各着色層の着色力が充分ではなくなるため鮮明な画像の表示が困難となるおそれがあり、75質量%を超えると、各着色層における光透過率が充分ではなくなる等の不都合を生じるおそれがある。より好ましくは、45～70質量%である。

【0075】

上記顔料を含む場合、顔料を均一且つ安定して分散させるために、分散剤を1種又は2種以上配合してもよい。このような分散剤やその配合量としては、上述した顔料分散組成物におけるのと同様である。

【0076】

上記加熱により酸と反応して硬化する熱硬化性樹脂を含む場合には、電離放射線硬化用樹脂組成物を基材表面に塗工し、所望のパターン状に露光、現像することにより硬化パターンを形成した後、該硬化パターンを所定の温度に加熱すると、熱硬化性樹脂が硬化パターン中に残留しているカルボキシル基と反応してカルボキシル基を消費するため耐アルカリ性が向上すると共に、熱硬化性樹脂の架橋反応により硬化パターンの物性が向上する。その結果、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物により形成した被膜又はパターンの耐熱性、密着性、耐温純水性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）が向上することになる。

【0077】

上記酸反応性の熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、特に一分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましく、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0078】

上記熱硬化性樹脂の配合量としては、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物100質量%に対して、1～20質量%となるようにすることが好ましい。1質量%未満であると、電離放射線硬化用樹脂組成物が硬化して形成される塗膜に十分な耐アルカリ性を付与することができないおそれがあり、20質量%を超えると、電離放射線硬化用樹脂組成物の保存安定性、現像性が低下する等の不都合を生じるおそれがある。より好ましくは、3～15

【0079】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物には、必要に応じて上記したもの以外にも各種の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられ、このような添加剤を配合することにより基材や隣接する他の塗布層との密着性を向上することができる。

【0080】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物の製造方法としては特に限定されず、例えば、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤、並びに、必要に応じて、上述した必須成分以外のものを混合し、又は、溶剤に添加し、攪拌して均一に溶解、分散する方法等により製造することができる。このような製造方法において、混合順序等は特に限定されるものではない。また、攪拌に用いる装置としては、ディゾルバ、ホモキサーが好適である。

【0081】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物の使用形態としては特に限定されるものではないが、塗料化及び塗布適性を考慮して、通常、溶剤により希釈して用いることになる。このような溶剤としては、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体と、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤等を溶解し、高沸点であり、スピンコーティング性がよいものを用いることが好ましい。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコー

10

20

30

40

50

ル等のセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール等のカルピトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルピトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等の非プロトン性アミド溶剤；γ－ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の不飽和炭化水素系溶剤；N－ヘプタン、N－ヘキサン、N－オクタン等の飽和炭化水素系溶剤等の有機溶剤等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、酢酸－3－メトキシブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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エチルメチルエーテル等を用いることが好ましい。

上記溶剤の使用量としては、配合成分の溶解状態や塗布性等により適宜調節すればよいが、例えば、固形分濃度が5～50質量%となるようにすることが好ましい。

【0082】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて、硬化被膜（所定のパターンに形成されたものを含む）を形成する方法の一例について、以下に説明する。まず、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を基板等の被塗布体の表面に塗布し、形成した塗工膜に紫外線や電子線等の電離放射線を照射して露光、硬化させる。塗工膜に電離放射線を照射すると、塗工膜中において先ず電離放射線的作用により光重合開始剤から活性種が生じ、この活性種的作用によってラジカル重合性化合物の架橋反応が開始し、塗工膜が硬化する。

【0083】

このとき、塗工膜を画素や柱状スペーサーのような所定のパターンに形成したい場合には、フォトリソグラフィを介して露光を行う等して、所定のパターン状に露光し、現像する。塗工膜は、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体がカルボキシル基を有しているため、ラジカル重合性化合物の架橋結合が形成されていない未露光部分をアルカリ現像により除去することができ、所定パターンの硬化被膜を形成することができる。

【0084】

上記塗工膜を露光硬化し、必要に応じて現像した後、該塗工膜を更に加熱硬化すると硬化被膜が得られる。露光硬化させた塗工膜に、ラジカル重合性化合物に由来するエチレン性二重結合が残留している場合には、加熱工程によって架橋反応を更に進行させることができる。また、塗工膜中に多官能のエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が含まれる場合には、塗膜中に残留しているマレイミド系アルカリ可溶性共重合体が有するカルボキシル基と反応して、カルボキシル基を消費すると共に、架橋結合を生じる。その結果、硬化被膜の耐熱性、密着性、耐温純水性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）が向上することになる。

【0085】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて形成される硬化被膜は、被塗布体表面に対する密着性、被膜強度、耐熱性、耐温純水性、耐薬品性等の諸物性に優れ、且つ、アルカリ現像によって正確にパターン形成することができるものである。更に、透明性及び色調に関する耐熱安定性に優れており、特に、カラーフィルター製造工程において配向膜を形成する際の加熱工程等の高温環境に晒されても黄変をきたすことなく、透明性の高い保護層、及び、所望の色調を有する着色層を形成することができる。すなわち本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物の好ましい実施形態の1つは、電離放射線硬化用樹脂組成物をガラス基板上にスピンコートにより塗布し、100mJ/cm²の照射量で露光後、200℃で30分間加熱して膜厚5μmの塗膜を形成する場合に、該塗膜を更に250℃で1時間過熱した後において、該塗膜が380nmの光の透過率を90%以上に保持し得る形態であり、本発明によりこのような形態を達成することができる。

【0086】

本発明における好ましい形態としては、上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、硬化後膜厚を $1.0\mu\text{m}$ としたときの超高圧水銀灯での紫外線照射後、更に 250°C で1時間加熱の一連の処理工程前後の色差(ΔE_{ab})が、 2.0 以下となるものであることである。すなわち電離放射線硬化用樹脂組成物から形成される硬化後膜厚が $1.0\mu\text{m}$ の塗膜に超高圧水銀灯で紫外線照射後、 250°C で1時間加熱した場合、紫外線照射前と加熱後の塗膜の色差(ΔE_{ab})が、 2.0 以下となるものである。このような電離放射線硬化用樹脂組成物は、透明性及び色調に関する耐熱安定性に優れることから透明保護層を形成する材料として好適である。より好ましくは、色差(ΔE_{ab})が 1.0 以下となるものである。

