

(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2012-113104

(P2012-113104A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	4J011
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 501	
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 A	
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 73 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-261525 (P2010-261525)
(22) 出願日 平成22年11月24日 (2010.11.24)

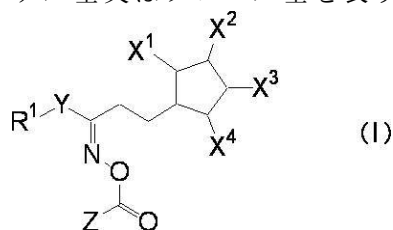
(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳
(74) 代理人 100084995
弁理士 加藤 和詳
(74) 代理人 100099025
弁理士 福田 浩志
(72) 発明者 中村 秀之
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 長田 崇一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ及びそれを備えた表示装置

(57) 【要約】

【課題】 硬化感度が高く、現像性が良好で、優れた耐熱性と所望の色相とを有する着色硬化膜を形成しうる着色感光性樹脂組成物、これを用いたパターン形成方法及びカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、該カラーフィルタを備えた表示素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、(A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、(C) 重合性化合物、(D) 下記一般式(I)で表される光重合開始剤、(E) 多官能チオール化合物、及び(F) 溶剤を含有する着色感光性樹脂組成物。一般式(I)中、 R^1 は芳香環又はヘテロ芳香環を含む1価の置換基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、Yは単結合又はカルボニル基を表し、Zはメチル基又はフェニル基を表す。



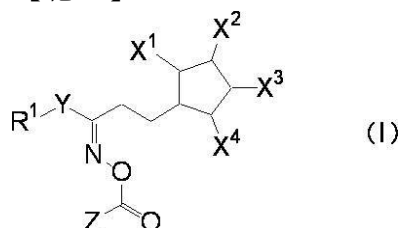
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、(A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、(C) 重合性化合物、(D) 下記一般式 (I) で表される光重合開始剤、(E) 多官能チオール化合物、及び (F) 溶剤を含有する着色感光性樹脂組成物。

【化 1】



10

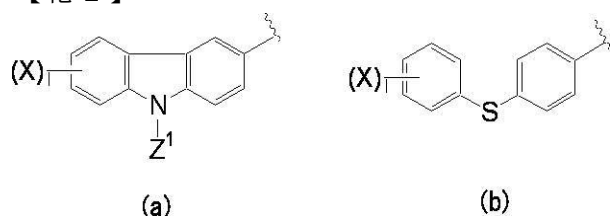
(一般式 (I) 中、 R^1 は、芳香環又はヘテロ芳香環を含む 1 価の置換基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、Y は単結合又はカルボニル基を表し、Z はメチル基又はフェニル基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) において、 R^1 で表される芳香環又はヘテロ芳香環を含む 1 価の置換基が、下記一般式 (a) 又は (b) で表される 1 価の置換基である請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。

20

【化 2】



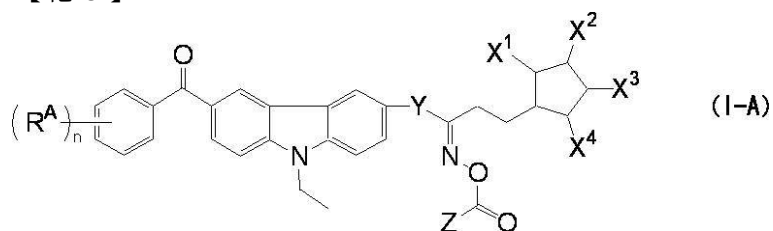
30

(一般式 (a) 中、 Z^1 は、炭素数 1～5 のアルキル基、又はフェニル基を表す。一般式 (a) 及び (b) 中、X は、各々独立に、ハロゲン原子、アリールカルボニル基、又はヘテロアリールカルボニル基を表し、1 は 0 又は 1 を表す。一般式 (a) 及び (b) 中に示す波線は、隣接する Y との結合位置である。)

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表される光重合開始剤が、下記一般式 (I-A) で表される光重合開始剤である請求項 1 又は請求項 2 に記載の着色感光性組成物。

【化 3】



40

(一般式 (I-A) 中、 R^A は、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、シアノ基、又はニトロ基を表すか、或いは、隣接する 2 以上の R^A 同士で互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基を表し、n は 0～5 の整数を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、Y 及び Z は、前記一般式 (

50

I)における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、Y及びZと同義である。)

【請求項4】

前記(E)多官能チオール化合物が、2官能のチオール化合物である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項5】

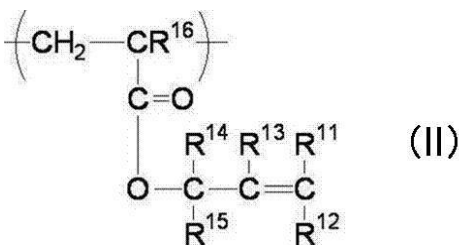
前記(B)バインダー樹脂が、分子内に重合性基を有するバインダー樹脂である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項6】

前記(B)バインダー樹脂が、分子内に、(B-1)下記一般式(II)で表される構造単位、(B-2)N位一置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)下記一般式(III)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

10

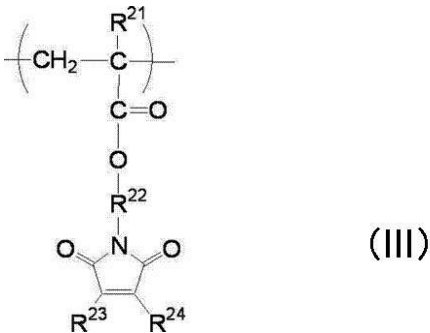
【化4】



20

(一般式(II)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。)

【化5】



30

(一般式(III)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は炭素数1～6のアルキレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数4以下のアルキル基であるか、いずれか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、 R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して炭素環を形成する基を表す。)

40

【請求項7】

更に、(G)増感色素を含有する請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項8】

前記(B)バインダー樹脂が、分子内に、前記(B-1)一般式(II)で表される構造単位、前記(B-2)N位一置換マレイミド基を有する構造単位、及び前記(B-3)一般式(III)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を50モル%～90モル%と、酸性基を有する構造単位と、を含み、重量平均分子量が10000～100000の範囲にある樹脂である請求項6又は請求項7に記載の着色感光性

50

樹脂組成物

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、

前記着色層をパターン様に露光して露光部を硬化させる露光工程と、

前記露光後の着色層における未硬化部を現像により除去してパターンを形成する現像工程と、

を含むパターン形成方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のパターン形成方法により、基板上に着色パターンを形成する工程を含むカラーフィルタの製造方法。

10

【請求項 11】

請求項 10 に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のカラーフィルタを備えた表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色感光性樹脂組成物、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ及びそれを備えた表示装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、液晶表示装置の開発は、画面が比較的小面積であるパソコン、モニターの用途から、画面が大型でしかも高度な画質が求められるテレビ用途にも展開されている。

テレビ用途では、従来のモニター用途に比べて、より高度な画質、即ち、コントラスト、及び色純度の向上が求められている。コントラスト向上のために、カラーフィルタの形成に用いる着色感光性樹脂組成物に使用する着色剤（有機顔料等）の粒子サイズが、より微細なものが求められている。また、色純度向上のため、該着色感光性樹脂組成物の固形分中に占める着色剤（有機顔料）の含有率としては、より高いものが求められている。

【0003】

30

着色感光性樹脂組成物において、着色剤（有機顔料）が微細化し、且つ、その含有率が高くなると、フォトリソ法で画像パターンを形成したときに、線幅感度が低くなる（線幅が細くなる）などの問題を生じる。このような問題点を解決するため、カラーフィルタ用の感光性樹脂組成物に用いる光重合開始剤の改良により線幅感度を向上させる試みが数多く提案されている。例えば、特定の構造のトリアジン系化合物を使用した光重合性組成物（例えば、特許文献 1 参照。）や、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系化合物を 1 つ又は 2 つ以上混合使用したカラーフィルタ用フォトレジスト（例えば、特許文献 2 参照。）などが開示されている。

【0004】

また、近年、青色レーザの普及により、特に短波長（365nm や 405nm）の光源に感受性を有する感光性樹脂組成物が種々の用途から望まれている。これを実現するために、短波長の光源に対して高い感度を示す光重合開始剤に対する要求が高まっており、そのような光重合開始剤として、多種のオキシムエステル化合物が提案されている。例えば、特許文献 3 には、光重合開始剤として特定構造のオキシムエステル化合物を適用したカラーフィルタ用の着色感光性組成物が開示されている。また、特許文献 4 には、高感度であり、重合物の着色を抑制しうる光重合開始剤として、特定構造を有するオキシムエステル化合物が開示される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献 1】特開平 6－2 8 9 6 1 1 号公報
 【特許文献 2】特開平 9－8 0 2 2 5 号公報
 【特許文献 3】特開 2 0 0 5－2 0 2 2 5 2 号公報
 【特許文献 4】特開 2 0 0 4－3 5 9 6 3 9 号公報
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかしながら、光重合開始剤としてオキシムエステル化合物を含有する従来の感光性樹脂組成物では、カラーフィルタ用途の如く着色剤を多く含有させた場合において、十分な硬化感度を得られないなどの問題があった。また、硬化性を更に向上させるべく、硬化膜

10

【0 0 0 7】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その課題は、硬化感度が高く、現像性が良好で、優れた耐熱性と所望の色相とを有する着色硬化膜を形成しうる着色感光性樹脂組成物を提供することである。

また、本発明の他の課題は、前記着色感光性樹脂組成物を用いて、現像性が良好で、優れた耐熱性と所望の色相とを有する直線性に優れた着色パターンを形成しうるパターン形成方法、及び、該パターン形成方法を適用したカラーフィルタの製造方法を提供すること

20

更に、本発明の他の課題は、高感度に形成された着色パターンを有する輝度の良好なカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを備えた表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

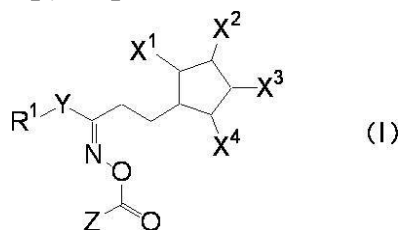
【0 0 0 9】

< 1 > 少なくとも、(A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、(C) 重合性化合物、(D) 下記一般式 (I) で表される光重合開始剤、(E) 多官能チオール化合物、及び (F) 溶剤を含有する着色感光性樹脂組成物。

30

【0 0 1 0】

【化 1】



【0 0 1 1】

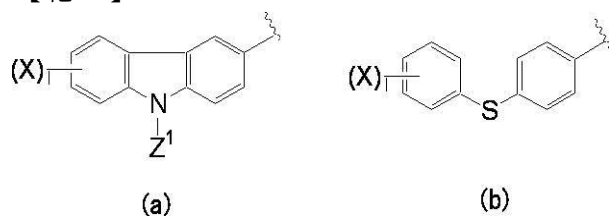
一般式 (I) 中、 R^1 は、芳香環又はヘテロ芳香環を含む 1 価の置換基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、Y は単結合又はカルボニル基を表し、Z はメチル基又はフェニル基を表す。

40

【0 0 1 2】

< 2 > 前記一般式 (I) において、 R^1 で表される芳香環又はヘテロ芳香環を含む 1 価の置換基が、下記一般式 (a) 又は (b) で示される 1 価の置換基である < 1 > に記載の着色感光性樹脂組成物。

【化 2】



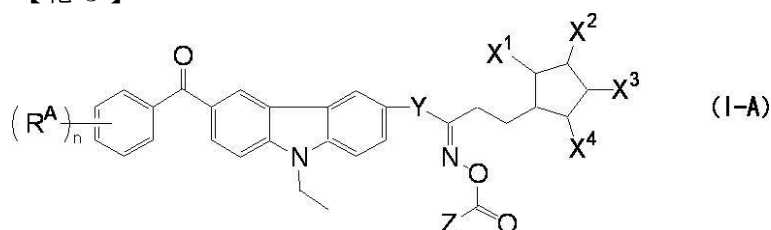
【 0 0 1 3 】

一般式 (a) 中、Z¹ は、炭素数 1～5 のアルキル基、又はフェニル基を表す。一般式 (a) 及び (b) 中、X は、各々独立に、ハロゲン原子、アリールカルボニル基、又はヘテロアリールカルボニル基を表し、1 は 0 又は 1 を表す。一般式 (a) 及び (b) 中に示す波線は、隣接する Y との結合位置である。

【 0 0 1 4 】

< 3 > 前記一般式 (I) で表される光重合開始剤が、下記一般式 (I - A) で表される光重合開始剤である< 1 >又は< 2 >に記載の着色感光性組成物。

【化 3】



【 0 0 1 5 】

一般式 (I-A) 中、R^A は、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、シアノ基、又はニトロ基を表すか、或いは、隣接する 2 以上の R^A 同士で互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基を表し、n は 0 ~ 5 の整数を表す。X¹、X²、X³、X⁴、Y 及び Z は、前記一般式 (I) における X¹、X²、X³、X⁴、Y 及び Z と同義である。

【 0 0 1 6 】

＜４＞ 前記（Ｅ）多官能チオール化合物が、２官能のチオール化合物である＜１＞から＜３＞のいずれか１項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 7 】

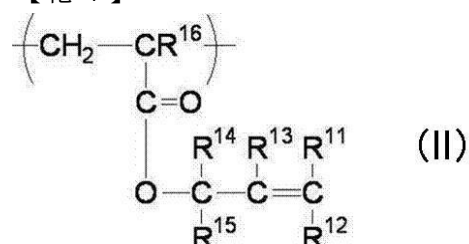
＜５＞ 前記（Ｂ）バインダー樹脂が、分子内に重合性基を有するバインダー樹脂であるである＜１＞から＜４＞のいずれか１項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 8 】

＜ 6 ＞ 前記（Ｂ）バインダー樹脂が、分子内に、（Ｂ－１）下記一般式（II）で表される構造単位、（Ｂ－２）N位－置換マレイミド基を有する構造単位、及び（Ｂ－３）下記一般式（III）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも１種の構造単位を含むバインダー樹脂である＜ 1 ＞から＜ 5 ＞のいずれか１項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【 0 0 1 9 】

【化 4】

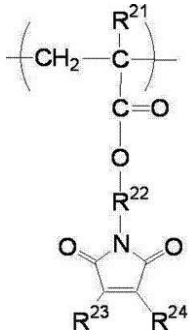


【 0 0 2 0 】

一般式 (II) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。

【0021】

【化5】



(III)

10

【0022】

一般式 (III) 中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は炭素数 1～6 のアルキレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数 4 以下のアルキル基であるか、いずれか一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、 R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して炭素環を形成する基を表す。

【0023】

<7> 更に、(G) 増感色素を含有する<1>から<6>のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物。

20

【0024】

<8> 前記 (B) バインダー樹脂が、分子内に、前記 (B-1) 一般式 (II) で表される構造単位、前記 (B-2) N 位一置換マレイミド基を有する構造単位、及び前記 (B-3) 一般式 (III) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造単位を 50 モル%～90 モル%と、酸性基を有する構造単位と、を含み、重量平均分子量が 10000～100000 の範囲にある樹脂である<6>又は<7>に記載の着色感光性樹脂組成物。

【0025】

<9> <1>から<8>のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、

30

前記着色層をパターン様に露光して露光部を硬化させる露光工程と、

前記露光後の着色層における未硬化部を現像により除去してパターンを形成する現像工程と、

を含むパターン形成方法。

【0026】

<10> <9>に記載のパターン形成方法により、基板上に着色パターンを形成する工程を含むカラーフィルタの製造方法。

<11> <10>に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

<12> <11>に記載のカラーフィルタを備えた表示装置。

40

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、硬化感度が高く、現像性が良好で、優れた耐熱性と所望の色相とを有する着色硬化膜を形成しうる着色感光性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、前記着色感光性樹脂組成物を用いて、現像性が良好で、優れた耐熱性と所望の色相とを有する直線性に優れた着色パターンを形成しうるパターン形成方法、及び、該パターン形成方法を適用したカラーフィルタの製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、高解像度の着色パターンを有する輝度の良好なカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを備えた表示装置を提供することができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

《着色感光性樹脂組成物》

本発明の着色感光性樹脂組成物は、少なくとも、(A)着色剤、(B)バインダー樹脂、(C)重合性化合物、(D)一般式(I)で表される光重合開始剤、(E)多官能チオール化合物、及び(F)溶剤を含有する着色感光性樹脂組成物である。

【0029】

以下に本発明の着色感光性樹脂組成物の各構成成分について詳述する。

なお、本発明の着色感光性樹脂組成物において「固形分」とは、着色感光性樹脂組成物を用いて正確に1gアルミパンに量り取り、160℃60分間乾燥して得られた質量を意味し、本発明の着色感光性樹脂組成物では、(F)溶剤を除いた着色感光性樹脂組成物の全成分が「固形分」に包含される。

10

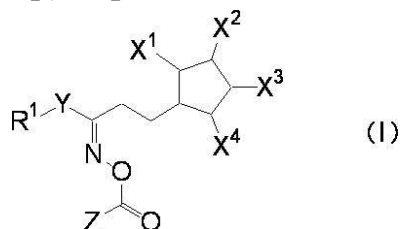
【0030】

<(D)一般式(I)で表される光重合開始剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、下記一般式(I)で表される光重合開始剤(以下、適宜「特定重合開始剤」と称する)を含有する。

【0031】

【化6】



20

【0032】

一般式(I)中、R¹は、芳香環又はヘテロ芳香環を含む1価の置換基を表し、X¹、X²、X³及びX⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、Yは単結合又はカルボニル基を表し、Zはメチル基又はフェニル基を表す。

【0033】

30

一般式(I)中、R¹で表される芳香環又はヘテロ芳香環を含む1価の置換基としては、例えば、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、アズレン環、フルオレン環、アセナフチル環、インデン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イミダゾール環、トリアジン環、チエニル環、フリル環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサントゲン環、クロメン環、カルバゾール環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、ベンゾチアゾール環等を含んで構成された1価の置換基が挙げられ、これらの基はいずれも更に置換されていてもよい。

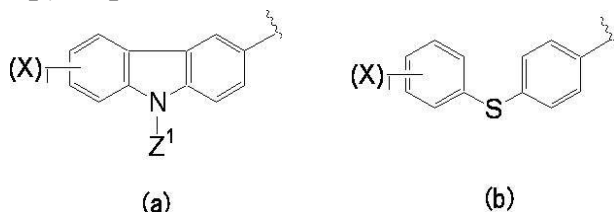
【0034】

R¹としては、下記一般式(a)又は一般式(b)で表される1価の置換基が好ましい。

40

【0035】

【化7】



【0036】

一般式(a)中、Z¹は、炭素数1~5のアルキル基、又はフェニル基を表す。Z¹と

50

して好ましくは、炭素数 1～3 のアルキル基又はフェニル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、更に好ましくはエチル基である。

