

(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2007-256407
(P2007-256407A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| G03F 7/004 (2006.01) | G03F 7/004 501 | 2H025 |
| G03F 7/16 (2006.01) | G03F 7/004 505 | 2H048 |
| G02B 5/20 (2006.01) | G03F 7/16 501 | |
| G03F 7/027 (2006.01) | G02B 5/20 101 | |
| | G03F 7/027 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 27 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2006-78037 (P2006-78037) | (71) 出願人 | 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号 |
| (22) 出願日 | 平成18年3月22日 (2006.3.22) | (74) 代理人 | 100100985 弁理士 福沢 俊明 |
| | | (72) 発明者 | 小原 浩揮 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 平野 浩二 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 成瀬 真吾 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色層形成用感放射線性組成物およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】スリットノズル部分に発生した感放射線性組成物の乾燥物の溶媒再溶解性が高く、かつ突沸孔の発生が極めて少ない着色層形成用感放射線性組成物を提供する。

【解決手段】着色層形成用感放射線性組成物は、(A)着色剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)多官能性単量体、(D)光重合開始剤および(E)溶媒を含有し、(E)溶媒が酢酸シクロヘキシルを5~40重量%含有することを特徴とする。(E)溶媒は、他の溶媒として、沸点が150未満の溶媒を10~60重量%および沸点が150以上180未満の溶媒(但し、酢酸シクロヘキシルを除く。)を30~70重量%含有することが望ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性単量体、(D) 光重合開始剤および(E) 溶媒を含有し、(E) 溶媒が酢酸シクロヘキシルを5～40重量%含有することを特徴とする着色層形成用感放射線性組成物。

【請求項 2】

(E) 溶媒が沸点150 未満の溶媒を10～60重量%含有することを特徴とする、請求項1に記載の着色層形成用感放射線性組成物。

【請求項 3】

(E) 溶媒がさらに沸点150 以上180 未満の溶媒(但し、酢酸シクロヘキシルを除く。)を30～70重量%含有することを特徴とする、請求項2に記載の着色層形成用感放射線性組成物。

【請求項 4】

少なくとも下記(1)～(4)の工程を含むことを特徴とする着色層の形成方法。

(1) 請求項1～3のいずれかに記載の着色層形成用感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2) 前記塗膜の少なくとも一部に露光する工程。

(3) 露光後の塗膜を現像する工程。

(4) 現像後の塗膜を熱処理する工程。

【請求項 5】

(1)の工程において、着色層形成用感放射線性組成物をスリットノズルを用いて基板上に塗布することを特徴とする、請求項4に記載の着色層の形成方法。

【請求項 6】

請求項1～3のいずれかに記載の着色層形成用感放射線性組成物から形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ。

【請求項 7】

請求項6に記載のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色層形成用感放射線性組成物、着色層の形成方法、カラーフィルタおよびカラー液晶表示素子に関わり、より詳しくは、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に有用な着色層の形成に用いられる感放射線性組成物、当該感放射線性組成物を用いる着色層の形成方法、当該感放射線性組成物から形成された着色層を備えるカラーフィルタ、並びに当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、着色層形成用感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを製造するに当たっては、通常、基板上あるいは予め所望のパターンの遮光層を形成した基板上に、着色層形成用感放射線組成物の塗膜を形成し、所望のパターン形状を有するフォトマスクを介して放射線を照射(以下、「露光」という。)したのち、現像して未露光部を溶解除去し、その後クリーンオープンやホットプレートを用いてポストバークすることにより、各色の画素を得る方法(例えば、特許文献1、特許文献2参照。)が知られている。このような方法によりカラーフィルタを製造する場合、一般にスピン方式により基板上に着色層形成用感放射線性組成物を塗布しているが、基板の大型化に伴い、塗布方式はスリット・アンド・スピン方式やスピンレス方式に移行しつつある。