10

【0087】

なお、ここで色差(ΔE_{ab})とは、CIE1976(L^* , a^* , b^*)空間表色系による以下の色差公式から求められる値である(日本色彩学会編 新編色彩科学ハンドブック(昭和60年) p. 266)。

$$\Delta E_{ab} = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

【0088】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物から作製した塗膜は、透明性、色調に関する耐熱安定性と共に、十分な硬度を有するものである。例えば上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、透明基板上に形成された膜厚 $5\mu\text{m}$ の硬化膜の 180°C でのユニバーサル硬さが 200N/mm^2 以上で且つ弾性変形率が 30% 以上となるものである。具体的には、上記電離放射線硬化用樹脂組成物をガラス基板上にスピコートにより塗布し、 100mJ/cm^2 の照射量で露光後、 200°C で30分間加熱して膜厚 $5\mu\text{m}$ の塗膜を形成する場合に、該塗膜について表面温度 180°C 、ビッカース圧子を最大荷重 20mN となる条件で表面硬度を測定したときのユニバーサル硬さ(試験荷重/試験荷重下でのビッカース圧子の表面積)が 200N/mm^2 以上を達成することができる。ユニバーサル硬さについては、材料試験技術 vol. 43 No. 2(1998年4月) p. 72に記載されており、ドイツ規格 DIN 50359-1に従って評価することができる。このような電離放射線硬化用樹脂組成物は、カラーフィルターに含まれる柱状スペーサーを形成する材料として好適である。

20

【0089】

上記少なくとも、青色顔料及びフタロシアニン系顔料よりなる群から選ばれる1以上の顔料を含む電離放射線硬化用樹脂組成物(電離放射線硬化用着色樹脂組成物)は、様々な分野において青色の着色硬化膜又はフタロシアニン系顔料を含有する着色塗膜を形成することができるものである。このような電離放射線硬化用樹脂組成物は、特に、カラーフィルターを構成する青色画素又はフタロシアニン系顔料を含有する画素のパターン、好ましくはフタロシアニン系青色顔料を含有する青色画素のパターンを形成するのに非常に適しており、高性能且つ高品質のカラーフィルターを得ることができることになる。このような電離放射線硬化用樹脂組成物によりカラーフィルターの着色層(画素パターン)、特に青色画素形成することは、本発明の好ましい実施形態である。

30

【0090】

色特性に関しては、上記電離放射線硬化用樹脂組成物は、特に青色硬化膜を形成したときに、透明性の高い明るい画素を形成することができるものである。このような好ましい形態としては、上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、硬化後膜厚を $1.35\mu\text{m}$ 以下としたときに、C光源側色XYZ表色系2度視野においてx座標が $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、y座標が $0.05 \leq y \leq 0.30$ 及び刺激値Yが 20 以上の範囲の色空間を表示できる硬化膜を形成するものである。具体的には、上記電離放射線硬化用樹脂組成物をガラス基板上にスピコートにより塗布し、 80°C で3分間乾燥し、 100mJ/cm^2 の照射量で露光後、 230°C で30分間加熱して、青色硬化膜を形成する際に、形成された青色硬化膜が、膜厚を $1.35\mu\text{m}$ 以下として単一画素で測色するときに、C光源測色XYZ表色系2度視野においてx座標が $0.05 \leq x \leq 0.30$ 、y座標が $0.05 \leq y \leq 0.30$ 及

40

50

び刺激値Yが20以上の範囲の色空間を表示できる形態である。より好ましくは21.0以上の範囲の色空間を表示できる硬化膜を形成するものである。

【0091】

上記電離放射線硬化用樹脂組成物はまた、耐熱性の高いマレイミド系アルカリ可溶性共重合体を用いており、更に黄変の原因になる恐れのある低分子量成分が少ない為、黄変を起こしにくく、色調に関する耐熱性の高い青色硬化膜を形成することができるものである。好ましい形態としては、上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、硬化後膜厚を1.3 μm とし、且つ、250 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱する前後のC光源側色XYZ表色系2度視野、 $y=0.1400$ における刺激値Yを測定するときに、加熱前の測定値Y1に対する加熱後の測定値Y2の変化率 $\{(Y2/Y1) \times 100\}$ が97%以上となる硬化膜を形成するものである。具体的には、上記電離放射線硬化用樹脂組成物をガラス基板上にスピンコートにより塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ で3分間乾燥し、100 mJ/cm^2 の照射量で露光後、230 $^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱して膜厚約1.3 μm の青色硬化膜を形成した後、この青色硬化膜にカラーフィルターにITOスパッタによる電極形成及びポリイミド等の配向膜形成するための加熱工程を想定して250 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱する耐熱性試験を行い、耐熱性試験前後において、C光源測色XYZ表色系2度視野、 $y=0.1400$ における刺激値Y値を測定するときに、試験前の測定値Y1に対する試験後の測定値Y2の変化率 $(Y2/Y1)$ を97%以上に保持し得る形態である。

【0092】

上記電離放射線硬化用樹脂組成物は、製版特性や現像性等の微細パターン形成能に関しては、現像形態、現像時間、残渣、表面荒れ、密着性、解像度、断面形状、コントラスト等の諸点で優れるものである。好ましい形態としては、上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、コントラスト比が2000以上となる硬化膜を形成するものである。また、上記電離放射線硬化用樹脂組成物が、JIS B0601-1994に基づく測定方法において、表面粗度(Ra)が50 $\text{\AA}$ 以下となる硬化膜を形成するものも好ましい。より好ましくは、30 $\text{\AA}$ 以下となる硬化膜を形成する形態である。

【0093】

更に、本発明における好ましい形態としては、電離放射線硬化用樹脂組成物から形成される塗膜をラインアンドスペースのマスクを介して露光硬化させたときに欠損を生じる線幅が25 μm 以下となる硬化膜を形成するものが挙げられる。より好ましくは、20 μm 以下である。また、電離放射線硬化用樹脂組成物から形成される塗膜をラインアンドスペースのマスクを介して露光硬化させたときに解像度が24 μm 以下となる硬化膜を形成するものであることが好ましく、より好ましくは、20 μm 以下となる硬化膜を形成するものである。

【0094】

ネガ型レジストの現像工程においては、レジスト層の硬化していない未露光部分がアルカリ現像液によって溶解し基板上から離脱していくが、その現像形態としては、離脱していく部分が主に大きな塊となって剥がれる剥離型と、染料が水に溶けていくように徐々に溶解、拡散する溶解型とがある。前者の剥離型は、固形分の塊が異物となって系内に残留し、他の色の画素を汚染し易いので好まれない現像形態である。これに対して、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は後者の溶解型であり、好ましい現像形態をとる。また、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、アクリル樹脂系バインダーを用いる場合と比べて現像時間が短いので、その分だけスループットが短くなり、現像液の使用量や現像ラインの短縮を図ることが可能である。

【0095】

また、ネガ型レジストの現像工程においては、レジスト層の硬化していない未露光部分がアルカリ現像液によって溶解し基板上から離脱していくが、レジストが十分に脱離せずに残留する場合がある。このような現像残渣が残っている場所に他の色のレジストを塗布、現像して画素を形成すると、色特性の変動や平滑性の低下等悪影響を与えることになる。これに対して本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、現像時の溶解部分に残渣