一般式 (a) 及び (b) 中、X は、各々独立に、ハロゲン原子、アリールカルボニル基、又はヘテロアリールカルボニル基を表し、1 は 0 又は 1 を表す。一般式 (a) 又は (b) において、X で表されるアリールカルボニル基又はヘテロアリールカルボニル基は、更に置換基が導入されたものであってもよい。

一般式 (a) 又は (b) に、X が複数存在する場合、複数の X は、同一であっても異なってもよい。

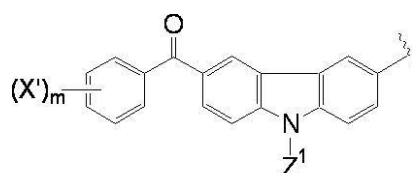
一般式 (a) 及び (b) 中に示す波線は、隣接する Y との結合位置である。

【0037】

R¹ としては、前記一般式 (a) で表される 1 価の置換基あることがより好ましく、下記一般式 (a-1) で表される 1 価の置換基であることがより好ましい。

【0038】

【化 8】



(a-1)

【0039】

一般式 (a-1) 中、X' は、1 価の置換基を表し、Z¹ は、前記一般式 (a-1) における Z¹ と同義であり、m は 0～5 の整数である。

【0040】

X' で表される 1 価の置換基としては、置換基若しくは無置換のアルキル基、置換基若しくは無置換のアリール基、置換基若しくは無置換のアルケニル基、置換基若しくは無置換のアルキニル基、置換基若しくは無置換のアルコキシ基、置換基若しくは無置換のアリールオキシ基、置換基若しくは無置換のアルキルチオオキシ基、置換基若しくは無置換のアリールチオオキシ基、置換基若しくは無置換のハロゲン化アルキル基、N 上に置換基若しくは無置換のアミド基、置換基若しくは無置換のアシルオキシ基、置換基若しくは無置換のアルキルスルファニル基、置換基若しくは無置換のアリールスルファニル基、置換基若しくは無置換のアルキルスルフィニル基、置換基若しくは無置換のアリールスルフィニル基、置換基若しくは無置換のアルキルスルホニル基、置換基若しくは無置換のアリールスルホニル基、置換基若しくは無置換のアシル基、置換基若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換基若しくは無置換のカルバモイル基、置換基若しくは無置換のスルファモイル基、置換基若しくは無置換のアミノ基、置換基若しくは無置換のホスフィノイル基、置換基若しくは無置換の複素環基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0041】

X' で表される置換基若しくは無置換のアルキル基としては、炭素数 1～30 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、3-ニトロフェナシル基等が挙げられる。

【0042】

X' で表される置換基若しくは無置換のアリール基としては、炭素数 6～30 のアリー

ル基が好ましく、例えば、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-、及びp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、ビナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

10

【0043】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基等が挙げられる。

【0044】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルキニル基としては、炭素数2~10のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロピニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

20

【0045】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルコキシ基としては、炭素数1~30のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、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、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、エトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ基、アミノカルボニルメチルオキシ基、N、N-ジブチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-エチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-オクチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチル-N-ベンジルアミノカルボニルメチルオキシ基、ベンジルオキシ基、シアノメチルオキシ基等が挙げられる。

30

【0046】

X'で表される置換基若しくは無置換のアリールオキシ基としては、炭素数6~30のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、2-クロロフェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、2-メトキシフェニルオキシ基、2-ブトキシフェニルオキシ基、3-クロロフェニルオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシ基、3-シアノフェニルオキシ基、3-ニトロフェニルオキシ基、4-フルオロフェニルオキシ基、4-シアノフェニルオキシ基、4-メトキシフェニルオキシ基、4-ジメチルアミノフェニルオキシ基、4-メチルスルファニルフェニルオキシ基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシ基等が挙げられる。

40

【0047】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルキルチオオキシ基としては、炭素数1~30のチオアルコキシ基が好ましく、例えば、メチルチオオキシ基、エチルチオオキシ基、プロピルチオオキシ基、イソプロピルチオオキシ基、ブチルチオオキシ基、イソブチルチオオキシ基、sec-ブチルチオオキシ基、tert-ブチルチオオキシ基、ペンチルチオオキシ基、イソペンチルチオオキシ基、ヘキシルチオオキシ基、ヘプチルチオオキシ基、オクチルチオオキシ基、2-エチルヘキシルチオオキシ基、デシルチオオキシ基、ドデシルチオオキシ基、オクタデシルチオオキシ基、ベンジルチオオキシ基等が挙げられる。

【0048】

50

X'で表される置換基若しくは無置換のアリールチオオキシ基としては、炭素数6～30のアリールチオオキシ基が好ましく、例えば、フェニルチオオキシ基、1-ナフチルチオオキシ基、2-ナフチルチオオキシ基、2-クロロフェニルチオオキシ基、2-メチルフェニルチオオキシ基、2-メトキシフェニルチオオキシ基、2-ブトキシフェニルチオオキシ基、3-クロロフェニルチオオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオオキシ基、3-シアノフェニルチオオキシ基、3-ニトロフェニルチオオキシ基、4-フルオロフェニルチオオキシ基、4-シアノフェニルチオオキシ基、4-メトキシフェニルチオオキシ基、4-ジメチルアミノフェニルチオオキシ基、4-メチルスルファニルフェニルチオオキシ基、4-フェニルスルファニルフェニルチオオキシ基等がある。

【0049】

10

X'で表される置換基若しくは無置換のアシルオキシ基としては、炭素数2～20のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、トリフルオロメチルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、1-ナフチルカルボニルオキシ基、2-ナフチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0050】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルキルスルファニル基としては、炭素数1～20のアルキルスルファニル基が好ましく、例えば、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、イソプロピルスルファニル基、ブチルスルファニル基、ヘキシルスルファニル基、シクロヘキシルスルファニル基、オクチルスルファニル基、2-エチルヘキシルスルファニル基、デカノイルスルファニル基、ドデカノイルスルファニル基、オクタデカノイルスルファニル基、シアノメチルスルファニル基、メトキシメチルスルファニル基等が挙げられる。

20

【0051】

X'で表される置換基若しくは無置換のアリールスルファニル基としては、炭素数6～30のアリールスルファニル基が好ましく、例えば、フェニルスルファニル基、1-ナフチルスルファニル基、2-ナフチルスルファニル基、2-クロロフェニルスルファニル基、2-メチルフェニルスルファニル基、2-メトキシフェニルスルファニル基、2-ブトキシフェニルスルファニル基、3-クロロフェニルスルファニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルファニル基、3-シアノフェニルスルファニル基、3-ニトロフェニルスルファニル基、4-フルオロフェニルスルファニル基、4-シアノフェニルスルファニル基、4-メトキシフェニルスルファニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルファニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルファニル基、4-ジメチルアミノフェニルスルファニル基等が挙げられる。

30

【0052】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルキルスルフィニル基としては、炭素数1～20のアルキルスルフィニル基が好ましく、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、デカノイルスルフィニル基、ドデカノイルスルフィニル基、オクタデカノイルスルフィニル基、シアノメチルスルフィニル基、メトキシメチルスルフィニル基等が挙げられる。

40

【0053】

X'で表される置換基若しくは無置換のアリールスルフィニル基としては、炭素数6～30のアリールスルフィニル基が好ましく、例えば、フェニルスルフィニル基、1-ナフチルスルフィニル基、2-ナフチルスルフィニル基、2-クロロフェニルスルフィニル基、2-メチルフェニルスルフィニル基、2-メトキシフェニルスルフィニル基、2-ブトキシフェニルスルフィニル基、3-クロロフェニルスルフィニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルフィニル基、3-シアノフェニルスルフィニル基、3-ニトロフェニルスルフィニル基、4-フルオロフェニルスルフィニル基、4-シアノフェニルスルフィニ

50

ル基、4-メトキシフェニルスルフィニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルフィニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルフィニル基、4-ジメチルアミノフェニルスルフィニル基等が挙げられる。

【0054】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルキルスルホニル基としては、炭素数1～20のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、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、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、デカノイルスルホニル基、ドデカノイルスルホニル基、オクタデカノイルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基、メトキシメチルスルホニル基等が挙げられる。

10

【0055】

X'で表される置換基若しくは無置換のアリールスルホニル基としては、炭素数6～30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基、2-ナフチルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メトキシフェニルスルホニル基、2-ブトキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基、4-メトキシフェニルスルホニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニル基、4-ジメチルアミノフェニルスルホニル基等が挙げられる。

20

【0056】

X'で表される置換基若しくは無置換のアシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等が挙げられる。

30

【0057】

X'で表される置換基若しくは無置換のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、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、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、トリフルオロメチルオキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

40

【0058】

X'で表される置換基若しくは無置換のカルバモイル基としては、総炭素数1～30のカルバモイル基が好ましく、例えば、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基、N-ヘキシルカルバモ

50

イル基、N-シクロヘキシルカルバモイル基、N-オクチルカルバモイル基、N-デシルカルバモイル基、N-オクタデシルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-2-メチルフェニルカルバモイル基、N-2-クロロフェニルカルバモイル基、N-2-イソプロポキシフェニルカルバモイル基、N-2-(2-エチルヘキシル)フェニルカルバモイル基、N-3-クロロフェニルカルバモイル基、N-3-ニトロフェニルカルバモイル基、N-3-シアノフェニルカルバモイル基、N-4-メトキシフェニルカルバモイル基、N-4-シアノフェニルカルバモイル基、N-4-メチルスルファニルフェニルカルバモイル基、N-4-フェニルスルファニルフェニルカルバモイル基、N-メチル-N-フェニルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基、N、N-ジフェニルカルバモイル基等が挙げられる。

10

【0059】

X'で表される置換基若しくは無置換のスルファモイル基としては、総炭素数0~30のスルファモイル基が好ましく、例えば、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基等が挙げられる。より具体的には、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-ブチルスルファモイル基、N-ヘキシルスルファモイル基、N-シクロヘキシ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-デシルスルファモイル基、N-オクタデシルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N-2-メチルフェニルスルファモイル基、N-2-クロロフェニルスルファモイル基、N-2-メトキシフェニルスルファモイル基、N-2-イソプロポキシフェニルスルファモイル基、N-3-クロロフェニルスルファモイル基、N-3-ニトロフェニルスルファモイル基、N-3-シアノフェニルスルファモイル基、N-4-メトキシフェニルスルファモイル基、N-4-シアノフェニルスルファモイル基、N-4-ジメチルアミノフェニルスルファモイル基、N-4-メチルスルファニルフェニルスルファモイル基、N-4-フェニルスルファニルフェニルスルファモイル基、N-メチル-N-フェニルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジブチルスルファモイル基、N、N-ジフェニルスルファモイル基等が挙げられる。

20

【0060】

X'で表される置換基若しくは無置換のアミノ基としては、総炭素数0~50のアミノ基が好ましく、例えば、-NH₂、N-アルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N-アシルアミノ基、N-スルホニルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、N、N-ジスルホニルアミノ基等が挙げられる。より具体的には、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-イソプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N-tert-ブチルアミノ基、N-ヘキシルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基、N-オクチルアミノ基、N-2-エチルヘキシルアミノ基、N-デシルアミノ基、N-オクタデシルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-2-メチルフェニルアミノ基、N-2-クロロフェニルアミノ基、N-2-メトキシフェニルアミノ基、N-2-イソプロポキシフェニルアミノ基、N-2-(2-エチルヘキシル)フェニルアミノ基、N-3-クロロフェニルアミノ基、N-3-ニトロフェニルアミノ基、N-3-シアノフェニルアミノ基、N-3-トリフルオロメチルフェニルアミノ基、N-4-メトキシフェニルアミノ基、N-4-シアノフェニルアミノ基、N-4-トリフルオロメチルフェニルアミノ基、N-4-メチルスルファニルフェニルアミノ基、N-4-フェニルスルファニルフェニルアミノ基、N-4-ジメチルアミノフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基、N、N-ジブチルアミノ基、N、N-ジフェニルアミノ基、N、N-ジアセチルアミノ基、N、N-ジベンゾイルアミノ基、N、N-(ジブチルカルボニル)アミノ基、N、N-(ジメチルスルホニル)アミノ基、N、N-(ジエチルスルホニル)アミノ基、N、N-(ジブチルスルホニル)ア

30

40

50

ミノ基、N，N－（ジフェニルスルホニル）アミノ基、モルホリノ基、3，5－ジメチルモルホリノ基、カルバゾール基等が挙げられる。

【0061】

X'で表される置換基若しくは無置換のホスフィノイル基としては、総炭素数2～50のホスフィノイル基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノイル基、ジエチルホスフィノイル基、ジプロピルホスフィノイル基、ジフェニルホスフィノイル基、ジメトキシホスフィノイル基、ジエトキシホスフィノイル基、ジベンゾイルホスフィノイル基、ビス（2，4，6－トリメチルフェニル）ホスフィノイル基等が挙げられる。

【0062】

X'で表される置換基若しくは無置換の複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含む、芳香族或いは脂肪族の複素環が好ましい。例えば、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2，3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、β-カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、チオキサントリル基等がある。

【0063】

X'で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等がある。

【0064】

X'で表される置換基若しくは無置換のハロゲン化アルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロメチル基、モノブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基等が挙げられる。

【0065】

X'で表されるN上に置換基若しくは無置換のアミド基としては、N，N－ジメチルアミド基、N，N－ジエチルアミド基等が挙げられる。

【0066】

更に、X'で表される上記の置換基は、導入可能な場合には、更に他の置換基で置換されていてもよい。

【0067】

そのような置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等のアリールオキシ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メトキサリル基等のアシル基、メチルスルファニル基、tert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基、フェニルスルファニル基、p-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、p-トリルアミノ基等のアリールアミノ基、メチル基、エチル基、tert-ブチル

基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基等のアリール基等の他、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、メルカプト基、スルホ基、メシル基、p-トルエンスルホニル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリメチルシリル基、ホスフィニコ基、ホスホノ基、トリメチルアンモニウムミル基、ジメチルスルホニウムミル基、トリフェニルフェナシルホスホニウムミル基等が挙げられる。

【0068】

これらの中でも、X'としては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基若しくは無置換のアルキル基、置換基若しくは無置換のアリール基、置換基若しくは無置換のアルケニル基、置換基若しくは無置換のアルキニル基、置換基若しくは無置換のアルコキシ基、置換基若しくは無置換のアリールオキシ基、置換基若しくは無置換のアルキルチオオキシ基、置換基若しくは無置換のアリールチオオキシ基、置換基若しくは無置換のハロゲン化アルキル基、置換基若しくは無置換のアミノ基、又はN上に置換基若しくは無置換のアミド基が好ましく、中でも置換基若しくは無置換のアルキル基がより好ましい。

10

【0069】

一般式(a-1)において、X'が複数存在する場合、複数のX'は同じであっても、異なってもよい。

一般式(a-1)において、mは0～5の整数を表すが、合成の容易さの観点で0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましい。

20

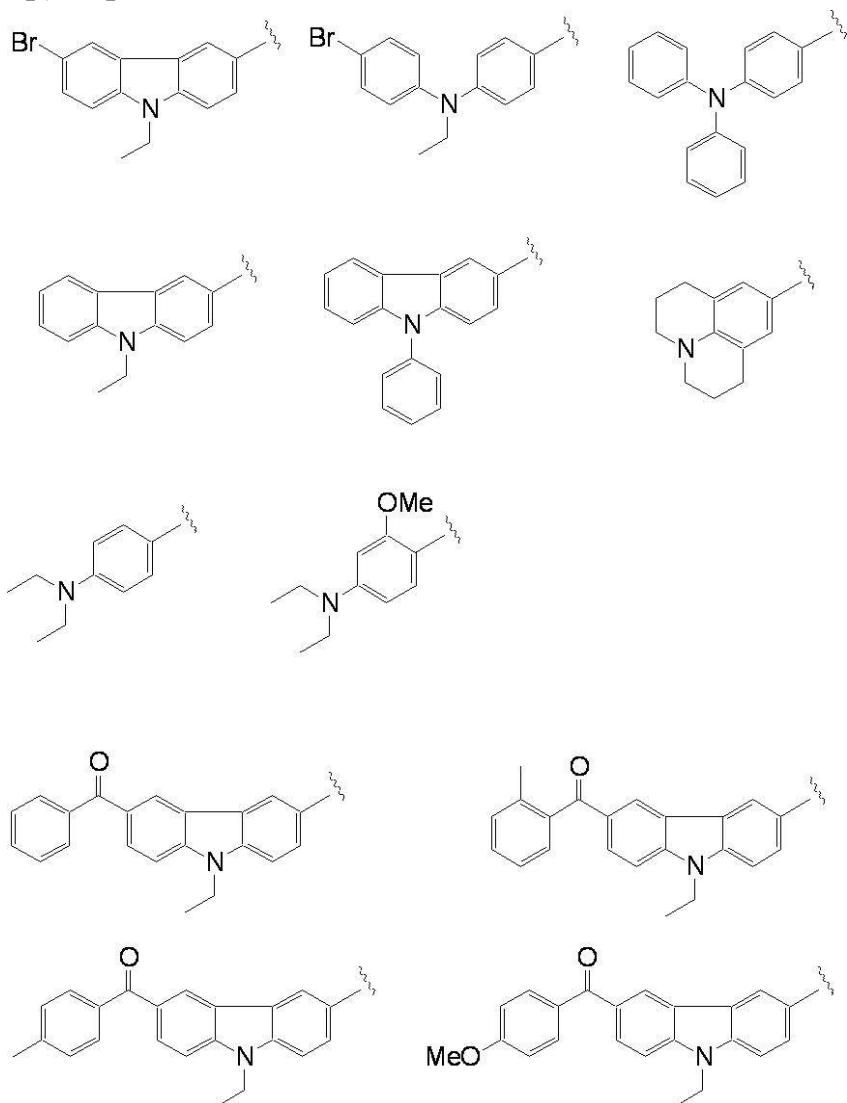
一般式(a-1)において、Z¹は、前記一般式(a)におけるZ¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0070】

以下、R¹に包含される1価の置換基の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。具体例の波線は、一般式(I)中におけるYとの結合位置である。