を残さないで、青色以外の画素の品質も向上させることができる。一般に、残渣を少なくすると、レジストの溶解性が強くなりすぎて、表面荒れや密着性の低下や解像度の低下等の問題を招いてパターンの正確性が損なわれるが、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて作製した硬化膜は、現像により除去すべき部分には残渣を残さずに、正確に所定のパターンに形成される。

【0096】

上記電離放射線硬化用樹脂組成物は、硬化膜の断面形状がテーパ形状に形成できるものである。着色レジストを基板上に塗布し、塗膜を現像すると、得られる着色層の断面形状は、下底（基板との接触面）の長さが上底（基板との接触面に向かい合う面）の長さよりも大きいテーパ形状（台形状）になる場合（すなわち（上面／下面）＜1）と、断面形状が矩形状になる場合（すなわち（上面／下面）＝1）と、断面形状の下底の長さが上底の長さよりも小さい逆テーパ形状（逆台形状）になる場合（すなわち（上面／下面）＞1）とがある。着色層の断面が逆テーパ形状になると、当該着色層の上にITO電極層を蒸着するときに、ITOが着色層の側面に十分に回りこめず、ITO層が成膜できない部分が下底付近に残され、導通が取れなかったり、部分的に大きな抵抗値が生じたりして、電極層に問題が生じることになる。このような問題は、着色レジストを用いてカラーフィルターの画素パターンを形成する場合に生じる。また、逆テーパ形状の着色層は、諸プロセスを経るうちに角が取れて脱落しカラーフィルターの他の部分に付着するので、突起欠陥の原因となる。従って、レジストを基板上に塗布、現像、ポストバークして形成される着色層のパターンは、断面形状がテーパ形状（台形状）となっていることが望ましい。かかる要望に対して、本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物を用いればテーパ形状（略台形状、（上面／下面）＜1）の青色層パターンが形成されるので、欠損のないITO電極で被覆し、又は、突起欠陥を防止することができることになる。すなわち本発明における好ましい実施形態の1つは、上記電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて作製した硬化膜の断面の立ち上がり角度が、被塗布面に対して90°以下となる形態であるか、又は、硬化膜の断面形状を、下底の長さに対する上底の長さの比が1未満となるようにする形態である。より好ましくは、断面の立ち上がり角度が被塗布面に対して50°以下となる硬化膜を形成する形態である。

【0097】

上記好ましい形態の電離放射線硬化用樹脂組成物（電離放射線硬化用着色樹脂組成物）は、カラーフィルターを構成する着色層を形成する材料として好適なものである。上記電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させてなる着色層を設けたカラーフィルターは、本発明の好ましい実施形態の1つである。

【0098】

本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、アルカリ現像性等の電離放射線硬化性樹脂に要求される諸物性に加えて、透明性及び色調に関する耐熱安定性にも優れたものである。このような電離放射線硬化用樹脂組成物により、着色層、保護層及びスペーサーのうち少なくとも1つを形成したカラーフィルターやそれを用いた液晶表示装置は、画素の透明性やパターン形状の精度等が優れることに起因して高性能且つ高品質のものとなる。

【0099】

本発明はまた、透明基板と上記透明基板上に形成された着色層とを必須として備え、又は、更に上記着色層を被覆する保護層及び／若しくは対向させる電極基板との間隔を維持するために上記透明基板上の非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーを備えたカラーフィルターであって、上記着色層、上記保護層及び上記スペーサーのうち少なくとも1つは、上記電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させて形成したものであるカラーフィルターでもある。

【0100】

上記カラーフィルターの形態としては、透明基板上に（1）着色層を備えた形態、（2）着色層及び保護層を備えた形態、（3）着色層及びスペーサーを備えた形態、（4）着色層、保護層及びスペーサーを備えた形態が挙げられるが、例えば、着色層の一部が、透明

10

20

30

40

50

基板上に所定のパターンで形成されたブラックマトリックス層上に所定のパターンで形成されていることが好ましい。また、保護層上には、必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成されていてもよい。ブラックマトリックスを形成する方法としては特に限定されず、例えば、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法等により形成することができる。また、クロムスパッタ法等により形成してもよい。

【0101】

上記着色層は、通常、赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型、「く」の字型に配置されるアイランド型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックスが各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられることになる。このような着色層を形成する方法としては特に限定されるものではないが、電離放射線硬化用樹脂組成物を用いて顔料分散法により形成することが好ましい。

10

【0102】

上記顔料分散法により着色層を形成する場合には、例えば、電離放射線硬化用樹脂組成物に上記着色顔料を分散させて塗工材料を調製し、透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して紫外線等の電離放射線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより着色層を形成することができる。着色層の厚さとしては、通常では1.5 μm 程度とすることが好ましい。

【0103】

上記保護層の調製方法としては、例えば、電離放射線硬化性樹脂の塗工液を、スピニングコート、ダイコート、印刷等の方法により塗布して形成することができる。スピニングコートを使用するときには、回転数は500～1500回転/分で設定することが好ましい。電離放射線硬化用樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して電離放射線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化されて保護層となる。保護層の厚さとしては、通常では2 μm 程度とすることが好ましい。

20

【0104】

上記保護層上に透明電極を形成する場合、透明電極は、通常では酸化インジウムスズ（ITO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO）等や、これらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により成され、必要に応じてフォトリソグラフィを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとすることになる。透明電極の厚さとしては、例えば、20～500 nm程度とすることが好ましい。より好ましくは、100～300 nm程度である。

30

【0105】

上記スペーサーとしては、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサーであることが好ましい。このようなスペーサーを設ける位置としては、例えば、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上、着色層上又は保護層上とすることが好ましい。透明電極上等に柱状スペーサーを形成する方法としては、例えば、本発明の電離放射線硬化性樹脂の塗工液を、スピニングコート、ダイコート、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する電離放射線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成することができる。スピニングコートの回転数も保護層を形成する場合と同様に、500～1500回転/分で設定すればよい。柱状スペーサーの厚さ（高さ）としては、例えば、5 μm 程度とすることが好ましい。

40

【0106】

本発明のカラーフィルターは、上記着色層、上記保護層及び上記柱状スペーサーのうち少なくとも1つが上記電離放射線硬化用樹脂組成物を硬化させて形成したものであるため、画素の透明性やパターン形状等の精度等が優れることに起因して高性能且つ高品質の液晶表示装置を形成することができるものである。

【0107】

本発明は更に、上記カラーフィルターと、電極基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入してなる液晶表示装置でもある。本発明の液晶表示装置は、例えば、上記カラーフ

50

ィルターの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶化合物を満たして密封することにより製造することができる。本発明の液晶表示装置に用いられる液晶化合物等としては特に限定されるものではない。また、電極基板としては特に限定されず、通常の方法で製造されたものを用いることができる。このような液晶表示装置は、上記電離放射線硬化用樹脂組成物による作用効果が十分に発揮されることになり、基本性能に優れるうえに、表示画像の品位に優れることから、パーソナルコンピューター等のフラットディスプレイ等の表示装置として好適に適用できるものである。

【0108】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「質量部」を意味し、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

【0109】

実施例及び比較例における分析方法を以下に示す。

(1) 未反応単量体、ポリマー組成

重合終了時の未反応モノマーをガスクロマトグラフィーで定量することにより決定した。

【0110】

(2) 380nm透過率

共重合体溶液を、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)を用いてポリマー濃度20%まで希釈し、ガラス基板にスピンコータを用いて塗膜を形成し、室温で30分、90℃で30分、200℃で30分加熱乾燥し、2μm厚の塗膜を形成した。その後、250℃で1時間加熱し、380～780nmの範囲での光線透過率を測定した。

【0111】

(3) 粘度

300mlトルビーカーに樹脂溶液を入れ、25±0.2℃の恒温水槽中にて保持し、25±0.5℃に調温し、B型デジタル粘度計(東機産業社製、DVM-B型)でローターNo. 3、6rpmにて粘度を測定した。

【0112】

(4) 二重結合当量

使用した単量体量とガスクロマトグラフィーで求めた単量体の残存量から、消費された単量体の重量を算出し、消費されたGMAのモル数で除して求めた。

2重結合当量 = (得られた重合体の重量) / (導入された2重結合のモル数)

= (消費された単量体の重量) / (消費されたGMAのモル数)

【0113】

(5) 重量平均分子量(Mw)、Mw/Mn、低分子量成分量

ポリスチレンを標準物質とし、THFを溶離液としてショウデックスGPCシステム-21H(ショウデックス社製、商品名「Shodex GPC System-21H」)によりMw、Mw/Mnを測定した。

また、ポリスチレンを標準物質とする分子量校正曲線から分子量が100～1000の領域を求め、共重合体全体の面積に対する分子量100～1000の領域の面積の割合として、低分子量成分の含有量を求めた。

【0114】

(6) 酸価

樹脂溶液3gを精秤し、アセトン70g/水30g混合溶媒に溶解し、チモールブルーを指示薬として0.1N KOH水溶液で滴定し、固形分の濃度から固形分1g当たりの酸価を求めた。

【0115】

(7) 固形分

アルミ皿に樹脂溶液1.0gを精秤し、160℃で5時間真空乾燥を行い揮発分を除去し

た後の質量から求めた。

【0116】

(8) 水分量

新カールフィッシャー滴定用溶媒ハヤシーソルベントCE (HAYASHI-Solvent CE) 脱水溶媒を用い、試料1gを滴定溶媒30gに溶解し、カールフィッシャー測定装置(京都電子工業社製、商品名「MKS-3P」)にて水分量を測定した。

【0117】

合成例1

(共重合体1溶液の合成)

3Lの重合槽に、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)40.0部を仕込み、窒素雰囲気下に90℃に昇温した後、滴下系1としてシクロヘキシルマレイミド(CHMI)6.16部、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)6.16部、メチルメタクリレート(MMA)12.12部、メタクリル酸(MAA)12.55部、滴下系2として、パーブチルO(PBO)(商品名、日本油脂社製)0.62部、滴下系3としてn-ドデシルメルカプタン(n-DM)1.23部を、それぞれ3時間かけて連続的に供給した。その後、30分90℃を保持した後、温度を110℃に昇温し、3時間重合を継続した。ガスクロマトグラフィー(GC)測定による未反応モノマーは、CHMIが0.1%、MMAが0.1%、MAAが0.1%であった。分子量100~1000の低分子量成分の含有量は、全マレイミド系共重合体中の2.5質量%であった。

10

20

【0118】

次いで、この反応液にメタクリル酸グリシジル(GMA)12.73部、触媒としてトリエチルアミン0.13部、重合禁止剤として2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(商品名「アンテージW400」、川口化学工業社製)0.07部を追加し、5%酸素濃度に調整した空気、窒素混合ガスを200ml/分の流量でバブリングしながら8時間反応を継続した。反応液をGCで測定したところ未反応のGMAは検出されなかった。DMDG7.5部を加えて希釈した後、冷却し、シクロヘキシルマレイミド樹脂溶液1を得た。GPCで測定した分子量100~1000の低分子量成分は、全マレイミド系共重合体中の4.5質量%であった。重量平均分子量(Mw)は17000、重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は2.5であった。乾燥法で求めた固形分濃度は44.7%、滴定法で測定したマレイミド系共重合体の酸価は75mg KOH/gであった。

30

【0119】

重合液を、DMDGで、ポリマー濃度が20%となるように希釈し、スピンコータを用いて無アルカリガラス板上に、2μm厚の塗膜を形成し、ホットプレートを用いて250℃で一時間加熱し、光線透過率を測定したところ、380~780nmの領域で、光線透過率は99%以上であった。また、得られた重合液をテトラヒドロフランで希釈し、大量のヘキサン中に注いで共重合体を析出させ、ろ別乾燥する操作を2回繰り返し、共重合体1を分離した。この共重合体は、1%KOH水溶液、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)、酢酸3-メトキシブチルに完全に溶解した。

40

【0120】

合成例2

シクロヘキシルマレイミドに代えてベンジルマレイミドを使用した以外は合成例1と同様の操作を行い、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体溶液(共重合体溶液2)を得た。共重合体溶液2の分析値を表1に示す。

【0121】

合成例3

シクロヘキシルマレイミドに代えてフェニルマレイミドを使用した以外は合成例1と同様の操作を行い、マレイミド系アルカリ可溶性共重合体溶液(共重合体溶液3)を得た。共重合体溶液3の分析値を表1に示す。

50

【0122】

比較合成例1

(比較共重合体1溶液の合成)

3 Lの重合槽に、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) 40.0部、シクロヘキシルマレイミド (CHMI) 6.16部、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) 6.16部、メチルメタクリレート (MMA) 12.12部、メタクリル酸 (MAA) 12.55部、パーブチルO (PBO) (商品名、日本油脂社製) 0.62部、ドデシルメルカプタン (n-DM) 1.23部を仕込み、窒素雰囲気下に90℃に昇温した。その後、3時間90℃を保持した。ガスクロマトグラフィー (GC) 測定による未反応モノマーは、CHMIが1.5%、MMAが1.3%、MAAが2.1%であった。分子量100~1000の低分子量成分の含有量は、全マレイミド系共重合体中の12質量%であった。

【0123】

次いで、この反応液にメタクリル酸グリシジル (GMA) 12.73部、触媒としてトリエチルアミン0.13部、重合禁止剤として2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (商品名「アンテージW400」、川口化学工業社製) 0.07部を追加し、5%酸素濃度に調整した空気、窒素混合ガスを200ml/分の流量でバブリングしながら32時間反応を継続した。反応液をGCで測定したところ未反応のGMAは0.4%であった。DMDG 7.5部を加えて希釈した後、冷却し、シクロヘキシルマレイミド樹脂溶液1を得た。