【0071】

【化 9】



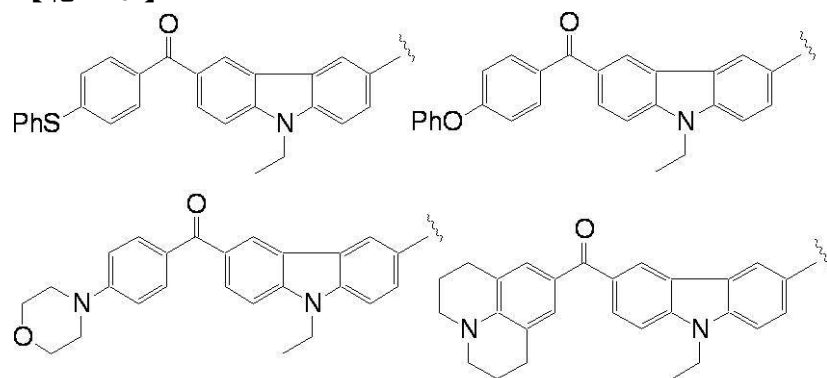
10

20

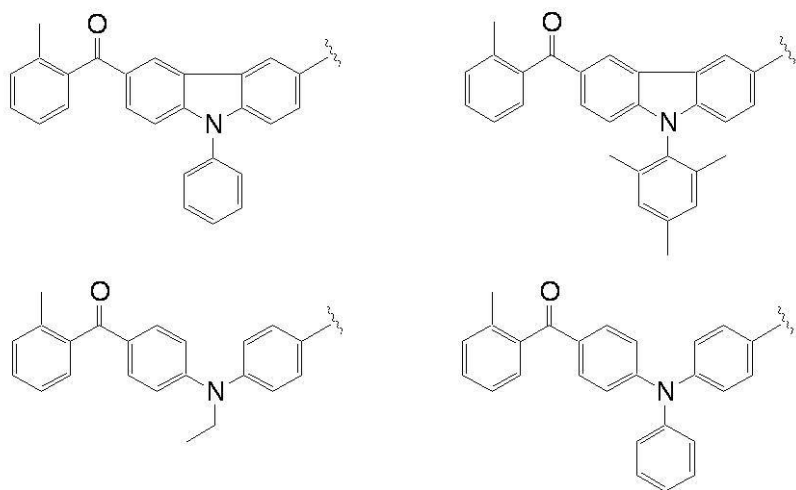
30

【 0 0 7 2 】

【化 1 0】



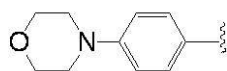
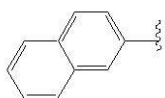
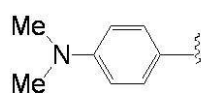
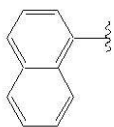
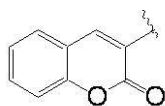
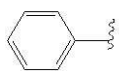
10



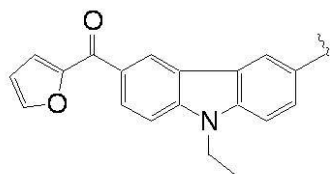
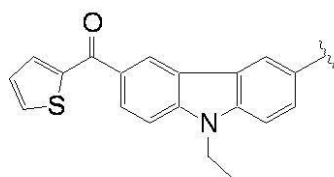
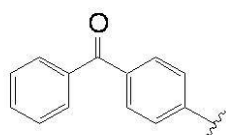
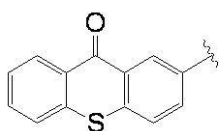
20

【 0 0 7 3】

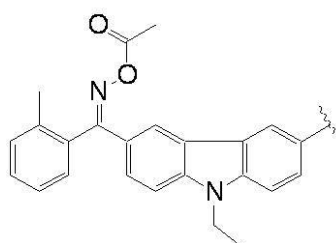
【化 1 1】



10



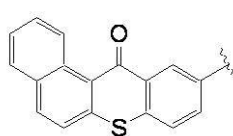
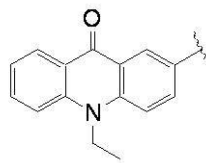
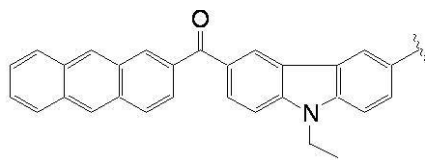
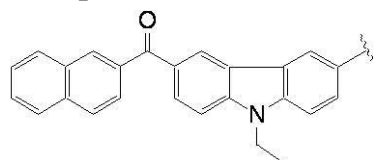
20



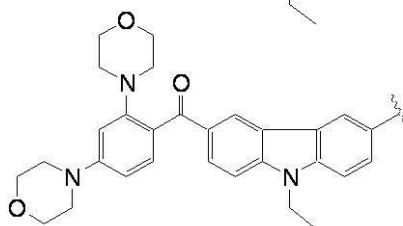
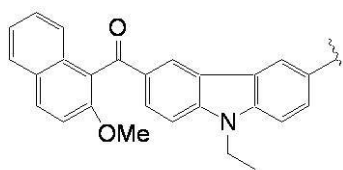
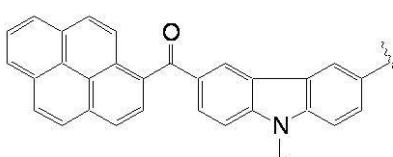
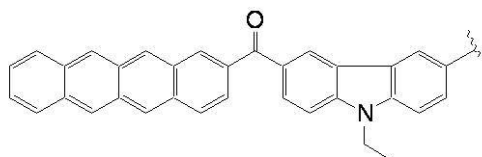
30

【 0 0 7 4】

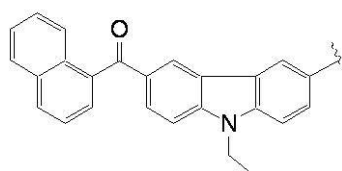
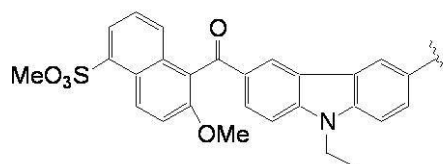
【化 1 2】



10



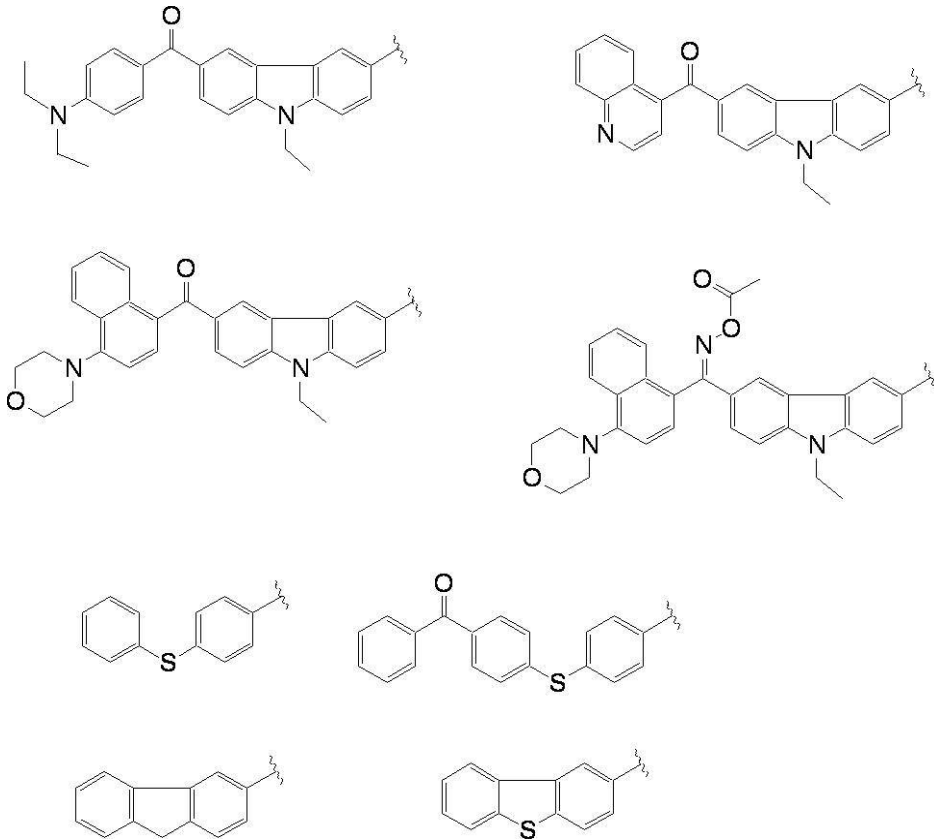
20



30

【 0 0 7 5】

【化 1 3】



10

20

【0076】

一般式 (I) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。

一般式 (I) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

【0077】

一般式 (I) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。該アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、イソブチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

30

【0078】

一般式 (I) における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 としては、総てが水素原子であることがより好ましい。

【0079】

一般式 (I) 中、Y は単結合又はカルボニル基を表す。

【0080】

一般式 (I) 中、Z はメチル基又はフェニル基を表す。

【0081】

一般式 (I) で表される光重合開始剤としては、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 がいずれも水素原子であり、 R^1 が前記一般式 (a) ~ (d) から選択される 1 個の置換基であり、Y が単結合又はカルボニル基であり、Z がメチル基又はフェニル基であるものが特に好ましい。

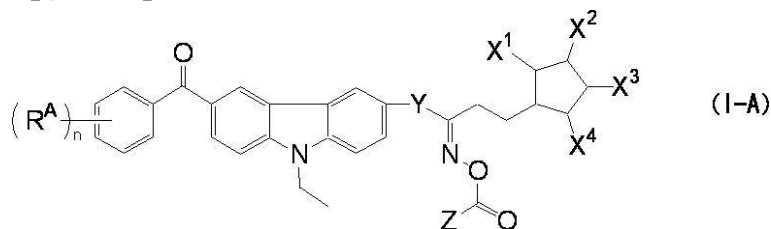
40

【0082】

一般式 (I) で表される光重合開始剤の好適な態様の一つは、下記一般式 (I-A) で表される光重合開始剤である。

【0083】

【化 1 4】



【0084】

一般式 (I-A) 中、 R^A は、ハロゲン原子、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、フェニルチオ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、シアノ基、又はニトロ基を表すか、或いは、隣接する 2 以上の R^A 同士で互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基を表し、 n は 0～5 の整数を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Y 及び Z は、前記一般式 (I) における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Y 及び Z と同義である。

10

【0085】

一般式 (I) 中、 R^A で表されるアルキル基としては、炭素数 1～8 のアルキル基が好ましい。該アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、メチル基であることがより好ましい。

【0086】

一般式 (I) 中、 R^A が複数存在する場合、複数の R^A は同じであっても、異なってもよい。

20

【0087】

一般式 (I) 中、 R^A が、隣接する 2 以上の R^A 同士で互いに結合して芳香族炭化水素環を形成する基である場合、該 2 以上の R^A は、これらが結合するフェニル環と共に芳香族炭化水素環を形成する。該芳香族炭化水素環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、テトラセン環、ピレン環、等が挙げられる。

【0088】

一般式 (I) 中、 n は 0～3 が好ましく、 n が 1 であることがより好ましい。

【0089】

一般式 (I-A) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Y 及び Z は、前記一般式 (I) における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Y 及び Z と同義であり、好ましい態様も同様である。

30

【0090】

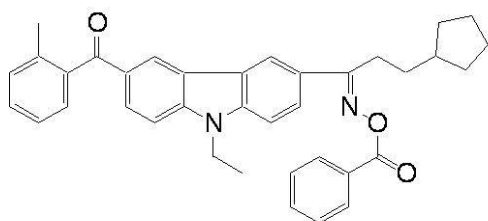
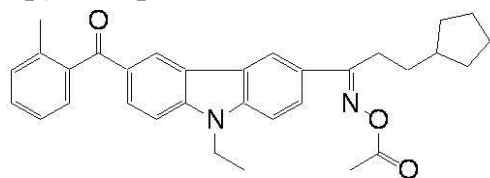
一般式 (I-A) で表される光重合開始剤としては、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 がいずれも水素原子であり、 R^A がメチル基であり、 n が 1 であり、 Y が単結合又はカルボニル基であり、 Z がメチル基又はフェニル基であるものが特に好ましい。

【0091】

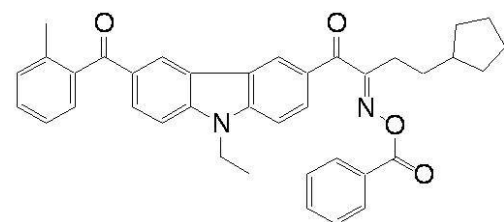
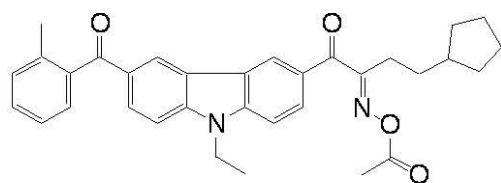
以下に、特定重合開始剤の具体例化合物を挙げるが、本発明はこれらの化合物により何ら制限されるものではない。