GPCで測定した分子量100~1000の低分子量成分は、全マレイミド系共重合体中の13質量%であった。重量平均分子量 (Mw) は22000、重量平均分子量と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) は4.5であった。

乾燥法で求めた固形分濃度は44%、滴定法で測定したマレイミド系共重合体の酸価は80mg KOH/gであった。比較重合体1の分析値を表1に示す。

【0124】

【表1】

共重合体			合成例1 (共重合体溶液1)	合成例2 (共重合体溶液2)	合成例3 (共重合体溶液3)	比較合成例1 (共重合体溶液4)
分析結果	重合終了時の未反応単量体 (質量%)	CHMI	0.1	—	—	1.5
		BzMI	—	0.1	—	—
		PMI	—	—	0.1	—
		MMA	0.1	0.2	0.2	1.3
		MAA	0.1	0.1	0.1	2.1
	付加後の未反応GMA(質量%)		検出されず	検出されず	検出されず	0.4
	Mw		15000	16000	16000	22000
	Mw/Mn		2.5	2.5	2.5	4.5
	分子量200~1000の低分子量成分 (質量%)		4.5	4.4	4.7	13
	固形分(質量%)		44.7	44.6	44.7	44.0
	酸価(mgKOH/g)		75	76	74	80
	水分量(ppm)		300	500	400	600
	2重結合当量		486	486	486	486
	380nm透過率		99%以上	99%以上	97%	95%
溶解性		1%KOH	◎	◎	◎	○
		PGMEA	◎	◎	◎	○
		メアセ	◎	◎	◎	○

【0125】

表1について、以下に説明する。DMDGとは、ジエチレングリコールジメチルエーテルであり、CHMIとは、シクロヘキシルマレイミドであり、BzMIとは、ベンジルマレイミドであり、PMIとは、フェニルマレイミドであり、MMAとは、メタクリル酸メチルであり、MAAとは、メタクリル酸であり、PBOとは、パーブチルO (商品名、日本油脂社製) であり、n-DMとは、n-ドデシルメルカプタンであり、GMAとは、メタクリル酸グリシジルである。

【0126】

実施例 1

顔料分散組成物の調製

顔料及び分散剤と共に合成例 1 で得られた共重合体溶液 1 を下記分量で混合し、ペイントシェーカーを用い、0.3mm ジルコニアビーズによって 3 時間ビーズ分散し、青色顔料分散組成物 1 を得た。得られた青色顔料分散組成物 1 は、顔料、分散剤及び共重合体 1 の固形分質量比（顔料／分散剤／シクロヘキシルマレイミド樹脂）が、1／0.2／0.4 であった。

【0127】

< 顔料分散組成物 1 の組成 >

- ・ピグメントブルー 15：6（銅フタロシアニン系青色顔料、商品名「リオノールブルー E S C F B 6 3 4 0 E C」、東洋インキ社製大日精化社製）：13 部・分散剤（商品名「P B - 8 2 1 ディスパービック 2 0 0 1」、ビックケミー味の素社製）：5.65 部（固形分 46.0%）
- ・シクロヘキシルマレイミド樹脂溶液 1（C H M I / M M A / M A A / G M A - M A A 共重合体、固形分 44.7%）：11.56 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：69.79 部

【0128】

青色レジスト 1 の調製

顔料分散組成物 1 に、共重合体溶液 1 及び他の成分を下記分量で配合し、青色レジスト 1 を調製した。得られた青色レジスト 1 は、メインポリマーである共重合体 1、モノマーであるジペンタエリスリトールペンタアクリレート（商品名「サートマー S R 3 9 9 E」、日本化薬社製）及び開始剤 1 及び 2 の固形分の質量比（共重合体 1／ジペンタエリスリトールペンタアクリレート／開始剤 1 と 2 の合計）が、35／45／35 であった。

【0129】

< 青色レジスト 1 の組成 >

- ・顔料分散組成物 1：34.3 部
- ・共重合体溶液 1：8.03 部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（商品名「サートマー S R 3 9 9 E」、日本化薬社製）：6.03 部
- ・開始剤 1（商品名「イルガキュアー 1 8 4 9 0 7」、チバスペシャルティエーケミカルズ製）：3.87 部
- ・開始剤 2（商品名「ハイキュアー A B P」、川口薬品社製）：0.35 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：52.6 部

【0130】

顔料分散組成物 1 及び青色レジスト 1 について、以下の方法により評価を行い、結果を表 2 に示した。

【0131】

(1) 顔料分散性

顔料分散組成物 1 の 50% 平均顔料粒子径を、日機装社製のレーザードップラー散乱光解析粒度分析計（商品名「M i c r o t r a c 9 3 4 U P A」）を用いて測定した。

【0132】

(2) 現像形態、現像時間、分光特性、耐熱性、パターンの断面形状

アルカリ洗浄済みのガラス基板上に、青色レジスト 1 をスピンコーティングした後、室温で 3 分間、更に 80℃ のホットプレート上で 3 分間乾燥させ、膜厚 1.3 μm の塗膜を形成した。この塗膜を 100 m J / c m 2 でマスク露光し、スピン現像し、現像液に 60 秒間接液させた後に純水で洗浄し、パターン形成された基板を 230℃ のオーブン中で 30 分間バイクした。この現像過程において、現像形態が溶解型か剥離型かを観察すると共に、現像時間を測定した。

【0133】

10

20

30

40

50

次に、得られた青色パターン付き基板を、国際照明委員会の規定するC光源を用い、オリンパス光学工業社製の顕微分光測光装置（商品名「OSP SP-100」）により、JIS Z 8701に定める明るさY値を測定した。その後、この青色パターン付き基板を250℃のオーブン中で1時間加熱し、同様の方法で明るさY値を測定し、耐熱試験前のY値を基準にして試験前後のY値の変化率を算出した。また、230℃、30分間のバイク後の段階で得られた青色パターン付き基板の着色層の断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察すると共に、SEM写真を用いて着色層の立上がり角度と、下底の長さに対する上底の長さの比を算出した。

【0134】

（3）現像残渣

裏面にクロムを蒸着したガラス基板上に、青色レジスト1をスピンコーティングした後、室温で3分間、更に80℃のホットプレート上で3分間乾燥させ、膜厚1.3μmの塗膜を形成した。この塗膜をスピン現像し、現像液に60秒間接液させた後に純水で洗浄した。