【0092】

【化 1 5】



10



20

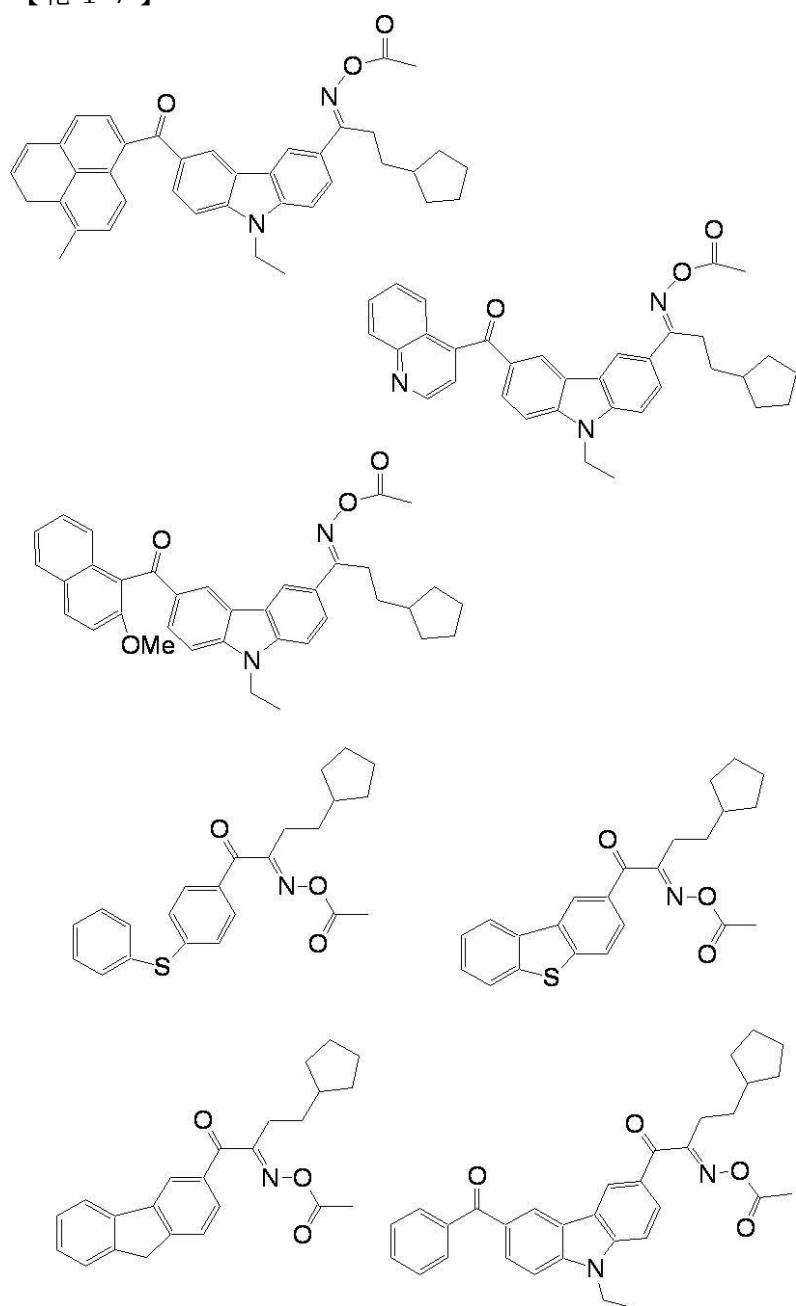
【 0 0 9 3 】

10



【 0 0 9 4 】

【化 1 7】



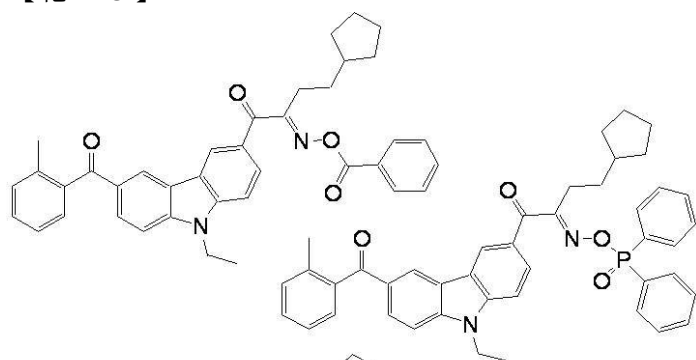
10

20

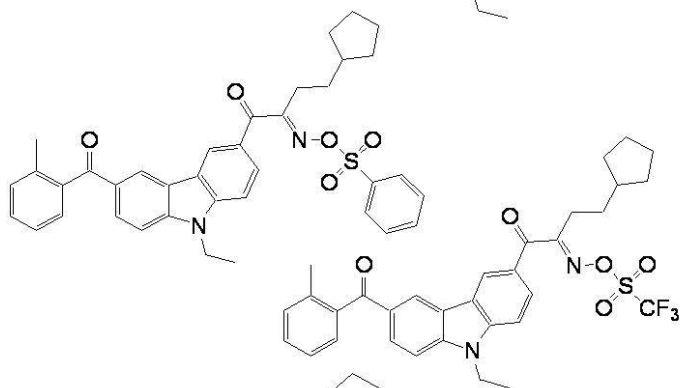
30

【 0 0 9 5】

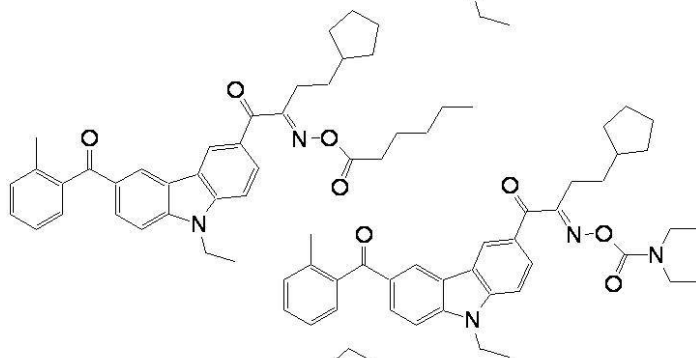
【化 1 8】



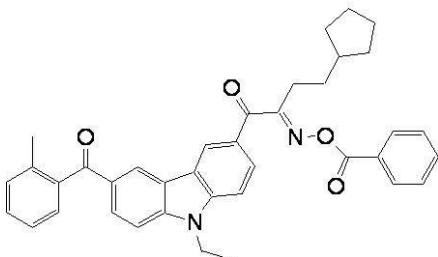
10



20

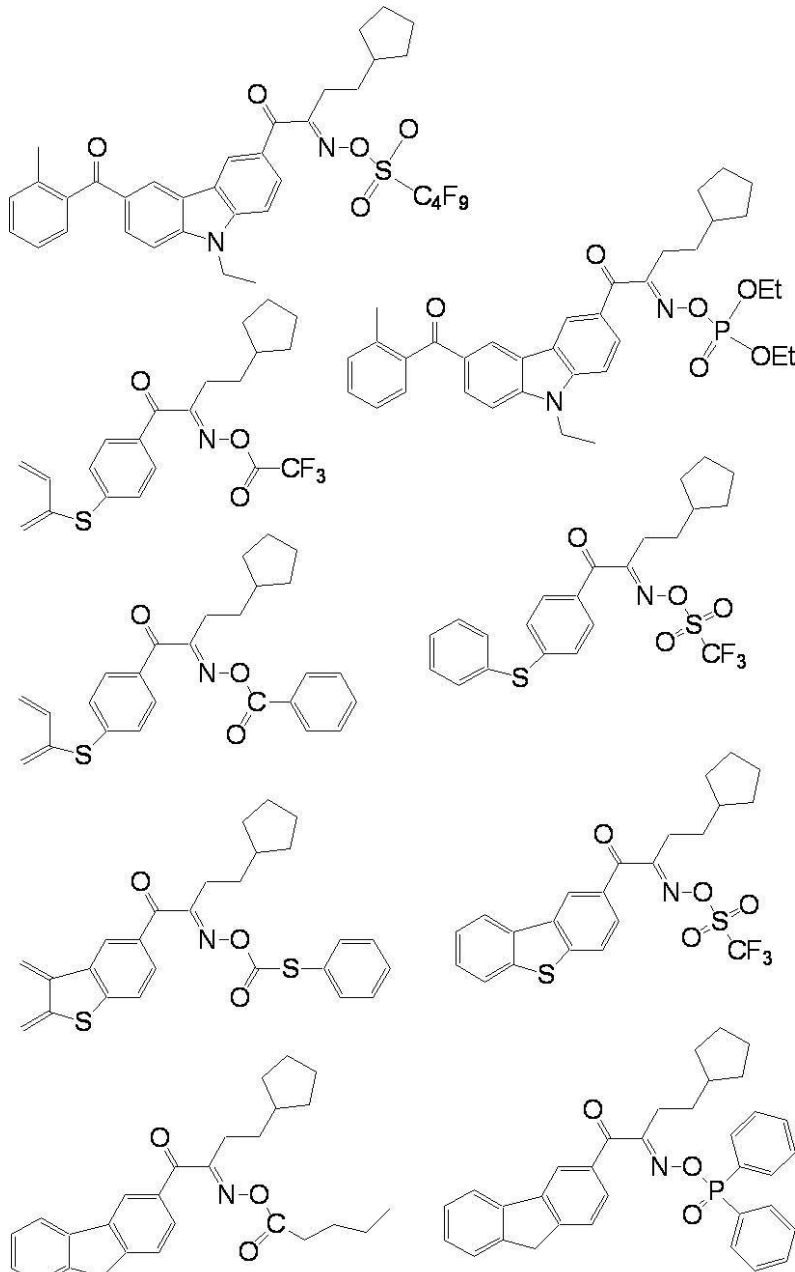


30



【 0 0 9 6】

【化 19】



【0097】

特定重合開始剤は、例えば、特開2009-134289号公報、特開2009-191061号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

【0098】

特定重合開始剤としては、市販品を用いてもよい。市販品の例としては、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司社（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD）製）が挙げられる。

【0099】

特定重合開始剤は、200nm～400nmの波長領域に吸収波長を有するものであり、より好ましくは300nm～400nmの波長領域に吸収波長を有するものである。特定重合開始剤としては、特に、355nm及び365nmの吸光度が高いものが好ましい。

【0100】

本発明の着色感光性樹脂組成物には、特定重合開始剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、特定重合開始剤とは構造の異なる他の光重合開始剤を含有してもよい。

【0101】

特定重合開始剤とは構造の異なる他の光重合開始剤としては、後述する(C)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であれば、従来公知のものを制限なく用いることができる。他の光重合開始剤として具体的な例としては、ロフィン系光重合開始剤、前記一般式(I)とは異なる構造を有するオキシム系光重合開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物、等が挙げられる。

【0102】

他の光重合開始剤として用いるロフィン系光重合開始剤としては、例えば、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物が挙げられる。ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物としては、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-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、

【0103】

2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (4-メトキシフェニル)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- (3-メトキシフェニル)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- (3, 4-ジメトキシフェニル)ビイミダゾール、

【0104】

2, 2'-ビス(2, 4-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、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4

10

20

30

40

50

、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4、6-トリプロモフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4-ジシアノフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4、6-トリシアノフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4-ジメチルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4、6-トリメチルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4-ジエチルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4、6-トリエチルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4-ジフェニルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2、4、6-トリフェニルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール、2、2'-ビス(2-フルオロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール等を挙げることができる。

10

【0105】

上記の中でも、特に好ましい化合物としては、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(例えば、保土ヶ谷化学工業製 B-C I M、)、2、2'-ビス(o-クロロフェニル)-4、4'、5、5'-テトラ- (3、4-ジメトキシフェニル) ビイミダゾール(例えば、日本シベルヘグナー製 H A B I 1 3 1 1)、2、2'-ビス(2-メチルフェニル)-4、4'、5、5'-テトラフェニルビイミダゾール(例えば、黒金化成)が挙げられる。

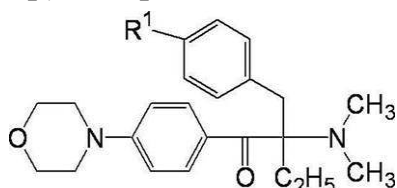
20

【0106】

他の光重合開始剤の例としては、アミノアセトフェノン系開始剤も好適なものとして挙げられる。アミノアセトフェノン系開始剤の具体例としては、下記式で示される構造を有し、式中のR¹が水素原子、メチル基、又は、エチル基で表される化合物が挙げられる。他の光重合開始剤としてのアミノアセトフェノン系開始剤は、市販品としても入手可能であり、例えば、IRGACURE (I r g) 3 6 9、及び、IRGACURE (I r g) 3 7 9 (何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)が挙げられる。

【0107】

【化20】



30

【0108】

また、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物の具体例としては、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924(1969)、米国特許第3、905、815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)、特公平6-29285号公報、米国特許第3、479、185号、同第4、311、783号、同第4、622、286号等の各明細書、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特開2000-131837号公報、特開2002-107916号公報、特許

40

50

第2764769号公報、特願2000-310808号公報等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報、特開平9-188710号公報、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報に記載の等に記載の光重合開始剤が具体例として挙げられる。

【0109】

特定重合開始剤と他の光重合開始剤とを併用する場合における他の光重合開始剤の含有量は、特定重合開始剤の含有量100質量部に対して、100質量部以下であることが好ましい。

【0110】

また、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対する光重合開始剤の総量〔特定重合開始剤及び他の重合開始剤の総量〕としては、0.5質量%～20質量%の範囲が好ましく、1.0質量%～15質量%の範囲がより好ましく、4質量%～11質量%の範囲が更に好ましい。

【0111】

なお、特定重合開始剤、或いは、他の光重合開始剤として、露光波長に吸収を持たない化合物を用いる場合には、露光波長に吸収を有する化合物を増感剤として使用することが好ましい。増感剤については後述する。

【0112】

<(A) 着色剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、着色剤を少なくとも1種含む。

着色剤としては、染料、及び顔料を適宜選択して用いることができる。耐熱性などの観点からは、顔料がより好ましい。

【0113】

着色剤として使用される顔料は、無機顔料であっても、有機顔料であってもよい。高透過率の着色膜を得る観点から、なるべく粒子サイズの小さいものの使用が好ましい。顔料の一次粒子径の平均は、0.01 μ m～0.1 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは、0.01 μ m～0.05 μ mの範囲である。

【0114】

本発明の着色感光性樹脂組成物においては、後述する高分子分散剤を用いることで、顔料のサイズが小さい場合であっても、顔料分散性、分散安定性が良好となるため、膜厚が薄くても色純度に優れる着色画素を形成しうる。

【0115】

さらに、本発明においては、着色感光性樹脂組成物に含有される顔料のうち、一次粒子径が0.02 μ m未満の顔料の割合が、該顔料の全量中、10%未満であり、かつ、一次粒子径が0.08 μ mを超える顔料の割合が、該顔料の全量中、5%未満であることが好ましい。

【0116】

一次粒子径が0.02 μ m未満の顔料の割合が、10%未満であることで、耐熱性、色度変化を防止することができ、一次粒子径が0.08 μ mを超える顔料の割合が、5%未満であることで、カラーフィルタの着色画素を形成した場合においてコントラストが良く、着色感光性樹脂組成物の経時安定性が良く、さらには異物故障を防止することができる。

10

20

30

40

50

一次粒子径が0.02 μm未満の顔料の割合は、耐熱性、及び色度変化防止の観点から、5%未満であることがより好ましい。

一次粒子径が0.08 μmを超える顔料の割合は、コントラストをよくする観点から、3%未満であることが好ましい。

【0117】

顔料の一次粒子径は、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて測定することができる。

即ち、TEM写真を画像解析して粒径分布を調べることにより行なう。例えば、3～10万倍での観察試料中の全粒子数と、0.02 μm未満、及び0.08 μmを超える顔料の粒子数を計測することで粒度分布を把握できる。より具体的には、顔料粉体を透過型電子顕微鏡で3～10万倍で観察し、写真を撮り、1000個の一次粒子の長径を測定し、0.02 μm未満、及び0.08 μmを超える一次粒子の割合を算出する。この操作を顔料粉体の部位を変えて合計で3箇所について行い、結果を平均する。

10

【0118】

着色剤として用いる無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で表される金属化合物を挙げることができる。無機顔料の例として、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属の金属酸化物、及び、該金属の複合酸化物等が挙げられる。

【0119】

着色剤として用いる有機顔料の例としては、例えば、

C. I. Pigment Red 1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、49：2、52：1、52：2、53：1、57：1、60：1、63：1、66、67、81：1、81：2、81：3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279、

20

【0120】

C. I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214

30

【0121】

C. I. Pigment Orange 2、5、13、16、17：1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73、

40

C. I. Pigment Green 7、10、36、37、58

C. I. Pigment Blue 1、2、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60、64、66、79、79のCl置換基をOHに変更したもの、80、

C. I. Pigment Violet 1、19、23、27、32、37、42、

C. I. Pigment Brown 25、28等を挙げることができる。

【0122】

50

これらの顔料の中で、本発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し、本発明は、これらに限定されるものではない。

C. I. Pigment Yellow 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185、

C. I. Pigment Orange 36、71、

C. I. Pigment Red 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264、

C. I. Pigment Violet 19、23、32、

C. I. Pigment Blue 15:1、15:3、15:6、16、22、60、66、

10

C. I. Pigment Green 7、36、37、58。

【0123】

好適な有機顔料の一つは、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料である。緑色顔料の例示において、C. I. Pigment Green 58として前掲した公知の顔料も、臭素化フタロシアニン顔料に包含される顔料である。

【0124】

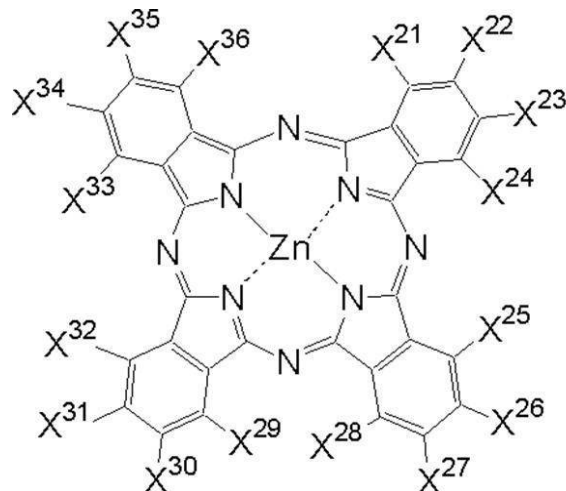
一般に亜鉛フタロシアニンは、フタロシアニン環中に16個の水素原子を有しているため、これらの水素原子を、最大16個まで臭素原子で置換することができる。

臭素化亜鉛フタロシアニン顔料としては、例えば、下記一般式(a)で表される臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が例示される。

20

【0125】

【化21】



一般式(a)

30

【0126】

一般式(a)中、 $X^{21} \sim X^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、又は臭素原子を表し、これらの少なくとも8個は、臭素原子である。

【0127】

一般式(a)において、 $X^{21} \sim X^{36}$ の8個以上が臭素原子で置換されることによって、黄味を帯びた明度の高い緑色を呈し、カラーフィルタの緑色画素部パターンへの使用に最適である。本発明では、臭素原子を8個以上置換した亜鉛フタロシアニンが最も好適である。濃い緑色を得るためには、 $X^{21} \sim X^{36}$ が臭素原子のみであることが好ましい。

40

【0128】

臭素化亜鉛フタロシアニンの平均組成は、マスマススペクトロスコピーに基づく質量分析と、フラスコ燃焼イオンクロマトグラフによるハロゲン含有量分析から容易に求められる。

【0129】

臭素化亜鉛フタロシアニンは、例えば、クロルスルホン酸法、ハロゲン化フタロニトリル法、溶融法等の様な公知の製造方法で製造できる。より具体的な製造方法については、

50

特開 2008-19383 号公報、特開 2007-320986 号公報、特開 2004-70342 号公報等に詳細に記載されている。

【0130】

上述した有機顔料は、単独若しくは、色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。組合せの具体例を以下に示す。

【0131】

例えば、赤色層（R）用の顔料としては、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独又はそれらの少なくとも 1 種とジスアゾ系顔料、イソインドリン系顔料、キノフタロン系顔料等の黄色顔料との混合、又はアントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料の少なくとも 1 種とペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、縮合ジス系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の赤色顔料との混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド 177 が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド 155、C. I. ピグメント・レッド 224、が挙げられ、縮合ジス系赤色顔料としては C. I. ピグメント・レッド 242 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド 254 が挙げられ、色再現性の点で C. I. ピグメント・レッド 254 と C. I. ピグメント・イエロー 139 又は C. I. ピグメント・レッド 177 との混合が好ましい。

10

【0132】

また、赤色顔料と他顔料とを併用する場合、その質量比（赤色顔料：他顔料）は、100：5～100：80 が好ましい。100：4 以下では 400 nm から 500 nm の光透過率を抑えることが困難で色純度を上げることができない場合がある。また 100：81 以上では発色力が下がる場合がある。特に、上記質量比としては、100：10～100：65 の範囲が最適である。なお、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、色度に併せて調整することができる。

20

【0133】

また、緑色層（G）用の顔料としては、緑色顔料であるハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、又は、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C. I. ピグメント・グリーン 7、36、37、又は 58 と、C. I. ピグメント・イエロー 138、C. I. ピグメント・イエロー 139、C. I. ピグメント・イエロー 150、C. I. ピグメント・イエロー 180 又は C. I. ピグメント・イエロー 185 との混合が好ましい。

30

緑色顔料と黄色顔料との質量比は、十分な色純度を得ること、及び NTSC 目標色相からのずれを抑制する観点から、100：5～100：150 が好ましい。質量比としては 100：30～100：120 の範囲が特に好ましい。

【0134】

本発明の着色感光性組成物は、緑色の着色感光性組成物に適用した場合において、着色層が加熱されても、所望としない着色が生じることがないので、輝度が高く保持できることから効果的である。

40

【0135】

青色層（B）用の顔料としては、青色顔料であるフタロシアニン系顔料を単独で、若しくは、これとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば、C. I. ピグメント・ブルー 15：6 と C. I. ピグメント・バイオレット 23 との混合が好ましい。

青色顔料と紫色顔料との質量比は、100：0～100：50 が好ましく、より好ましくは 100：5～100：30 である。

【0136】

本発明の着色感光性組成物は、青色の着色感光性組成物に適用したときにおいても、着色層が加熱されても開始剤に起因する着色が少なく黄色に着色しないので効果的である。

50

【0137】

本発明では、特に着色剤として有機顔料を用い、且つ顔料の微細化工程あるいは分散工程で、顔料を高分子化合物で被覆したものをを用いることが好ましい。顔料を高分子化合物で被覆することによって微細化された顔料においても、2次凝集体の形成が抑制され、1次粒子の状態で分散させることができる分散性が向上された被覆顔料、分散させた1次粒子が安定的に維持される分散安定性に優れた被覆顔料を用いることがより好ましい。

【0138】

本発明で好適な態様である被覆顔料とは、高分子化合物で顔料が被覆されたものであるが、被覆とは微細化で生じた表面活性の高い顔料の新界面が、高分子化合物との強い静電的作用によって、該高分子化合物の強固な被覆層を形成するため、より高い分散安定性を有する被覆顔料が得られるものと考えられる。即ち、本発明においては、被覆処理後の顔料は、高分子化合物を溶解する有機溶剤で洗浄しても、被覆した高分子化合物はほとんど遊離しない。

10

【0139】

本発明でいう被覆顔料は、有機顔料などの顔料粒子が側鎖に複素環等の極性基を有する高分子化合物で被覆されているものであり、該高分子化合物が顔料粒子表面の一部或いは全部に強固に被覆されることでより高い分散安定性の効果を奏するものであり、一般的な高分子分散剤が顔料に吸着してなるものとは異なるものである。この被覆状態は以下に示す有機溶剤による洗浄で高分子化合物の遊離量（遊離率）を測定することにより確認できる。即ち、単に吸着してなる高分子化合物は有機溶剤による洗浄によりそのほとんど、具体的には、65%以上が遊離、除去されるが、本発明の如く表面被覆された顔料の場合には遊離率は極めて少なく、30%以下である。

20

【0140】

前記遊離量（遊離率）は、被覆処理後の顔料を1-メトキシ-2-プロパノールで洗浄して、算出する。即ち、顔料10gを1-メトキシ-2-プロパノール100ml中に投入し、振とう機を用いて室温で3時間振とうさせ、その後遠心分離機で80,000rpmで8時間かけて顔料を沈降させ、上澄み液部分の固形分の質量を乾燥法により求める。この固形分の質量と、顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量との比から、遊離率（%）を算出する。

【0141】

市販等の顔料についての前記遊離量（遊離率）は、以下の方法で測定できる。即ち、顔料を溶解する溶剤（例えばジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、蟻酸、硫酸など）で、顔料全体を溶解した後に、高分子化合物と顔料とに、溶解性の差を利用して有機溶剤で分離して、「顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量」として算出する。別途、顔料を1-メトキシ-2-プロパノールで洗浄して、得られた上記の遊離量を、この「顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量」で除して遊離率（%）を求める。

30

遊離率は小さいほど顔料への被覆率が高く、分散性、分散安定性が良好である。遊離率の好ましい範囲は30%以下、より好ましくは20%以下、最も好ましくは15%以下である。理想的には0%である。

【0142】

被覆処理は、顔料の微細化工程で同時に行うことが好ましく、具体的には、(i) 顔料と、(ii) 水溶性の無機塩と、(iii) 実質的に(ii)を溶解しない少量の水溶性の有機溶剤、及び(iv) 高分子化合物を加え、ニーダー等で機械的に混練して混合物を得る工程（ソルトミリング工程と称する）、この混合物を水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌しスラリー状とする工程、及び、このスラリーを濾過、水洗して必要により乾燥する工程を経て実施される。

40

【0143】

上記したソルトミリングについて、さらに具体的に説明する。

まず、(i) 有機顔料と(ii) 水溶性の無機塩の混合物に、湿潤剤として少量の(iii) 水溶性の有機溶剤を加え、ニーダー等で強く練り込んだ後、この混合物を水中に投入し

50

、ハイスピードミキサー等で攪拌しスラリー状とする。次に、このスラリーを濾過、水洗して必要により乾燥することにより、微細化された顔料が得られる。なお、油性のワニスに分散して用いる場合には、乾燥前の処理顔料（濾過ケーキと呼ぶ）を一般にフラッシングと呼ばれる方法で、水を除去しながら油性のワニスに分散することも可能である。また水系のワニスに分散する場合は、処理顔料は乾燥する必要がなく、濾過ケーキをそのままワニスに分散することができる。

【0144】

ソルトミリング時に上記 (iii) 有機溶剤に (iv) 少なくとも一部可溶な樹脂を併用することにより、さらに微細で、表面が (iv) 少なくとも一部可溶な樹脂による被覆された、乾燥時の顔料の凝集が少ないものが得られる。

なお、(iv) 高分子化合物を加えるタイミングは、ソルトミリング工程の初期にすべてを添加してもよく、分割して添加してもよい。また分散工程で添加することも可能である。

【0145】

顔料の被覆に用いる高分子化合物は、顔料への吸着性基を有するものなら何でもよい。特に、側鎖に複素環を有する高分子化合物が好ましい。本発明における後述する (B) バインダー樹脂も顔料の被覆に用いる高分子化合物として好ましいものである。

このような高分子化合物としては、例えば特開 2008-83089 号公報の段落番号 [0029] ~ [0030]、特開 2009-62457 号公報の段落番号 [0044] ~ [0047] に開示されているものが使用できる。

【0146】

上記した被覆処理した顔料を用いる場合でも、分散剤の少なくとも 1 種を使用して顔料を分散し、顔料分散組成物として使用することがさらに好ましい。この分散剤の含有により、顔料の分散性をさらに向上させることができる。

分散剤としては、例えば、公知の顔料分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。

【0147】

具体的には、多くの種類の化合物を使用可能であり、例えば、オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)、(メタ) アクリル酸系 (共) 重合体ポリフロー No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5 (共栄社化学工業 (株) 製)、W 0 0 1 (裕商 (株) 社製) 等のカチオン系界面活性剤；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、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、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、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7 (裕商 (株) 社製) 等のアニオン系界面活性剤；E F K A-4 6、E F K A-4 7、E F K A-4 7 E A、E F K A ポリマー 1 0 0、E F K A ポリマー 4 0 0、E F K A ポリマー 4 0 1、E F K A ポリマー 4 5 0 (いずれもチバ・スペシャルティケミカル社製)、ディスパースエイド 6、ディスパースエイド 8、ディスパースエイド 1 5、ディスパースエイド 9 1 0 0 (いずれもサンノブコ社製) 等の高分子分散剤；

【0148】

ソルスパース 3 0 0 0、5 0 0 0、9 0 0 0、1 2 0 0 0、1 3 2 4 0、1 3 9 4 0、1 7 0 0 0、2 4 0 0 0、2 6 0 0 0、2 8 0 0 0 などの各種ソルスパース分散剤 (日本ルーブリゾール (株) 製)；アデカプルロニック L 3 1、F 3 8、L 4 2、L 4 4、L 6 1、L 6 4、F 6 8、L 7 2、P 9 5、F 7 7、P 8 4、F 8 7、P 9 4、L 1 0 1、P 1 0 3、F 1 0 8、L 1 2 1、P-1 2 3 (旭電化 (株) 製) 及びイソネット S-2 0 (三洋化成 (株) 製)、D i s p e r b y k 1 0 1、1 0 3、1 0 6、1 0 8、1 0 9、1 1 1、1 1 2、1 1 6、1 3 0、1 4 0、1 4 2、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 6、1 6 7、1 7 0、1 7 1、1 7 4、1 7 6、1 8 0、1 8 2、2 0 0 0、2 0 0 1、2 0 5 0、2 1 5 0、L P N 6 9 1 9、L P N 2 1 1 1 6、L P N 2 1 3 2 4 (ビック

10

20

30

40

50

ケミー社製)が挙げられる。その他、アクリル系共重合体など、分子末端もしくは側鎖に極性基を有するオリゴマーもしくはポリマーが挙げられる。

【0149】

分散剤の含有量としては、既述の顔料の質量に対して、1～100質量%が好ましく、3～70質量%がより好ましい。

【0150】

顔料誘導体は、顔料の被覆に用いる高分子化合物の一つであり、必要に応じて、着色感光性樹脂組成物に添加される。分散剤と親和性のある部分あるいは極性基を導入した顔料誘導体を顔料表面に吸着させ、これを分散剤の吸着点として用いることで、顔料を微細な粒子として感光性樹脂組成物中に分散させ、その再凝集を防止することができ、コントラストが高く、透明性に優れたカラーフィルタを構成するのに有効である。

10

【0151】

顔料誘導体は、具体的には有機顔料を母体骨格とし、側鎖に酸性基や塩基性基、芳香族基を置換基として導入した化合物である。有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体としては、例えば、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報等に記載されているものを使用できる。

20

【0152】

顔料誘導体の含有量としては、顔料の質量に対して、1質量%～30質量%が好ましく、3質量%～20質量%がより好ましい。該含有量が前記範囲内であると、粘度を低く抑えながら、分散を良好に行なえると共に分散後の分散安定性を向上させることができ、透過率が高く優れた色特性が得られ、カラーフィルタを作製するときには良好な色特性を有する高コントラストに構成することができる。

【0153】

分散の方法は、例えば、顔料と分散剤を予め混合してホモジナイザー等で予め分散しておいたものを、ジルコニアビーズ等を用いたビーズ分散機等を用いて微分散させることによって行うことができる。

30

【0154】

本発明において着色剤として染料を用いる場合は、均一に溶解された着色感光性樹脂組成物が得られる。

着色剤として使用可能な染料としては、特に制限はなく、従来カラーフィルタ用途として用いられている公知の染料を使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の色素である。

40

50

【0155】

化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントゲン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。

【0156】

本発明の着色感光性樹脂組成物における着色剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、質量分率で15質量%～60質量%であることが好ましく、20質量%～50質量%がより好ましく、20質量%～45質量%がさらに好ましい。

10

【0157】

< (B) バインダー樹脂 >

本発明の着色感光性樹脂組成物は、バインダー樹脂を少なくとも1種含む。

バインダー樹脂としては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に用いることができる。

バインダー樹脂としては、着色剤に対してバインダーとして作用し、かつ、着色パターン形成する際に、現像処理工程にて用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ性現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0158】

バインダー樹脂の重量平均分子量としては、10000～100000の範囲であることが好ましく、より好ましくは10000～50000の範囲、さらに好ましくは10000～40000の範囲である。バインダー樹脂の重量平均分子量がこの範囲内にあると、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いて形成されるパターンの現像性、直線性がさらに良好となる。

20

【0159】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、耐溶剤性、表面平滑性、及び耐熱性の観点から、バインダー樹脂として、分子内に重合性基を有するバインダー樹脂を含有することがより好ましい。

【0160】

バインダー樹脂が分子内に有する重合性基の例としては、エチレン性不飽和基（例えば、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基等）などが挙げられ、エチレン性不飽和基が好ましい。また、分子内に重合性基を有するバインダー樹脂は、重合性基の他、水酸基、イソシアネート基、カルボキシ基等を有することが好ましい。

30

【0161】

分子内に重合性基を有するバインダー樹脂としてより好ましくは、以下に詳述する、分子内に (B-1) 一般式 (II) で表される構造単位、(B-2) N位一置換マレイミド基を有する構造単位、及び (B-3) 一般式 (III) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂（以下、適宜「特定バインダー樹脂」と称する。）が挙げられる。

【0162】

（特定バインダー樹脂）

特定バインダー樹脂は、分子内に、(B-1) 下記一般式 (II) で表される構造単位、(B-2) N位一置換マレイミド基を有する構造単位、及び (B-3) 下記一般式 (III) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むものである。

40

【0163】

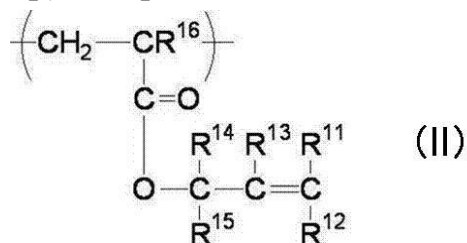
〔(B-1) 一般式 (II) で表される構造単位〕

以下、下記一般式 (II) で表される構造単位を、適宜、「構造単位 (B-1)」と称する。

【0164】

50

【化 2 2】



【0165】

一般式 (II) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。

10

【0166】

一般式 (II) における $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～12 のアルキル基又は炭素数 5～14 のアリール基が好ましく、中でも、水素原子、臭素原子、塩素原子、シアノ基、炭素数 1～7 のアルキル基又は炭素数 5～10 のアリール基がより好ましい。

前記アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては直鎖、分岐、又は環状であってもよく、メチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*t*-ブチル基などがあげられ、炭素数 1～7 のアルキル基が好ましい。また、前記アリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数 1～7 のアルキル基又は炭素数 5～14 のアリール基などが挙げられ、好ましくはフェニル基、フリル基、ナフチル基である。

20

【0167】

これらのうち、一般式 (II) として好ましいものは、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ がそれぞれ独立に水素原子、メチル基、フェニル基又はハロゲン原子であり、 R^{16} が水素原子又はメチル基であるものである。

【0168】

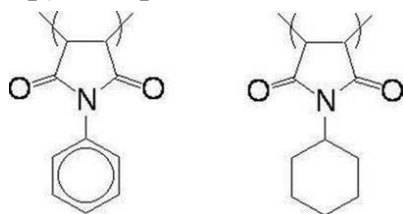
〔(B-2) N位-置換マレイミド基を有する構造単位〕

以下、(B-2) N位-置換マレイミド基を有する構造単位を、適宜、「構造単位 (B-2)」と称する。構造単位 (B-2) としては、例えば、下記に示す構造単位が挙げられる。

30

【0169】

【化 2 3】



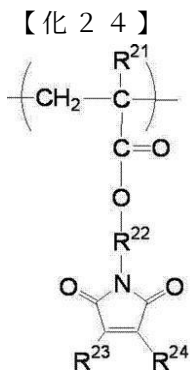
【0170】

〔(B-3) 一般式 (III) で表される構造単位〕

40

以下、下記一般式 (III) で表される構造単位を、適宜、「構造単位 (B-3)」と称する。

【0171】



(III)

10

【0172】

一般式 (III) 中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は炭素数 1～6 のアルキレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 4 以下のアルキル基を表す。 R^{23} と R^{24} とは互いに結合して炭素環を形成していてもよい。

【0173】

一般式 (III) として好ましいものは、 R^{21} が水素原子で、 R^{22} がメチレン基又はエチレン基で、 R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して 6 員環を形成しているものである。

【0174】

特定バインダー樹脂は、分子内に、構造単位 (B-1)、構造単位 (B-2)、及び構造単位 (B-3) からなる群より選択される構造単位を少なくとも 1 種有すればよいが、2 種以上有してもよい

20

【0175】

。

各構造単位を複数含む場合、構造単位 (B-1) と構造単位 (B-2) との組み合わせのように、互いに異なる群に属する構造単位同士でもよく、同じ構造単位、例えば、構造単位 (B-1) に属する互いに異なる構造単位同士でもよい。

特定バインダー樹脂としては、前記各構造単位のなかでも、構造単位 (B-1) を少なくとも有することが好ましい。

【0176】

特定バインダー樹脂は、分子内に、(B-1) 一般式 (I) で表される構造単位、(B-2) N 位一置換マレイミド基を含む構造単位、及び (B-3) 一般式 (II) で表される構造単位を、合計で 50 モル% 以上 90 モル% 以下有することが好ましく、50 モル% 以上 80 モル% 以下含むことがより好ましく、60 モル% 以上 80 モル% 以下含むことがさらに好ましい。

30

特定バインダー樹脂における前記各構造単位の総量が上記範囲内にあると、現像ラチチュードが良好となり、露光後の現像時における膜減りが少なくなり、得られた硬化膜の表面平滑性が良好となる。

【0177】

なお、なかでも、特定バインダー樹脂は、構造単位 (B-1) を 20 モル% 以上 90 モル% 以下で含むことがより好ましく、構造単位 (B-1) を 50 モル% 以上 80 モル% 以下、構造単位 (B-2) を 50 モル% 以上 80 モル% 以下、構造単位 (B-3) を 50 モル% 以上 80 モル% 以下含む態様が更に好ましい。

40

【0178】

〔酸性基を有する構造単位〕

特定バインダー樹脂は、さらに、分子内に、酸性基を有する構造単位を有してもよい。

酸性基を有する構造単位としては、カルボキシ基含有不飽和単量体由来の構造単位を挙げることができる。

【0179】

カルボキシ基含有不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン

50

酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物類；3個以上の不飽和多価カルボン酸又はその無水物類；コハク酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕等の2個以上の多価カルボン酸のモノ〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕エステル類； ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート類等である。

これらのカルボキシ基含有不飽和単量体のうち、コハク酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）及びフタル酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）は、それぞれM-5300及びM-5400（東亜合成（株）製）の商品名で市販されている。

特定バインダー樹脂中、カルボキシ基含有不飽和単量体由来の構造単位は、単独で又は2種以上含まれていてもよい。

【0180】

これらの中で、好ましい酸性基を有する構造単位としては、カルボン酸、カルボン酸のカルコゲン類縁体、カルボヒドラゾン酸〔 $\text{RC}(=\text{NNH}_2)\text{OH}$ 〕、カルボキシミド酸〔 $\text{RC}(=\text{NH})\text{OH}$ 〕、スルホン酸〔 $\text{RS}(\text{O})_2\text{OH}$ 〕、スルフィン酸〔 $\text{RS}(\text{O})\text{OH}$ 〕、スルフェン酸〔 RSOH 〕、セレノン酸〔 $\text{RSe}(\text{O})_2\text{OH}$ 〕、セレニン酸〔 $\text{RSe}(\text{O})\text{OH}$ 〕、セレネン酸〔 RSeOH 〕、リン酸とその酸性関連化合物、ケイ酸、ホウ酸の類縁体に由来する構造単位であり、特に好ましいものはアクリル酸、メタクリル酸、及びリン酸に由来する構造単位である。

【0181】

特定バインダー樹脂が酸性基を有する構造単位を含む場合、その含有量は、5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上30モル%以下がより好ましい。この範囲内にあると、現像時の表面平滑度と耐熱性が更に良好となる。

【0182】

特定バインダー樹脂は前述の各構造単位に加えて、更に、他の構造単位を含んでいてもよい。他の構造単位としては、下記の不飽和単量体に由来する構造単位を挙げることができる。

スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*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等の芳香族ビニル化合物；

インデン、1-メチルインデン等のインデン類；

【0183】

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングルコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングルコール（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

ート等の不飽和カルボン酸エステル類；

【0184】

2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、3-アミノプロピル（メタ）アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；オキセタニル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸オキセタニルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；

（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；

（メタ）アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；

1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；

ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；

これらの不飽和単量体由来の構造単位は、単独で又は2種以上を含んでもよい。

【0185】

以下に、特定バインダー樹脂の例示化合物1-1～1-8、及び、例示化合物2～40を示す。特定バインダー樹脂は、上記要件を満たす限りにおいて、これらの例示化合物に限定されるものではない。

【0186】

【化25】

例示化合物	組成(モル%)	モル比	重量平均分子量
1-1		80/20	35000
1-2		95/5	35000
1-3		50/50	35000
1-4		80/20	100000
1-5		80/20	10000
1-6		80/20	20000
1-7		80/20	50000
1-8		40/60	35000

【0187】

【化 2 6】

例示 化合物	組成	モル比	重量平均 分子量
2	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} & \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2 & \end{array}$	80/20	35000
3	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-C)-} & \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH-} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80/20	35000
4	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} & \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{O-CH-C=CH}_2 & \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{CH}_3 \end{array}$	80/20	35000
5	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} & \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH-} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80/20	35000
6	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-C)-} & \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH-} & \\ & \\ & \text{CN} \end{array}$	80/20	35000
7	$\begin{array}{cc} \text{-(CH}_2\text{-C)-} & \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C=O} & \text{COOH} \\ & \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH-} & \\ & \\ & \text{Cl} \end{array}$	80/20	35000
8	$\begin{array}{ccc} \text{-(CH}_2\text{-C)-} & \text{-(CH}_2\text{-C)-} & \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\ & & \\ \text{CO}_2\text{-CH=CH}_2 & \text{CO}_2\text{H} & \text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70/20/10	35000

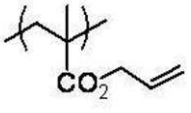
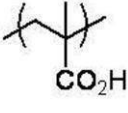
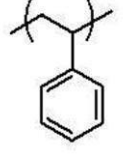
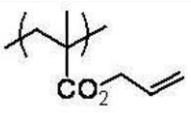
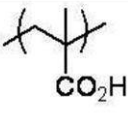
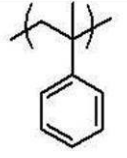
【 0 1 8 8 】

10

20

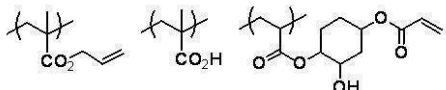
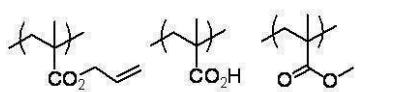
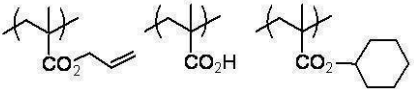
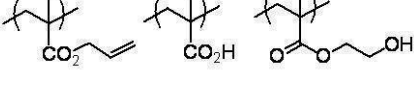
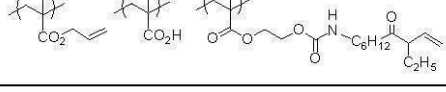
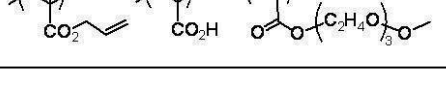
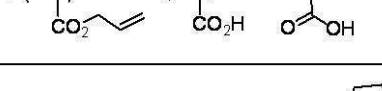
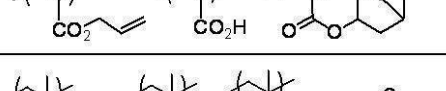
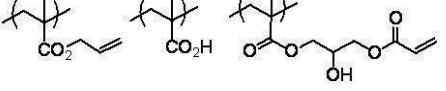
30