洗浄後、ガラス基板を投光器により目視観察し、残渣の有無を確認した。また、基板の表面をエタノール付きウェスで拭き取り、ウェス上に拭き取られた残渣の有無を確認した。

【0135】

（4）コントラスト比

上記（2）で得られた青色レジスト1塗布基板を2枚の偏光板（日東電工社製、商品名「NPF-G 1220DU」）で挟み込み、バックライト（東芝社製、商品名「メロウ5 D FL10EX-D-H」、色温度6500K）を点灯し、偏光板の直交時と平行時の輝度を輝度計（ミノルタ社製、商品名「SL-100」）により測定した。コントラスト比は輝度の測定値を用い、以下の式により導き出せる。

コントラスト比＝平行輝度（cd/m²）／直交輝度（cd/m²）

【0136】

（5）表面粗度、密着性、解像度、碁盤目ピール試験

製版性（表面粗度（Ra）、ラインアンドスペースによる密着性と解像度、碁盤目ピール試験）に関する評価を行った。

【0137】

透明レジスト1の調整

共重合体溶液1をDMDGで希釈し、固形分20％に調整し、下記に示す材料を室温で攪拌・混合し、透明レジスト1を得た。

- ・共重合体溶液1（固形分20％）：69.0部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（サートマー社製、商品名「SR399」）：11.0部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピックコート180S70」）：15.0部
- ・2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパノン-1：2.1部
- ・2,2'-ビス（オ-クロロフェニル）-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール：1.5部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル：66.0部

【0138】

透明レジスト1について、以下の評価を行い、結果を表3に示した。

【0139】

（6）180℃での硬さ

10cm画のガラス基板上に、透明レジスト1をスピンコータ（MIKASA社製、形式1H-DX2）により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚5.4μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー（大日本スクリーン社製、形式MA 1200）によって

10

20

30

40

50

100 mJ/cm²の強度(405 nm照度換算)で紫外線を照射した。紫外線の照射後、塗布膜をクリーンオープン(忍足研究所社製、商品名「SCOV-250 Hy-S」)により200℃で30分間乾燥し、膜厚5.0 μmの硬化膜を得た。得られた硬化膜の硬度を、超微量硬度計(フィッシャーインストルメンツ社製、商品名「WIN-HCU」)を用い、加熱治具で硬化膜の表面温度が180℃になったときに、ビッカース圧子の最大荷重20 mNとなる条件で表面硬度を測定したときのユニバーサル硬さ(試験荷重/試験荷重下でのビッカース圧子の表面積)で評価した。

【0140】

(7) 弾性変形率

10 cm画のガラス基板上に、透明レジスト1をスピンコータ(MIKASA社製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚5.4 μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、2.0 kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン社製、形式MA 1200)によって100 mJ/cm²の強度(405 nm照度換算)で紫外線を照射した。紫外線の照射後、塗布膜をクリーンオープン(忍足研究所社製、商品名「SCOV-250 Hy-S」)により200℃で30分間乾燥し、膜厚5.0 μmの硬化膜を得た。得られた硬化膜の硬度を、超微量硬度計(フィッシャーインストルメンツ社製、商品名「WIN-HCU」)を用い、加熱治具で硬化膜の表面温度が180℃になったときに、ビッカース圧子の最大荷重20 mNとなる条件で表面硬度を測定したときの全仕事量に対する弾性変形の仕事量の割合から評価した。

【0141】

(8) 現像性の評価

10 cm画のガラス基板上に、透明レジスト1をスピンコータ(MIKASA社製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.2 μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、塗布膜から100 μmの距離にフォトマスクを配置して2.0 kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン社製、形式MA 1200)によって100 mJ/cm²又は50 mJ/cm²の強度(405 nm照度換算)で紫外線を照射した。得られた膜の現像性を光学顕微鏡(オリンパス光学工業社製、商品名「MHL100」)と触針式表面粗度測定装置(日本アネルバ社製、商品名「Dektak 1600」)によりレリーフパターンの形状を観察し、形状の悪いものを×、良いものを○、非常に良いものを◎とした

【0142】

紫外線照射後、塗布膜に0.05%の水酸化カリウム水溶液をスピン現像機(Applied Process Technology, INK社製、MODEL: 915)にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオープン(忍足研究所社製、商品名「SCOV-250 Hy-S」)により、200℃で30分間加熱した。そして、得られた膜の現像性を光学顕微鏡(オリンパス光学工業社製、商品名「MHL100」)と触針式表面粗度測定装置(日本アネルバ社製、商品名「Dektak 1600」)によりレリーフパターンの形状を観察し、形状の悪いものを×、良いものを○、非常に良いものを◎とした。

【0143】

(9) 塗膜表面の荒れ

アルカリ現像処理後、塗膜表面を顕微鏡で観察し、塗膜表面の平滑性を観察した。

◎: 極めて平滑、○: 平滑、△: 表面に荒れが見られる、×: 表面の荒れが激しく、塗膜白化が見られる

【0144】

(10) 耐温純水性

硬化後の塗膜を80℃の純水に30分浸漬し、基盤目ピール試験法により密着性を確認した。

○：塗膜剥がれなし、△：50%未満の塗膜に剥がれ、欠損あり、×：50%以上の塗膜に剥がれ、欠損あり

【0145】

(11) 硬化膜物性の黄変性評価

10cm画のガラス基板上に、透明レジスト1をスピンコーター(MIKASA社製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚1.2μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン社製、形式MA 1200)によって100mJ/cm²の強度(405nm照度換算)で紫外線を照射した。

【0146】

紫外線の照射後、塗布膜をクリーンオープン(忍足研究所社製、商品名「SCOV-250 Hy-SO」)により230℃で30分間乾燥し、膜厚1.0μmの硬化膜を得た。このようにして得られたガラス基板上の硬化膜の色度を、リファレンスにガラス基板を用い、測色機(オリンパス光学工業社製、商品名「OSP-SP200」)を用いて測定した。

【0147】

次いで、測定した硬化膜付きガラス基板をUVオゾン洗浄機で6.7J/cm²の強度(405nm照度換算)で紫外線の照射、洗浄を行い、更にクリーンオープン(忍足研究所社製、商品名「SCOV-250 Hy-SO」)により250℃で1時間加熱し、加熱試験硬化膜を得た。このようにして得られたガラス基板上の硬化膜の色度をガラス基板をリファレンスとし、測色機(オリンパス光学工業社製、商品名「OSP-SP200」)を用いて測定した。

【0148】

上記加熱試験前後の色度の変化から硬化膜の耐熱性を評価した。

ここで、ΔE_{ab}とは、CIE1976(L*, a*, b*)空間表色系による以下の色差公式から求められる値である(日本色彩学会編 新編色彩科学ハンドブック(昭和60年)p.266)。

$$\Delta E_{ab} = \{ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$$

【0149】

実施例2及び3

(顔料分散組成物2及び3、青色レジスト2及び3、透明レジスト2及び3の調製)共重合体溶液1の代わりに、共重合体溶液2及び3をそれぞれ用いたこと以外は実施例1と同様に組成物の調製を行い、顔料分散組成物2及び3、青色レジスト2及び3、透明レジスト2及び3を得た。この顔料分散組成物及び硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1と同じ方法により塗布膜を形成し、評価を行った。結果を表2及び表3に示す。