【化 2 7】

例示 化合物	組成	モル比	重量平均 分子量
9	  	70/20/10	35000
10	  	70/20/10	35000

【 0 1 8 9】

【化 28】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
11		70/20/10	35000
12		70/20/10	35000
13		70/20/10	35000
14		70/20/10	35000
15		70/20/10	35000
16		70/20/10	35000
17		70/20/10	35000
18		70/20/10	35000
19		70/20/10	35000
20		70/20/10	35000

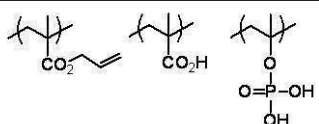
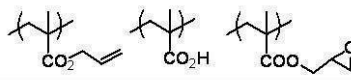
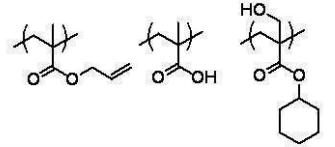
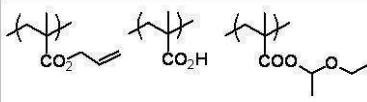
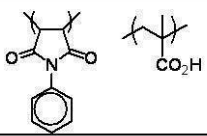
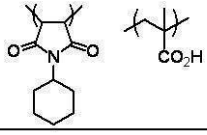
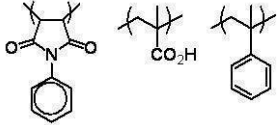
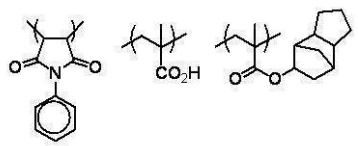
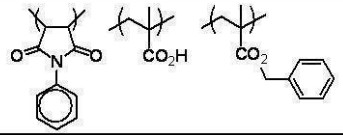
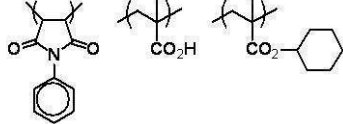
【0190】

10

20

30

【化 2 9】

例示 化合物	組成	モル比	重量平均 分子量
21		70/20/10	35000
22		70/20/10	35000
23		70/20/10	35000
24		70/20/10	35000
25		80/20	35000
26		80/20	35000
27		70/20/10	35000
28		70/20/10	35000
29		70/20/10	35000
30		70/20/10	35000

【0 1 9 1】

10

20

30

【化 3 0】

例示化合物	組成(モル%)	モル比	重量平均分子量
31		30/50/20	35000
32		30/50/20	35000
33		50/30/20	35000
34		50/30/20	35000
35		70/30	20000
36		70/30	20000

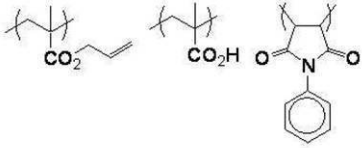
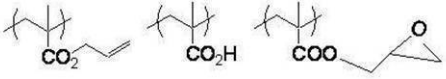
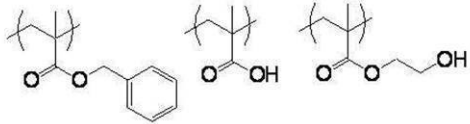
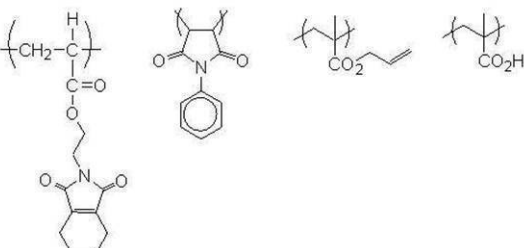
【 0 1 9 2】

10

20

30

【化 3 1】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
37		60/20/20	35000
38		30/20/20	35000
39		60/21/19	14000
40		25/25/25/25	30000

10

20

【0193】

(他のバインダー樹脂)

本発明の着色感光性組成物においては、バインダー樹脂として、特定バインダー樹脂を好適な例として上記した分子内に重合性基を有するバインダー樹脂以外の他のバインダー樹脂を適用してもよい。他のバインダー樹脂は、特定バインダー樹脂と併用してもよいし、単独で用いてもよいが、特定バインダー樹脂と併用することがより好ましい。

30

【0194】

他のバインダー樹脂としては、カルボキシ基を有するアクリル系共重合体が好ましく、特に、1個以上のカルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体が好ましい。

【0195】

他のバインダー樹脂の具体例としては、

(メタ)アクリル酸／メチル(メタ)アクリレート共重合体、
 (メタ)アクリル酸／ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、
 (メタ)アクリル酸／2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート／ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、
 (メタ)アクリル酸／メチル(メタ)アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
 (メタ)アクリル酸／メチル(メタ)アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
 (メタ)アクリル酸／ベンジル(メタ)アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
 (メタ)アクリル酸／ベンジル(メタ)アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、

40

50

(メタ) アクリル酸／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、
(メタ) アクリル酸／2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート／ベンジル (メタ) アクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、
等を挙げることができる。

【0196】

また、下記のようなエポキシ環、オキセタン環を含む樹脂も使用できる。
スチレン／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0², ⁶] デカン-8-
イル／メタクリル酸グリシジル共重合体、
スチレン／アクリル酸／アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0², ⁶] デカン-8-
イル／アクリル酸グリシジル共重合体、
ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／3-(メタクリロイルオキシメチル) オキセタン
／ ϵ -ブチルメタクリレート共重合体、
ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エ
チルオキセタン／スチレン共重合体、

【0197】

ブタジエン／スチレン／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0², ⁶
] デカン-8-イル／メタクリル酸グリシジル共重合体、
ブタジエン／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0², ⁶] デカン-
8-イル／メタクリル酸グリシジル共重合体、
スチレン／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0², ⁶] デカン-8-
イル／メタクリル酸-6, 7-エポキシヘブチル共重合体、
スチレン／アクリル酸／無水マレイン酸／メタクリル酸-6, 7-エポキシヘブチル共重
合体、
 ϵ -ブチルメタクリレート／アクリル酸／無水マレイン酸／メタクリル酸-6, 7-エポ
キシヘブチル共重合体、
スチレン／メタクリル酸／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、
p-メトキシスチレン／メタクリル酸／シクロヘキシルアクリレート／メタクリル酸グリ
シジル共重合体。

これらの他のバインダー樹脂は、1種のみで用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0198】

本発明の着色感光性樹脂組成物におけるバインダー樹脂の含有量は、着色感光性樹脂組成物の固形分に対して、5質量%～50質量%の範囲が好ましく、5質量%～40質量%の範囲がより好ましい。

【0199】

<(C) 重合性化合物>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、重合性化合物を含有する。

なお、前記(B) バインダー樹脂が重合性基を有する場合、該バインダー樹脂は、(C) 重合性化合物には包含されない。

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。

また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応生成物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応生成物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。)

10

なお、本明細書ではアクリレートとメタクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと記載する。

【0200】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(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、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリ(メタ)アクリレート、

20

30

【0201】

ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましいものとして挙げられる。

【0202】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

40

50

【0203】

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0204】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

10

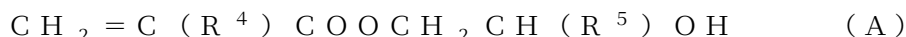
【0205】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

20

【0206】

一般式(A)



(但し、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示す。)

【0207】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

30

【0208】

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。

40

また、市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、DPHA(日本化薬(株)製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学(株)製)が好ましい。

更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0209】

本発明の着色感光性樹脂組成物における重合性化合物の好ましい態様は、分子内に重合

50

性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との混合物を用いることである。分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物、および分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物としては、好ましくは以下の化合物である。

【0210】

分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物の例としては、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、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、およびU-6HA、U-15HA、UA-32P、UA-7200（以上、新中村化学工業（株）製）、TO-2248、2349、1382（以上、東亜合成（株）製）などである。また、ネオペンチルグリコールオリゴ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールオリゴ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールオリゴ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンオリゴ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールオリゴ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、およびエポキシ（メタ）アクリレート等の分子内に（メタ）アクリル基を5以上15以下含む化合物が挙げられるが、このようなオリゴマーの場合には分子量として1000～5000の範囲であることが好ましい。

10

【0211】

分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO（プロピレンオキサイド）変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンEO（エチレンオキサイド）変性トリ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

20

【0212】

分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との混合物を用いる場合、分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との比は、分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物：分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物が質量換算で60：40～95：5の範囲が好ましく、70：30～90：10の範囲がより好ましい。

30

【0213】

重合性化合物の含有量の合計は、本発明の着色感光性樹脂組成物層中の全固形分中、10質量%～50質量%であることが好ましく、15質量%～40質量%であることがより好ましく、15質量%～30質量%であることが更に好ましい。

重合性化合物の含有量が上記範囲であると、得られる硬化膜の耐熱性が良好となり、塗膜形成時、或いは、ポストバーク後のシワの発生が抑制され、表面粗さが小さく平滑な硬化膜が形成される。

【0214】

本発明の着色感光性樹脂組成物において、重合性化合物と後述する前記（D）成分を含む光重合開始剤との質量比「光重合開始剤／重合性化合物」は0.1以上2.0以下であり、好ましくは0.1以上1.0以下であり、特に好ましくは0.1以上0.8以下である。上記範囲内とすることで、パターン形成性が良好で、基板との密着性に優れる。また、露光・現像後のマスク太り量が充分であり、パターン剥離が抑制される。

40

【0215】

< E > 多官チオール化合物

本発明の着色感光性樹脂組成物には、多官能チオール化合物を含む。

本発明において「多官能チオール化合物」とは、チオール基を分子内に2個以上有する化合物を意味する。多官能チオール化合物は、チオール基を分子内に2～6個有することが好ましく、感度及び硬化膜の着色抑制の観点からは、2～4個有するもの（2官能～4

50

官能)がより好ましく、感度、硬化膜の着色抑制、及び直線性に優れたパターン形成性の観点からは、チオール基を分子内に2個有するもの(2官能)が特に好ましい。

【0216】

多官能チオール化合物としては、分子量100以上の化合物が好ましく、分子量100~1500であることが好ましく、分子量150~1000の化合物が更に好ましい。

【0217】

多官能チオール化合物の例としては、エチレングリコールビスチオプロピオネート(EGTP)、ブタンジオールビスチオプロピオネート(BDTP)、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート(TMTP)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(PETP)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等の多官能チオール化合物が挙げられ、これらの中でも、ブタンジオールビスチオプロピオネート(BDTP)がより好ましい。

【0218】

多官能チオール化合物としては、市販品を用いることもできる。市販品の例としては、カレンズ(登録商標、以下同様)MT BD1、カレンズ MTPE1、カレンズMTNR1(以上、昭和電工(株)製)等が挙げられる。

【0219】

本発明の着色感光性組成物における多官能チオール化合物の含有量は、該組成物の全固形分に対して、0.1質量%~10質量%が好ましく、0.3質量%~5.0質量%がより好ましく、0.3質量%~3.0質量%が更に好ましい。

【0220】

また、本発明の効果を損ねない範囲で、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、βメルカプトナフタレン、N-フェニル-メルカプトベンゾイミダゾール等の単官能チオール化合物を併用してもよい。

【0221】

<(F) 溶剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、溶剤を含む。本発明の着色感光性樹脂組成物は、該組成物が含有する各成分を溶剤に溶解又は分散させて調製することができる。

【0222】

溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、及び3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、及び3-エトキシプロピオン酸エチルなど)、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピルなどの2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、及び2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチルなど)、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシソブタン酸メチル、2-オキシソブタン酸エチル、1,3-ブタンジオールジアセテート等;

【0223】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール

10

20

30

40

50

ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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メチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール n -プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール n -プロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール n -ブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等；

10

【0224】

アルコキシアルキルアセテート類、例えば、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-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、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート等；

20

【0225】

ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；

アルコール類、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等；

芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0226】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、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等が好適である。

30

溶剤は、単独で用いる以外に、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0227】

< (G) 増感色素 >

本発明の着色感光性樹脂組成物は、更に、増感色素を含有することが好ましい。

40

このような増感色素としては、公知の分光増感色素又は染料、又は光を吸収して光重合開始剤と相互作用する染料又は顔料が挙げられる。

増感色素は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0228】

本発明に用いることのできる増感色素として好ましい分光増感色素又は染料は、多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、ア

50

クリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、フタロシアニン類（例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン）、ポルフィリン類（例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン）、クロロフィル類（例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル）、金属錯体、アントラキノン類、（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、及び、下記に列挙するアミン化合物、等が挙げられる。

【0229】

増感色素として好適なアミン系化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、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）ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0230】

これらの増感色素の中でも、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、及び、2，4-ジエチルチオキサントンが特に好ましい。

【0231】

本発明の着色感光性樹脂組成物における増感色素の含有量は、分光増感による感度の向上、添加による着色悪化を抑制する等の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分の質量に対し、0.5質量%～10質量%の範囲が好ましく、0.5質量%～5.0質量%の範囲がより好ましく、0.5質量%～3.0質量%の範囲が更に好ましい。

【0232】

<その他の成分>

本発明の着色感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、界面活性剤、熱硬化性樹脂、有機カルボン酸、シランカップリング剤、重合禁止剤、可塑剤などのその他の成分を含有してもよい。

【0233】

（界面活性剤）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含むことができる。

顔料濃度を大きくすると塗布液のチキソ性が一般的に大きくなるため、基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布又は転写して着色感光性樹脂組成物層（着色層塗膜）形成後の膜厚ムラを生じやすい。また特に、スリットコート法による着色感光性樹脂組成物層（着色層塗膜）形成では、乾燥までに着色感光性樹脂組成物層形成用の塗布液がレベリングして均一な厚みの塗膜を形成することが重要である。

このため、着色感光性樹脂組成物中に適切な界面活性剤を含有させることが好ましい。上記界面活性剤としては、特開2003-337424号公報、特開平11-133600号公報に開示されている界面活性剤が、好適なものとして挙げられる。

塗布性を向上するための界面活性剤としてはノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等が添加される。

【0234】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール類、ポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシプロピレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシプロピレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0235】

具体的には、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシ

10

20

30

40

50

プロピ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などのポリオキシアルキ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ポリスチリル化エーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-プロピレンポリスチリル化エーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシアルキレンジアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0236】

これらの具体例は、例えば、アデカプルロニックシリーズ、アデカノールシリーズイ、テトロニックシリーズ（以上、ADEKA（株）製）、エマルゲンシリーズ、レオドールシリーズ（以上、花王（株）製）、エレミノールシリーズ、ノニポールシリーズ、オクタポールシリーズ、ドデカポールシリーズ、ニューポールシリーズ（以上、三洋化成（株）製）、パイオニンシリーズ（竹本油脂（株）製）、ニッサンノニオンシリーズ（日油（株）製）などである。これらの市販されているものが適宜使用できる。好ましいHLB値は8～20、更に好ましくは10～17である。

【0237】

フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル又はフルオロアルキレン基を有する化合物を好適に用いることができる。

具体的市販品としては、例えばメガファックF142D、同F172、同F173、同F176、同F177、同F183、同F780、同F781、同F782、同F784、同F552、同F554、同R30、同R08（以上、DIC（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子（株）製）、エフトップEF351、同352、同801、同802（以上、JEMCO（株）製）などである。

【0238】

シリコン系界面活性剤としては、例えばトーレシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、同SF-8428、同DC-57、同DC-190（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452（以上、GE東芝シリコン（株）製）等を挙げることができる。

これらのうちで、本発明に好ましい界面活性剤としては、メガファックF780、同F781、同F782、同F784、同F552、及び同F554（以上、DIC（株）製）である。

【0239】

界面活性剤の含有量は、形成される硬化膜の表面性状及び平滑性の観点から、着色感光性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下であり、更に好ましくは0.5質量部以下である。

【0240】

（熱硬化性樹脂）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、所望により、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂等の熱硬化性樹脂を含有することができる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、ビフェニル型、脂環式エポキシ化合物などである。

【0241】

例えばビスフェノールA型としては、エポトートYD-115、YD-118T、YD-127、YD-128、YD-134、YD-8125、YD-7011R、ZX-1

10

20

30

40

50

059、YDF-8170、YDF-170など（以上、東都化成（株）製）、デナコールEX-1101、EX-1102、EX-1103など（以上、ナガセケムテックス（株）製）、プラクセルGL-61、GL-62、G101、G102（以上、ダイセル化学工業（株）製）の他に、これらの類似のビスフェノールF型、ビスフェノールS型も挙げることができる。またEbecryl

3700、3701、600（以上、ダイセルユーシービー製）などのエポキシアクリレートも使用可能である。

【0242】

クレゾールノボラック型としては、エポトートYDPN-638、YDPN-701、YDPN-702、YDPN-703、YDPN-704など（以上、東都化成（株）製）、デナコールEM-125など（以上、ナガセ化成製）、ビフェニル型としては3, 5, 3', 5'-テトラメチル-4, 4'-ジグリシジルビフェニルなどが挙げられる。

【0243】

脂環式エポキシ化合物としては、セロキサイド2021、2081、2083、2085、エポリードGT-301、GT-302、GT-401、GT-403、EHPE-3150（以上、ダイセル化学製）、サントートST-3000、ST-4000、ST-5080、ST-5100など（以上、東都化成（株）製）などを挙げることができる。他にアミン型エポキシ樹脂であるエポトートYH-434、YH-434L、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格中にダイマー酸を変性したグリシジルエステル等も使用できる。

【0244】

これらのエポキシ樹脂の中で、好ましくはノボラック型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物が好ましく、エポキシ当量が180～250のものが特に好ましい。このような素材としてはエピクロンN-660、N-670、N-680、N-690、YDCN-704L（以上、DIC（株）製）、EHPE3150（ダイセル化学工業（株）製）を挙げることができる。

【0245】

オキセタン樹脂としては、アロンオキセタンOXT-101、OXT-121、OXT-211、OXT-221、OXT-212、OXT-610、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

またオキセタン樹脂は、単独で又はアクリル系共重合体、エポキシ樹脂及びマレイミド樹脂と混合して使用することができる。特にエポキシ樹脂との併用で用いた場合には紫外光レーザー露光により発生した熱による反応性が高く、基板との密着性の観点から好ましい。

【0246】

エポキシ樹脂、オキセタン樹脂等の熱硬化性樹脂の着色感光性樹脂組成物中における含有量としては、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.5～15質量%が好ましく、1～10質量%がアルカリに対する溶解性と基板との密着性の両立の観点から好ましい。

【0247】

（有機カルボン酸）

着色感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成において、未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、着色感光性樹脂組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行なうことができる。

【0248】

有機カルボン酸の例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸

10

20

30

40

50

；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、メトキシフェノキシ酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0249】