【0150】

比較例1

(顔料分散組成物4、青色レジスト4の調製)

合成例1で得られた共重合体溶液1の代わりに、比較合成例1で得られた比較共重合体溶液1をそれぞれ用いたこと以外は実施例1と同様に組成物の調製を行い、顔料分散組成物4、青色レジスト4、透明レジスト4を得た。この顔料分散組成物及び硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1と同じ方法により塗布膜を形成し、評価を行った。結果を表2及び表3に示す。

【0151】

【表2】

10

20

30

40

試験項目		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
顔料分散組成物		顔料分散組成物1	顔料分散組成物2	顔料分散組成物3	顔料分散組成物4
青色レジスト		青色レジスト1	青色レジスト2	青色レジスト3	青色レジスト4
(1)	50%平均顔料粒子径 初期値	0.066 μm	0.066 μm	0.066 μm	0.071 μm
	一週間保存後	0.068 μm	0.068 μm	0.068 μm	0.085 μm
(2)	現像形態	溶解型	溶解型	溶解型	剥離型
	現像時間	20秒	20秒	20秒	28秒
	Y値 ($0.05 \leq x \leq 0.30$, $0.05 \leq y \leq 0.30$)	20.8	20.8	20.5	20.0
	耐熱試験後のY値/試験前のY値	98.6%	98.6%	97.1%	96.6%
(3)	断面形状(角度)	48.6°	48.6°	48.6°	48.6°
	残渣の目視観察	残渣なし	残渣なし	残渣なし	残渣あり
(4)	残渣の払拭試験	残渣なし	残渣なし	残渣なし	残渣あり
	コントラスト比	2500	2500	2400	2000
(5)	表面粗度	◎	◎	○	×
	密着性	20 μm 以下欠損	20 μm 以下欠損	20 μm 以下欠損	25 μm 以下欠損
	解像度	20 μm 以下	20 μm 以下	20 μm 以下	40 μm 以下欠損
	基盤目ビル試験	○	○	○	△

10

【0152】

【表3】

試験項目	透明レジスト	実施例1 透明レジスト1	実施例2 透明レジスト2	実施例3 透明レジスト3	比較例1 透明レジスト4
(6)	180°Cでの硬さ(N/mm ²)	245	240	249	230
(7)	弾性変形率(%)	33	33	35	30
(8)	現像性	◎	◎	◎	○
(9)	塗膜表面の荒れ	◎	◎	◎	○
(10)	耐湿純水性	○	○	○	○
(11)	加熱前後での色差(ΔEab)	0.952	0.986	0.966	1.059

20

【0153】

表2より、実施例1～3で製造した顔料分散組成物は、顔料を分散させた時の粒子径が小さく、また室温で一週間保持後の粒子径の変化が小さいことから、顔料分散性に優れていた。比較例1では、顔料の粒子径が大きく、更に室温で一週間保持後の粒子径変化が大きく、顔料分散性に劣っていた。

【0154】

また、実施例1～3で製造した電離放射線硬化用樹脂組成物（青色レジスト及び透明レジスト）は、耐熱黄変性、残渣、精細なパターンを形成することが可能であり、しかも硬い塗膜を形成することができた。比較例1では、現像後の塗膜表面の荒れが起こった。また、耐熱黄変性、残渣、膜の硬度等の諸物性において実施例1～3と比較して劣っていた。

30

【0155】

【発明の効果】

本発明の顔料分散組成物は、顔料分散性に優れ、また保存中に顔料が凝集することがない。

また本発明の電離放射線硬化用樹脂組成物は、耐熱黄変性に優れて硬度が高く、電離放射線量による硬化性が優れ、現像後のパターン形状の精度を向上することができ、しかもパターンニングの精度及び硬化後の諸物性に優れていることから、カラーフィルター中に含まれている様々な薄膜層やパターンを形成する材料として好適に用いることができ、また、透明性を必要としない部分だけでなく、保護層や着色層のように透明性を必要とする部分も形成することができることから、カラーフィルターにおける着色層や保護層、スペーサーを形成することができるものである。このようなカラーフィルターやそれを用いた液晶表示装置は、画素の透明性やパターン形状の精度等が優れることになる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

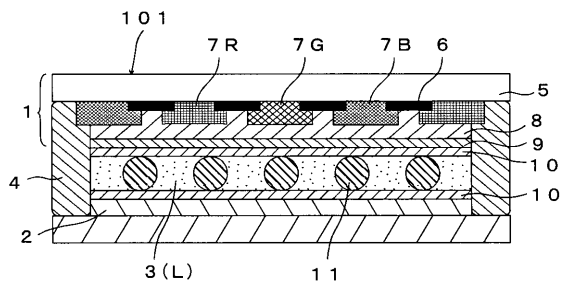
【符号の説明】

- 1 カラーフィルター
- 2 電極基板
- 3 間隙部（L；液晶化合物）
- 4 シール材

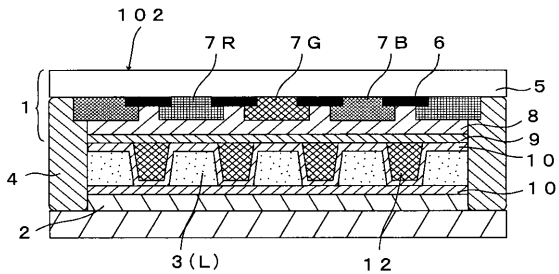
50

- 5 透明基板
- 6 ブラックマトリックス層
- 7 (7 R、7 G、7 B) 着色層
- 8 保護層
- 9 透明電極膜
- 10 配向膜
- 11 パール
- 12 柱状スペーサー
- 101、102 液晶パネル

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/1333	G 0 2 F 1/1333 5 0 5	4 J 0 3 7
G 0 2 F 1/1335	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	4 J 0 3 8
G 0 2 F 1/1339	G 0 2 F 1/1339 5 0 0	

(72)発明者 林 慎二
埼玉県北埼玉郡大利根町豊野台 1-3-17-6 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 瀬賀 俊介
埼玉県北埼玉郡大利根町豊野台 1-3-17-6 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 山口 稔
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 前田 順啓
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 上田 賢一
大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 2H089 LA09 LA16 MA04X MA05X NA07 NA14 NA15 PA07 QA04 QA06
2H090 HA04 HB07X HB13X HC05 HC12 HC15 HD05 LA15
2H091 FA02Y FC12 FC23 FC26 FD04 GA08 GA16 LA15
4J002 BH021 DA036 DE096 DE106 DE116 DE136 DE156 DE236 DG026 DG046
EQ016 EU026 FD096 GP00 GQ00 HA06
4J027 AA08 AJ01 AJ04 AJ05 BA23 BA24 BA26 BA27 CA34 CB10
CC03 CD10
4J037 AA02 AA10 AA11 AA12 AA13 AA15 AA19 AA21 AA30 CC17
EE03 FF02 FF13 FF17
4J038 DJ001 KA06 MA14 PA17 PB09 PB11

专利名称(译)	颜料分散组合物，电离辐射固化用树脂组合物，彩色滤光片和液晶显示装置		
公开(公告)号	JP2004285256A	公开(公告)日	2004-10-14
申请号	JP2003080616	申请日	2003-03-24
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司 日本触媒株式会社		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司 日本触媒株式会社		
[标]发明人	立沢雅博 林慎二 瀬賀俊介 山口稔 前田順啓 上田賢一		
发明人	立沢 雅博 林 慎二 瀬賀 俊介 山口 稔 前田 順啓 上田 賢一		
IPC分类号	G02F1/1339 C08F290/04 C08L35/00 C09D5/00 C09D17/00 C09D135/00 G02F1/1333 G02F1/1335		
FI分类号	C08L35/00 C08F290/04 C09D5/00.Z C09D17/00 C09D135/00 G02F1/1333.505 G02F1/1335.505 G02F1/1339.500 C08F8/00		
F-TERM分类号	2H089/LA09 2H089/LA16 2H089/MA04X 2H089/MA05X 2H089/NA07 2H089/NA14 2H089/NA15 2H089/PA07 2H089/QA04 2H089/QA06 2H090/HA04 2H090/HB07X 2H090/HB13X 2H090/HC05 2H090/HC12 2H090/HC15 2H090/HD05 2H090/LA15 2H091/FA02Y 2H091/FC12 2H091/FC23 2H091/FC26 2H091/FD04 2H091/GA08 2H091/GA16 2H091/LA15 4J002/BH021 4J002/DA036 4J002/DE096 4J002/DE106 4J002/DE116 4J002/DE136 4J002/DE156 4J002/DE236 4J002/DG026 4J002/DG046 4J002/EQ016 4J002/EU026 4J002/FD096 4J002/GP00 4J002/GQ00 4J002/HA06 4J027/AA08 4J027/AJ01 4J027/AJ04 4J027/AJ05 4J027/BA23 4J027/BA24 4J027/BA26 4J027/BA27 4J027/CA34 4J027/CB10 4J027/CC03 4J027/CD10 4J037/AA02 4J037/AA10 4J037/AA11 4J037/AA12 4J037/AA13 4J037/AA15 4J037/AA19 4J037/AA21 4J037/AA30 4J037/CC17 4J037/EE03 4J037/FF02 4J037/FF13 4J037/FF17 4J038/DJ001 4J038/KA06 4J038/MA14 4J038/PA17 4J038/PB09 4J038/PB11 2H189/DA07 2H189/DA32 2H189/DA48 2H189/EA11X 2H189/EA20X 2H189/FA16 2H189/FA25 2H189/LA03 2H189/LA05 2H189/LA06 2H189/LA14 2H189/LA15 2H190/HA04 2H190/HB07 2H190/HB13 2H190/HC05 2H190/HC12 2H190/HC15 2H190/HD05 2H190/LA15 2H191/FA02Y 2H191/FC13 2H191/FC33 2H191/FC36 2H191/FD04 2H191/GA11 2H191/GA22 2H191/LA19 2H291/FA02Y 2H291/FC13 2H291/FC33 2H291/FC36 2H291/FD04 2H291/GA11 2H291/GA22 2H291/LA19 4J100/AJ02Q 4J100/AL03R 4J100/AL04R 4J100/AM45P 4J100/AM47P 4J100/AM48P 4J100/AM49P 4J100/BA03H 4J100/BA15H 4J100/BA34H 4J100/BB01P 4J100/BC04P 4J100/BC43P 4J100/BC49P 4J100/CA05 4J100/CA31 4J100/DA01 4J100/DA28 4J100/DA29 4J100/HA62 4J100/HC11 4J100/HC34 4J100/HC38 4J100/HC39 4J100/HC42 4J100/HC50 4J100/HC51 4J100/JA37 4J127 4J127/AA03 4J127/AA04 4J127/BB041 4J127/BB081 4J127/BB221 4J127/BC031 4J127/BC151 4J127/BD061 4J127/BE11X 4J127/BE111 4J127/BE31Y 4J127/BE311 4J127/BE34X 4J127/BE341 4J127/BE46X 4J127/BE461 4J127/BG04X 4J127/BG041 4J127/BG05X 4J127/BG051 4J127/BG10Y 4J127/BG101 4J127/BG17X 4J127/BG17Y 4J127/BG171 4J127/BG31X 4J127/BG311 4J127/CB371 4J127/CC091 4J127/CC111 4J127/FA17 4J127/FA30		
代理人(译)	玉井 敬宪		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种含有具有优异颜料分散性的马来酰亚胺碱溶性共聚物的颜料分散组合物，用于电离辐射固化的树脂组合物具有优异的耐热黄变性，高硬度，优异的电离辐射固化性和改进的精确度。显影后的图案形式含有马来酰亚胺类碱可溶性共聚物，并提供使用可通过电离辐射固化的树脂组合物制备的滤色器和液晶显示装置。溶液：颜料分散组合物和用含有马来酰亚胺碱溶性共聚物的电离辐射固化的树脂组合物。马来酰亚胺类碱可溶性共聚物含有N-取代马来酰亚胺单体单元作为必需单元，共聚物中分子量为100~1,000的低分子成分的含量≤10％。之

共重合体			合成例1 共重合体溶液1	合成例2 共重合体溶液2	合成例3 共重合体溶液3	比較合成例1 共重合体溶液4
分析結果	重合終了時の未 反応単量体 (質量%)	CHMI	0.1	—	—	1.5
		BzMI	—	0.1	—	—
		PtMI	—	—	0.1	—
		MMA	0.1	0.2	0.2	1.3
		MAA	0.1	0.1	0.1	2.1
	付加後の未反応GMA(質量%)		検出されず	検出されず	検出されず	0.4
	Mw		15000	16000	16000	22000
	Mw/Mn		2.5	2.5	2.5	4.5
	分子量200~1000の 低分子量成分(質量%)		4.5	4.4	4.7	13
	固形分(質量%)		44.7	44.6	44.7	44.0
	酸価(mgKOH/g)		75	76	74	80
	水分量(ppm)		300	500	400	600
	2重結合当量		486	486	486	486
	380nm透過率		99%以上	99%以上	97%	95%
	溶解性	1%KOH	◎	◎	◎	○
		PGMEA	◎	◎	◎	○
		メアセ	◎	◎	◎	○