（シランカップリング剤）

本発明の着色感光性樹脂組成物には、更なる基板との密着性向上の観点から、シランカップリング剤を使用することができる。

10

シランカップリング剤は、無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましい。また有機樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す基を有することが好ましく、そのような基としては（メタ）アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、グリシジル基、オキセタニル基を有するものが好ましく、その中でも（メタ）アクリロイル基又はグリシジル基を有するものが好ましい。

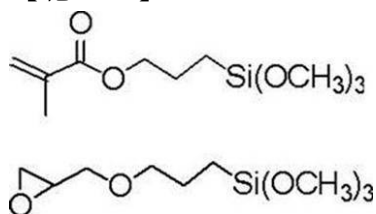
【0250】

即ち、本発明に用いるシランカップリング剤としては、アルコキシシリル基と、（メタ）アクリロイル基又はエポキシ基と、を有する化合物であることが好ましく、具体的には下記構造の（メタ）アクリロイルトリメトキシシラン化合物、グリシジルトリメトキシシラン化合物等が挙げられる。

20

【0251】

【化32】



【0252】

30

シランカップリング剤を用いる場合の含有量としては、本発明に用いられる着色感光性樹脂組成物中の全固形分中、0.2質量％～5.0質量％の範囲であることが好ましく、0.5質量％～3.0質量％がより好ましい。

【0253】

（重合禁止剤）

本発明においては、着色感光性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる熱重合防止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、フェノキサジン、フェノチアジン等が挙げられる。

40

【0254】

熱重合防止剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物に対して、0.01質量％～5質量％が好ましい。

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させることもできる。高級脂肪酸誘導体の含有量は、着色感光性樹脂組成物の0.5質量％～10質量％が好ましい。

【0255】

50

(可塑剤)

さらに、本発明においては、着色感光性樹脂組成物の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤等を加えてもよい。

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、重合性化合物とバインダー樹脂との合計質量に対し10質量%以下を添加することができる。

【0256】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、従来公知の露光手段により硬化させることができる。その中でも、本発明の着色感光性樹脂組成物は、紫外光の露光により高感度で硬化し、また、基板との高い密着性を示す。紫外光の露光手段としては、レーザー露光法及びプロキシミティ露光法のいずれでもよい。

本発明の着色感光性樹脂組成物は、カラーフィルタの着色パターン形成に好ましく使用することができる。

【0257】

《パターン形成方法、カラーフィルタ及びその製造方法》

本発明の着色感光性樹脂組成物、及び、これを用いたパターン形成方法は、液晶表示装置用カラーフィルタの製造に好適である。

以下、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を、液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法におけるパターンの形成方法として説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

【0258】

本発明のパターン形成方法は、本発明の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、着色層をパターン様に露光し露光部を硬化させる露光工程と、露光後の着色層における未硬化部を現像により除去してパターンを形成する現像工程と、を含むことを特徴とする。更に、必要に応じて、着色層をベークする工程（プリベーク工程）、及び、現像された着色層をベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、これらの工程をあわせて、パターン形成工程ということがある。

【0259】

〔着色層形成工程〕

本発明における着色層形成工程は、本発明の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する工程である。

基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板が挙げられる。さらに、プラスチック基板も使用可能である。これらの基板を用いて、格子状などにブラックマトリックスを形成し、格子の空いた部分に着色パターンが形成されることが好ましい。

【0260】

これらの基板上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。基板は大型（おおむね1辺1m以上）である方が、本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0261】

基板上に着色層を形成するために、本発明の着色感光性樹脂組成物を付与する方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布による付与方法を適用することができる。塗布法の中ではスリット塗布が精度と速さの観点で好ましい。

また、予め仮支持体上に上記塗布法によって形成した塗膜を、基板上に転写する付与方法を適用することもできる。

転写方法に関しては特開2006-23696号公報の段落番号[0023]、[0036]～[0051]や、特開2006-47592号公報の段落番号[0096]～[0108]

10

20

30

40

50

]に記載の作製方法を本発明においても好適に用いることができる。

【0262】

着色層の層厚（例えば、塗布厚）は、十分な色再現領域を得、且つ十分なパネルの輝度を得るために、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ となるように形成することが好ましく、 $1.5\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0263】

〔乾燥工程〕

上記のような着色感光性樹脂組成物の付与が終了した後、真空乾燥（VCD）により溶剤を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。またさらに、基板上の塗膜を加熱乾燥（プリベーク）させて着色層を得てもよい。

塗膜のプリベーク温度は、 $60^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、プリベーク時間は、30秒 $\sim$ 300秒が好ましく、80秒 $\sim$ 200秒がより好ましい。

【0264】

〔露光工程〕

本発明における露光工程は、着色層形成工程により形成れた着色層を、パターン様に露光をし、露光部を硬化させする工程である。

【0265】

露光に用いる光源としては、g線、h線、i線、j線等の紫外線の他に、紫外光レーザーなどが好ましい。

また、露光の方式としては、プロキシミティ露光方式、スパッター露光方式のほか、レーザー光源を用いた露光方式も好適に使用できる。

【0266】

レーザーの励起媒体としては、結晶、ガラス、液体、色素、気体などがあり、これらの媒質から固体レーザー、液体レーザー、気体レーザー、半導体レーザーなどの公知の紫外光に発振波長を有するレーザーを用いることができる。その中でも、レーザーの出力及び発振波長の観点から、固体レーザー、ガスレーザーが好ましい。

【0267】

本発明に用いる紫外光レーザーの露光波長としては、着色感光性樹脂組成物の感光波長に合致し感度がよい点で、300nm $\sim$ 380nmの範囲が好ましく、310nm $\sim$ 360nmの範囲がより好ましく、特に355nm波長レーザー露光法が好適である。

【0268】

具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーのNd:YAGレーザーの第三高調波（355nm）や、エキシマレーザーのXeCl（308nm）、XeF（353nm）を好適に用いることができる。

また、被露光物（パターン）の露光量としては、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

【0269】

本発明に用いる紫外光レーザーは、生産性の観点から、20Hz $\sim$ 2000Hzの周波数で発振されるパルスレーザーであることが好ましい。

【0270】

本発明に使用可能な露光装置としては特に制限はないが、市販されているものとしては、EGIS（ブイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン株式会社製）などが使用可能である。上記以外の装置も好適に用いられる。

【0271】

紫外光レーザーは光の平行度が良好で、露光の際にマスクを使用しないで、パターン露光ができるが、パターン形状が出力光の形状、プロファイルの影響を受ける。そのため、マスクを用いてパターンを露光した方が、パターンの直線性が高くなるので好ましい。

【0272】

〔現像工程〕

本発明における現像工程は、露光後の着色層における未硬化部を現像により除去して、パターンを形成する工程である。即ち、露光により露光部はパターン状に硬化しており、現像処理では、アルカリ現像処理を行うことにより、露光工程での未照射部分（未硬化部分）を、アルカリ水溶液に溶出させて除去し、光硬化した部分だけを残すことによって、パターンを形成させることができる。

【0273】

現像液としては、有機アルカリ現像液や無機アルカリ現像液又はその混合液が使用される。

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ性化合物を濃度が0. 001～10質量%、好ましくは0. 01～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後に純水で洗浄（リンス）する。

【0274】

現像温度としては20℃～35℃が好ましく、23℃～30℃がより好ましい。現像時間は、30秒～120秒が好ましく、40秒～90秒がより好ましい。これらのうち、現像温度と現像時間の好ましい組み合わせは、例えば、温度25℃では50秒～100秒であり、温度30℃では40秒～80秒であることが挙げられる。

また、シャワー圧は、0. 01MPa～0. 5MPaが好ましく、0. 05MPa～0. 3MPaが好ましく、0. 1MPa～0. 3MPaが好ましい。これらの条件を選択することによって、パターンの形状を、矩形にしたり、順テーパにしたり任意に設計することができる。

【0275】

〔ポストバーク工程〕

本発明においては、着色感光性樹脂組成物の硬化を完全なものとするために、現像された着色層をバークするポストバーク工程を設けることが好ましい。

バークする方法は、現像・リンス後のパターンを有する基板を、ホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で加熱することによって行うことができる。

バークの条件としては、温度は、150℃～260℃が好ましく、180℃～260℃がより好ましく、200℃～240℃が最も好ましい。バーク時間は、10分間～150分間が好ましく、20分間～120分間がより好ましく、20分間～90分間がもっとも好ましい。

【0276】

なお、RGB3色相、遮光層等、複数色相の着色パターンを形成するときは、着色層の形成、露光、現像、及びバークのサイクルを、所望の色相数だけ繰り返してもよいし、色相ごとに着色層の形成、露光、及び現像を行ってから、最後に全色相分まとめてバークを行なってもよい。これにより、所望の色相よりなる着色画素を備えたカラーフィルタが作製される。

【0277】

《表示装置》

本発明のカラーフィルタは、高解像度で、良好な輝度を得られることから、表示装置の作製、特に液晶表示装置の作製に好適である。本発明のパターン形成方法で作製したカラーフィルタを用いた液晶表示装置は、高品位の画像を表示することができる。

【0278】

表示装置の定義や各表示装置の説明は、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会、1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）、平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会、1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0279】

液晶表示装置用カラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）、1996年発行）」に記載されている。さらに本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、IPS、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。これらの方式については例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ技術と市場の最新動向－（東レリサーチセンター調査研究部門、2001年発行）」の43ページに記載されている。

【0280】

液晶表示装置は、カラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなどさまざまな部材から構成される。

本発明の液晶表示素子用カラーフィルタはこれらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。

これらの部材については例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎 著、（株）シーエムシー、1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表 良吉著、（株）富士キメラ総研、2003年発行）」に記載されている。

【0281】

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380（2005）（A.Konno et. al）や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18～24ページ（島康裕 著）、同25～30ページ（八木隆明 著）などに記載されている。

【0282】

本発明のパターン形成方法によって作製されたカラーフィルタを液晶表示装置に用いることで、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できる。更に、赤、緑、青のLED光源（RGB-LED）をバックライトとすることによって、より輝度が高く、また色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

【実施例】

【0283】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」及び「部」は質量基準である。

【0284】

（合成例1：アリル基を有するアルカリ可溶性樹脂1の合成）

攪拌羽を供えた攪拌棒、還流冷却管、温度計を備えた、200mL三つ口フラスコに1-メトキシ-2-プロパノール 54gを入れ、窒素気流下、70℃に加熱した。アリルメタクリレート 10.07g、メタクリレート 1.93g、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル） 0.185gを1-メトキシ-2-プロパノール 54gに溶解した溶液を、プランジャーポンプを用いて、2.5時間かけて、三つ口フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに70℃で2時間攪拌した。加熱終了後、水1Lへ投入し、再沈した。析出物を濾過後、真空乾燥させ、9g（収率75%）の

ポリマー化合物を得た。

重量平均分子量の測定試料として、得られたポリマー 0.01 g を 10 mL メスフラスコに秤取り、テトラヒドロフラン約 8 mL を加えて室温で溶解した後に全量を 10 mL にした。この溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。アルカリ可溶性樹脂 1 (アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、モル比 = 80/20) の重量平均分子量は 35000 であった。

【0285】

(部分臭素化したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料 (緑色顔料) 分散液の調製)

ーハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の合成ー

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。

10

ハロゲン化は、塩化スルフリル 3.1 部、無水塩化アルミニウム 3.7 部、塩化ナトリウム 0.46 部、亜鉛フタロシアニン 1 部を 40 °C で混合し、臭素 2.2 部を滴下して行った。80 °C で 15 時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80 °C の湯洗浄を行い、90 °C で乾燥させ、2.6 部の精製された部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

【0286】

この部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料 1 部、粉碎した塩化ナトリウム 7 部、ジエチレングリコール 1.6 部、キシレン 0.09 部を双腕型ニーダーに仕込み、100 °C で 6 時間混練した。混練後 80 °C の水 100 部に取り出し、1 時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。

20

得られた部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成は $ZnPcBr_{10}Cl_4H_2$ で (Pc; フタロシアニン)、1 分子中に平均 10 個の臭素を含有するものであった。

なお、透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JEM-2010) で測定した一次粒径の平均値は 0.065 μm であった。

【0287】

直径 0.5 mm のジルコニアビーズを仕込んだ五十嵐機械製造社製高速分散機「TSC-6H」に、前記で得た部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料 (PG58 と称する。) 14.9 部、ビッケミー社製アクリル系分散剤「BYK-LPN6919 (固形分 60%)」11.8 部、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (以下、PGMEA と称する。) 73.3 部を仕込み、毎分 2000 回転で 8 時間攪拌して、部分臭素化したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料 (以下、緑色顔料 PG58 と称する。) の分散液を調製した。

30

【0288】

(黄色顔料 PY150 の分散液の調製)

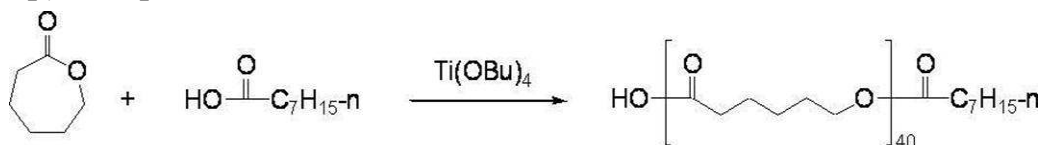
ー樹脂 (i-1) の合成ー

n-オクタン酸 6.4 g、 ϵ -カプロラクトン 200 g、チタン (IV) テトラブトキシド 5 g を混合し、160 °C で 8 時間加熱した後、室温まで冷却しポリエステル樹脂 (i-1) を得た。合成スキームを以下に示す。

【0289】

40

【化 33】



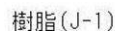
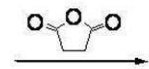
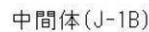
【0290】

ー樹脂 (J-1) の合成ー

ポリエチレンイミン (SP-018、数平均分子量 1,800、日本触媒製) 10 g 及び前記ポリエステル樹脂 (i-1) 100 g を混合し、120 °C で 3 時間加熱して、中間体 (J-1B) を得た。その後、65 °C まで放冷し、無水コハク酸 3.8 g を含有する P

50

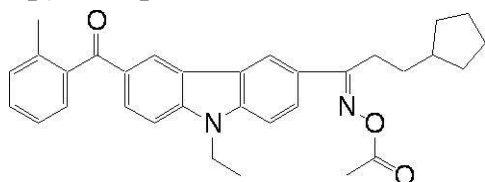
【化 3 4】



[实施例 1]

・前記緑色顔料 P G 5 8 の分散液	3 2 . 6 8 部
・前記黄色顔料 P Y 1 5 0 の分散液	1 4 . 5 6 部
・バインダー樹脂：例示化合物 1 - 1	0 . 6 5 部
・重合性化合物：T O - 2 3 4 9（カルボキシル基含有多官能性単量体）5 . 1 6 部 （東亜合成（株）製、アロニックス T O - 2 3 4 9、酸価 6 7 m g K O H / g）	
・特定開始剤 A	0 . 9 部
（下記構造、商品名：T R - P B G - 3 0 4、常州強力電子新材料有限公司社製）	

【化 3 5】



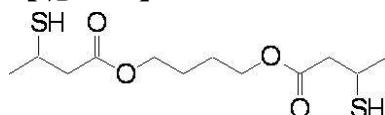
・多官能チオール化合物

0. 2 部

(下記構造、商品名：カレンズMTBD1、昭和電工(株)製)

10

【化 3 6】



・溶剤：3-エトキシエチルプロピオネート

2 3. 5 部

・溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

2 2. 3 部

・重合禁止剤：p-メトキシフェノール

0. 0 0 3 部

・界面活性剤：メガファックF-554 (DIC(株)製)

0. 0 1 4 6 部

20

【0 2 9 4】

(カラーフィルタの作製)

上記で得られた着色感光性樹脂組成物を、無アルカリガラス基板 (Corning社、1737、550mm×660mm) の表面上に、スリットダイにより塗布速度100mm/s、塗布ギャップ100μm、塗布流速1.3ml/sの条件で塗布した後、減圧乾燥チャンバーにて到達圧力0.5 Torrにて真空乾燥したのち、80℃のオーブンで120秒間乾燥させ (プリバーク)、膜厚2.4μmの塗布膜を得た。(着色層形成工程)

その後、塗布膜を、20μm幅のラインアンドスペースを持つフォトマスクを通して、超高圧水銀灯にて、20mJ/cm² (照度35mW/cm²)、マスクと着色層との間の距離を200μmにてプロキシ露光した。(露光工程)

30

露光後の塗布膜をアルカリ現像液CDK-1 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)の1%水溶液で40秒間シャワー状に散布、更に純水をシャワー状に60秒間散布して現像液を洗い流した。(現像工程)

次に、上記にて露光及び現像処理が施された塗布膜を230℃のオーブンで40分加熱処理し (ポストバーク)、ガラス基板上に、2.0μmの緑色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタを得た。

【0 2 9 5】

[実施例2～13、比較例1～4]

実施例1の着色感光性樹脂組成物の調製において、光重合開始剤、バインダー樹脂を、下記表1～表3に記載の化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2～13、比較例1～4の着色感光性樹脂組成物を調製した。

40

得られた着色感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてパターン状画素の形成を行った。

【0 2 9 6】

[実施例14]

実施例1の着色感光性樹脂組成物の調製において、更に、2,4-ジエチルチオキサントン (増感色素、商品名：KAYACURE DETX-S、日本化薬(株)製)を、0.1部添加し、開始剤を0.7部とした以外は、実施例1と同様にして実施例14の着色感光性樹脂組成物を調製した。

得られた着色感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてパターン状画素の形成

50

を行った。

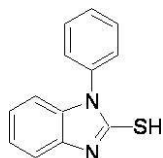
【0297】

〔比較例5〕

実施例1の着色感光性樹脂組成物の調製において、多官能チオール化合物（カレンズMTBD-1）を、下記に示す単官能チオール化合物（SH-1）に変更した以外は、実施例1と同様にして比較例5の着色感光性樹脂組成物を調製した。

得られた着色感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてパターン状画素の形成を行った。

【化37】



SH-1

【0298】

〔実施例15～17〕

（緑色着色感光性樹脂組成物の調製）

実施例15～17に用いる緑色着色感光性樹脂組成物として、実施例1～3にて調製した着色感光性樹脂組成物と同じ緑色の着色感光性樹脂組成物を調製した。

【0299】

（カラーフィルタの作製）

得られた着色感光性樹脂組成物を、無アルカリガラス基板（Corning社、1737、550mm×660mm）の表面上に、スリットコーター（平田機工（株）、HC-6000）を用いて塗布したのち、90℃のクリーンオープン内で120秒間プリベークを行って、膜厚2.4μmの塗布膜（着色層）を有する塗布膜付き基板を作製した。（着色層形成工程）

次いで、レーザー露光装置として、EGIS（ブイテクノロジー（株）、YAGレーザーの第三高調波（355nm）、パルス幅6ns）を用い、塗布膜（着色層）表面に対し、約1mJ/cm²のパルス照射を20回、フォトマスクを通して行い、露光部分を硬化させた。（露光工程）。

露光後の基板を、現像装置（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、水酸化カリウム系現像液CDK-1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の1.0%現像液（CDK-1を1質量部、純水を99質量部の希釈した液、25℃）でシャワー圧を0.20MPaに設定して、50秒現像し、純水で洗浄後、風乾した（現像工程）。

その後、230℃のクリーンオープン内で40分間ポストベークを行って、基板上に2.0μm緑色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタを得た。

【0300】

10

20

30

【表 1】

実施例	着色剤		光重合開始剤	バインダー樹脂					多官能チオール化合物	増感色素	膜厚	露光	評価性能				
	顔料	含有量		化合物No.	組成	モル比	重量平均分子量	線幅感度					直線性	耐熱性	現象時間(秒)	線度	総合性能
実施例1	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		—	2.0 μm	プロキシ	A	5	30	A	5
実施例2	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-3		50/50	35000		—	2.0 μm	プロキシ	A	5	25	A	5
実施例3	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-8		40/60	35000		—	2.0 μm	プロキシ	B	5	20	B	4
実施例4	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	31		30/50/20	35000		—	2.0 μm	プロキシ	A	5	35	A	4.5
実施例5	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	35		70/30	20000		—	2.0 μm	プロキシ	B	5	40	B	4
実施例6	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	36		70/30	20000		—	2.0 μm	プロキシ	A	5	40	B	4
実施例7	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	36		70/30	20000		—	2.0 μm	プロキシ	A	5	30	A	5

【 0 3 0 1 】

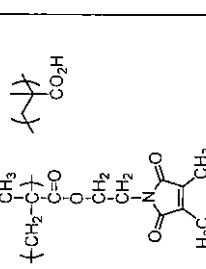
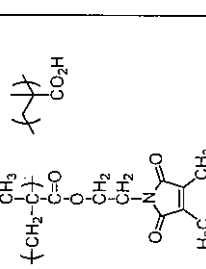
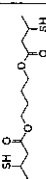
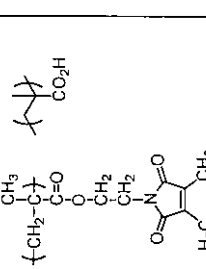
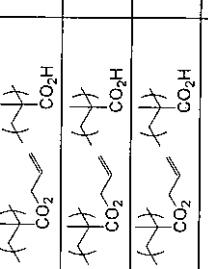
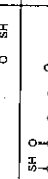
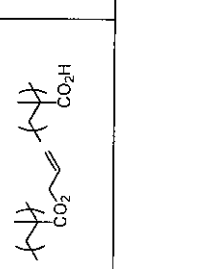
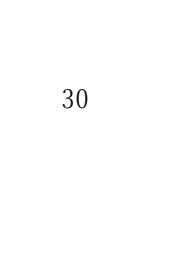
10

20

30

40

【表 2】

	着色剤		光重合 開始剤	バンダー樹脂					多官能 チオール化合物	増感色素	膜厚	露光	評価性能					
	顔料	含有量		化合物No.	組成	モル比	重量平均 分子量	線幅 感度					直線性	耐熱性	現象 時間 (秒)	輝度	総合 性能	
実施例8	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	36		70/30	20000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	5	25	A	5
実施例9	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	36		70/30	20000		—	2.0μm	プロキシ	B	A	5	20	A	5
実施例10	Green	Yellow	35%	特定開始剤A	36		70/30	20000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	5	35	A	4.5
実施例11	Green	Yellow	30%	特定開始剤B	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	4	30	A	4
実施例12	Green	Yellow	30%	特定開始剤C	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	5	35	A	5
実施例13	Green	Yellow	30%	特定開始剤D	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	4	35	A	4
実施例14	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		2,4-ジエチル チオキサン	2.0μm	プロキシ	A	A	5	30	AA	5

【表 3】

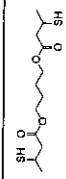
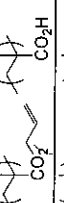
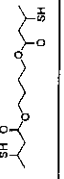
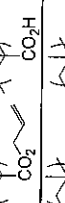
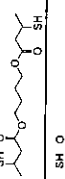
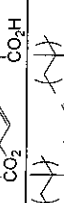
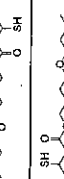
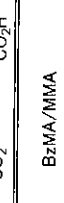
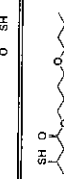
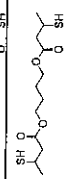
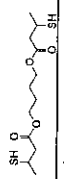
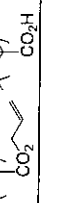
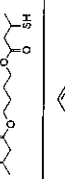
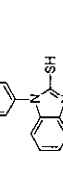
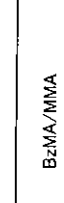
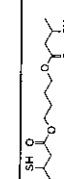
	着色剤		光重合 開始剤	バインダー樹脂			評価性能											
	顔料	含有量		化合物種	組成	モル比	重量平均 分子量	多官能 チオール化合物	増感色素	膜厚	露光	線幅 感度	直線性	耐熱性	現像 時間 (秒)	輝度	総合 性能	
実施例15	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	レーザ—	A	A	5	30	A	5
実施例16	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-3		50/50	35000		—	2.0μm	レーザ—	A	A	5	25	A	5
実施例17	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-8		40/60	35000		—	2.0μm	レーザ—	B	B	5	20	B	4
実施例18	BLUE	Violet	23.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	5	30	A	5
実施例19	BLUE	Violet	23.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	レーザ—	B	A	5	30	A	5
比較例1	Green	Yellow	30%	CGI-242	比較樹脂1	BzMA/MMA	80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	C	C	2	30	D	2
比較例2	Green	Yellow	30%	CGI-242	比較樹脂2	n-プロピルMA/MMA	80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	C	C	2	30	D	2
比較例3	Green	Yellow	30%	CGI-242	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	A	A	3	60	C	3
比較例4	Green	Yellow	30%	トリアジン系 開始剤	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	E	E	E	30	E	1
比較例5	Green	Yellow	37.2%	特定開始剤A	1-1		80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	C	A	5	30	C	3
比較例6	BLUE	Violet	23.2%	CGI-242	比較樹脂1	BzMA/MMA	80/20	35000		—	2.0μm	プロキシ	C	C	2	30	D	2

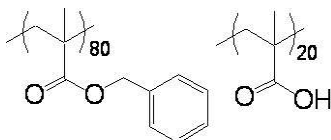
表 1～表 3 に示した各バインダー樹脂のうち、各実施例及び比較例 3、4 に用いた樹脂は、前記バインダー樹脂の説明欄において挙げた例示化合物をその符号で示したものである。

【0304】

比較例 1 及び比較例 6 に用いた比較樹脂 1 (BzMA/MMA) の詳細は、以下に示す通りである。

【0305】

【化 38】



重量平均分子量 : 35000

10

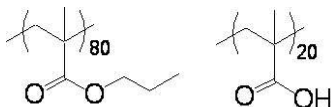
比較樹脂 1

【0306】

比較例 2 に用いた比較樹脂 2 (n-プロピルMA/MMA) の詳細は、以下に示す通りである。

【0307】

【化 39】



重量平均分子量 : 35000

20

比較樹脂 2

【0308】

表 1～表 3 中に示す着色剤の含有量 (%) は、着色感光性樹脂組成物における全固形分に対する緑色顔料及び黄色顔料の総含有量 (%) である。

各着色剤の含有比率 (%) については、緑色顔料分散液と黄色顔料分散液の比率は変更せずに、顔料分散液の総添加量を増減することで、顔料比を所定の顔料比にすることで調整した。また、顔料の増減分は追添バインダーの添加で調整した。

30

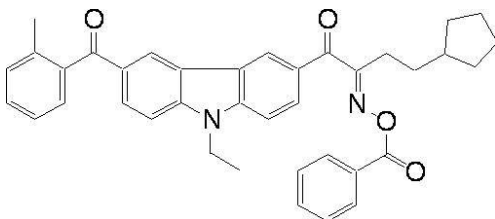
【0309】

表 1～表 3 に示した光重合開始剤のうち、特定重合開始剤である、特定開始剤 B、特定開始剤 C、及び特定開始剤 D、並びに、比較用重合開始剤である、トリアジン系開始剤、CGI-242 の詳細は以下の通りである。

【0310】

・特定開始剤 B (下記構造、商品名 : TR-PBG-309、常州強力電子新材料有限公司製)

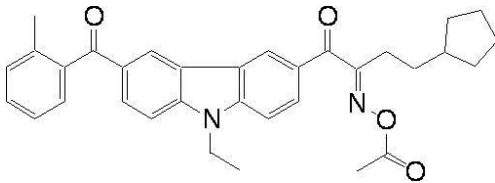
【化 40】



40

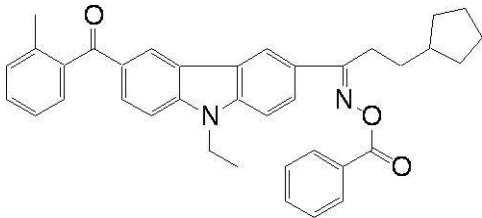
・特定開始剤 C (下記構造)

【化 4 1】



・特定開始剤 D（下記構造）

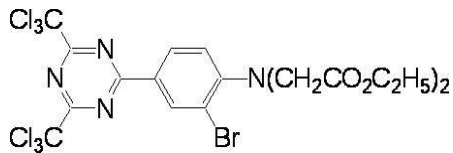
【化 4 2】



10

・トリアジン系開始剤（下記構造）

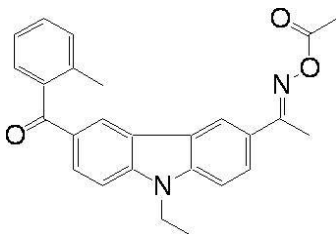
【化 4 3】



20

・CGI-242（下記構造、BASF社製）

【化 4 4】



30

【0 3 1 1】

[実施例 18、19]

（着色感光性樹脂組成物の調製）

実施例 18 及び 19 に用いる青色の着色感光性樹脂組成物を、次のようにして調製した。

－顔料分散液 A の調製－

下記に記載の組成の成分を、ホモジナイザーを用いて回転数 3,000 r.p.m. で 3 時間攪拌して混合し、混合溶液を調製し、さらに 0.1 mm φ ジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ウルトラアベックスミル（寿工業社製）にて 8 時間分散処理を行なった。

40

【0 3 1 2】

・ C. I. ピグメントブルー 15 : 6	11.8 部
・ C. I. ピグメントバイオレット 23	1.0 部
・ Disperbyk 161（ビックケミー社製、30% 溶液）	24.0 部
・ PGMEA	63.2 部

【0 3 1 3】

－着色感光性樹脂組成物の調製－

得られた顔料分散液 A に、さらに以下の組成の成分を添加し、攪拌混合して青色の着色感光性樹脂組成物を調製した。

【0 3 1 4】

50

・顔料分散液 A	39.20部	
・バインダー樹脂：例示化合物 1-1 の 20% PGMEA 溶液	16.40部	
・重合性化合物：M-510（カルボキシル基含有多官能性単量体） （東亜合成（株）製、アロニックス M-510、酸価 100 mg KOH/g）	4.57部	
・特定光重合開始剤 A （前記構造、TR-PBG-304、常州強力電子新材料有限公司社製）	2.74部	
・多官能チオール化合物 A （前記構造、商品名：カレンズ MTBD1、昭和電工（株）製）	0.55部	
・エポキシ化合物：EHPE3150（ダイセル化学（株）製）	0.60部	
・溶剤：PGMEA と 3-エトキシエチルプロピオネート（=80/20 [質量比]）の 混合溶液	35.51部	10
・重合禁止剤：p-メトキシフェノール	0.01部	
・密着力調整剤：KBM-503（信越化学（株）製）	0.40部	
・界面活性剤：メガファック F-554（DIC（株）製）	0.02部	

【0315】

（カラーフィルタの作製）

実施例 18 については、得られた青色の着色感光性樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、青色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタを得た。

また、実施例 19 については、得られた青色の着色感光性樹脂組成物を用いた以外は、実施例 15 と同様にして、青色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタを得た。

【0316】

〔比較例 6〕

実施例 18 において、青色の着色感光性樹脂組成物を用いた光重合開始剤を、表 3 に記載の比較用光重合開始剤（CGI-202）に変更した以外は、実施例 18 と同様にして、青色の着色感光性樹脂組成物をした。

得られた着色感光性樹脂組成物を用いて、実施例 18 と同様にして、青色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタを得た。

【0317】

<評価>

（線幅感度の評価）

各実施例及び比較例にて得られたカラーフィルタにおけるストライプ状画素アレイ（ラインパターン）を、光学顕微鏡（200倍）によって観察し、線幅を測定し、下記基準で評価した。

－評価基準－

A：30 μm 以上 35 μm 未満

B：27 μm 以上 30 μm 未満

C：25 μm 以上 27 μm 未満

D：25 μm 未満

E：パターンが形成されない。または、パターンが剥がれて評価ができない。

【0318】

（直線性の評価）

各実施例及び比較例にて得られたカラーフィルタにおけるストライプ状画素アレイ（ラインパターン）を、光学顕微鏡（200倍）によって観察し、線幅の直線性（ガタツキ具合）を目視し、下記基準で評価した。結果を表 1～表 3 に示す。

－評価基準－

A：ガタツキやカケが無く、ラインが真直ぐである。

B：ガタツキは数箇所みとめられるが、ラインがほとんど真直ぐである。

C：ガタツキやカケにより 2 μm 程度（線幅に対して 10% 程度）のラインバラツキが生じている。

D：ガタツキやカケにより $5\ \mu\text{m}$ 程度（線幅に対して 20% 以上）のラインバラツキが生じている。

E：パターンが形成されない。または、パターン剥がれて評価ができない。

【0319】

（耐熱性の評価）

各実施例及び比較例にて得られたストライプ状画素アレイ（ラインパターン）が形成された基板を、 240°C のクリーンオープン内で 60 分間追加バークし、追加バーク前後での色変化（ ΔE^*ab ）を、大塚電子（株）製分光測光器「MCPD-2000」を用いて評価した。ここで、 ΔE^*ab とは、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色差を意味する。色差の変化 ΔE^*ab を測定し下記基準で評価した。結果を表 1～表 3 に示す。

－評価基準－

- 5 : ΔE^*ab が 0 以上 1.0 未満。
- 4.5 : ΔE^*ab が 1.0 以上 2.0 未満
- 4 : ΔE^*ab が 2.0 以上 3.0 未満
- 3.5 : ΔE^*ab が 3.0 以上 3.5 未満
- 3 : ΔE^*ab が 3.5 以上 4.0 未満
- 2.5 : ΔE^*ab が 4.0 以上 5.0 未満
- 2 : ΔE^*ab が 5.0 以上
- 1 : 剥がれがあり、且つ ΔE^*ab が 5.0 以上

【0320】

（現像性の評価）

各実施例又は各比較例に用いた着色感光性樹脂組成物を、前記無アルカリガラス基板の表面上にスピンコーターを用いて乾燥膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C で 2 分間プリバークさせて均一な着色層を形成した。次いで、各実施例又は各比較例に適用された露光方式及び露光条件により露光を行った。

【0321】

次に、純水をシャワーノズルにて噴霧して、基板上の着色層表面を均一に湿らせた後、KOH 系現像液（KOH、ノニオン界面活性剤含有、商品名：CDK-1、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製を 100 倍希釈した液）にて 24°C でフラットノズル圧力 $0.04\ \text{MPa}$ で 5 秒おきにシャワー現像し、その後、流水で 20 秒間リンスした後、エアナイフで乾燥させ、ストライプ状画素アレイ（ラインパターン）を得た。

【0322】

上記ラインパターンの形成にあたって、以下のようにして現像性の評価を行なった。即ち、現像を 10 秒から 5 秒ずつ延長して行い、未硬化部が基板から除去されるのに要した時間を測定した。

測定結果を表 1～表 3 に示す。

【0323】

（輝度の評価）

各実施例及び比較例にて得られた緑色又は青色のストライプ状画素アレイを有するカラーフィルタについて、色度を大塚電子（株）製分光測光器「MCPD-2000」を用いて色度及び輝度を測定し、下記基準により評価した。結果を表 1～表 3 に示す。

【0324】

＜緑色画素を有するカラーフィルタの評価＞

緑色の画素を有する各カラーフィルタについては、 $x = 0.287$ 、 $y = 0.600$ の色度に合わせて、輝度 Y を測定し、下記基準により評価した。

－評価基準－

- AA：輝度 Y が 58.0 以上
- A：輝度 Y が 57.5 以上 58.0 未満
- B：輝度 Y が 57.0 以上 57.5 未満
- C：輝度 Y が 56.5 以上 57.0 未満

D：輝度 Y が 56.0 以上 56.5 未満

E：輝度 Y が 56.0 未満

【0325】

＜青色画素を有するカラーフィルタの評価＞

青色の画素を有する各カラーフィルタについては、 $x = 0.135$ 、 $y = 0.119$ の色度に合わせて、輝度 Y を測定し、下記基準により評価した。

－評価基準－

A：輝度 Y が 14.5 以上

B：輝度 Y が 14.0 以上 14.5 未満未満

C：輝度 Y が 13.5 以上 14.0 未満未満

D：輝度 Y が 13.0 以上 13.5 未満未満

E：輝度 Y が 13.0 未満

10

【0326】

（総合評価）

線幅感度、直線性、耐熱性を総合的に下記基準で評価した。結果を表 1～表 3 にまとめて示した。一般に、使用に際しては、5 又は 4 であることが好ましい。

評価基準

5：非常に優れている。

4：通常使用では問題ないレベル。

3：通常使用がcaろうじて容認されるレベル。

2：性能不十分で通常使用できないレベル。

1：前記各評価の少なくとも 3 項目が著しく劣るレベル。

20

【0327】

表 1～表 3 に明らかなように、実施例の着色感光性組成物は、線幅感度が高く、現像性に優れ、直線性及び耐熱性に優れたパターンが形成でき、該着色感光性組成物を用いて作製したカラーフィルタは良好な輝度を示すことがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 2/48 (2006.01)	C 0 8 F 2/48	
C 0 9 B 29/52 (2006.01)	C 0 9 B 29/52	
C 0 9 B 47/067 (2006.01)	C 0 9 B 47/067	

(72)発明者 藤本 進二

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AC43 AC44 AC48 AD06 AD10 AD15 AE12P AM22P AM23P AM62P
AM64P AM95P AN22P AN39P AN51P AN58P AN72P AN86P AN94P BA01P
BA13P BA32P BA35P CA17 CB03 CB05 CC01 CC13 CD08P CD38
4J011 AA05 QA02 QA03 QA06 RA03 SA61 TA03 UA01 WA01