【0003】

【特許文献1】特開平2-144502号公報

【特許文献2】特開平3-53201号公報

10

20

30

40

50

【0004】

しかし、スリット・アンド・スピン方式やスピンレス方式では、スリットノズルを用いて塗布をすることから、これに起因する塗布性や歩留まりの問題が生じている。即ち、着色層形成用感放射線性組成物によるスリットノズルの汚れが避けられないため、スリットノズルの洗浄工程が必要となっている。この洗浄工程では着色層形成用感放射線性組成物の主溶媒でスリットノズルを洗浄するのが通常であるが、主溶媒に対する溶解性が低いと、ノズル部分に残留した着色層形成用感放射線性組成物が突起となって残り、基板に着色層形成用感放射線性組成物を塗布した際にノズルの進行方向に対して筋が発生するといった問題や、着色層形成用感放射線性組成物の乾燥物が落下して基板に付着し、欠陥となって歩留まりを低下するといった問題を生じる。したがって、着色層形成用感放射線性組成物の乾燥物の溶媒に対する再溶解性（溶媒再溶解性）が重要になってくる。

10

【0005】

一方、着色層形成用感放射線性組成物に高沸点溶媒を併用することにより乾燥物の発生を抑制することができるが、十分蒸発するのが困難となって、スティッキングの発生や真空ベークの時間が長くなることによる生産性の低下を招く。また、高沸点溶媒の選択や添加量によっては、着色層形成用感放射線性組成物を塗布後の真空ベークの工程で、溶媒の蒸発時に組成物中に含まれる微小な気泡が塗膜表面に現れ、乾燥後もそのままクレータ状の欠陥（以下、「突沸孔」という。）として残ってしまうという問題もある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明の課題は、上述した問題点を解消し、スリットノズル部分に発生した感放射線性組成物の乾燥物の溶媒再溶解性が高く、かつ突沸孔の発生が極めて少ない着色層形成用感放射線性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、着色層形成用感放射線性組成物に使用する溶媒として、酢酸シクロヘキシルを必須成分とする溶媒を用いることにより、感放射線性組成物の乾燥物の溶媒再溶解性が著しく改良され、また突沸孔の形成も顕著に抑制できることを見出し、本発明を成すに至った。

30

【0008】

本発明は、第一に、

(A)着色剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)多官能性単量体、(D)光重合開始剤および(E)溶媒を含有し、(E)溶媒が酢酸シクロヘキシルを5～40重量%含有することを特徴とする着色層形成用感放射線性組成物、からなる。

本発明でいう「着色層」とは、カラーフィルタに用いられる画素および/またはブラックマトリックスからなる層を意味する。

【0009】

本発明は、第二に、

少なくとも下記(1)～(4)の工程を含むことを特徴とする着色層の形成方法。

40

(1)前記着色層形成用感放射線性組成物の塗膜を基板上に形成する工程。

(2)前記塗膜の少なくとも一部に露光する工程。

(3)露光後の塗膜を現像する工程。

(4)現像後の塗膜を熱処理する工程。

【0010】

本発明は、第三に、

前記着色層形成用感放射線性組成物から形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ、からなる。

【0011】

本発明は、第四に、

50

前記カラーフィルタを具備してなるカラー液晶表示素子、からなる。

【0012】

以下に、本発明について詳細に説明する。

着色層形成用感放射線性組成物

- (A) 着色剤 -

本発明における着色剤は、色調が特に限定されるものではなく、得られるカラーフィルタの用途に応じて適宜選定され、顔料、染料あるいは天然色素の何れでもよい。

カラーフィルタには高純度で高透過性の発色と耐熱性が求められることから、本発明における着色剤としては、発色性が高く、かつ耐熱分解性の高い着色剤が好ましく、通常、有機顔料あるいは無機顔料、特に好ましくは有機顔料および/またはカーボンブラックが

10

用いられる。
前記有機顔料としては、例えば、カラーインデックス (C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス (C.I.) 番号が付されているものを挙げる事ができる。

【0013】

C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー128、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151、C.I.ピグメントイエロー152、C.I.ピグメントイエロー153、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー156、C.I.ピグメントイエロー166、C.I.ピグメントイエロー168、C.I.ピグメントイエロー175、C.I.ピグメントイエロー185；

20

C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット29、C.I.ピグメントバイオレット32、C.I.ピグメントバイオレット36、C.I.ピグメントバイオレット38；

【0014】

C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド206、C.I.ピグメントレッド207、C.I.ピグメントレッド208、C.I.ピグメントレッド209、C.I.ピグメントレッド215、C.I.ピグメントレッド216、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド224、C.I.ピグメントレッド226、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントレッド243、C.I.ピグメントレッド245、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド255、C.I.ピグメントレッド264、C.I.ピグメントレッド265；

30

【0015】

C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー15：6、C.I.ピグメントブルー60；

C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36；

C.I.ピグメントブラック1、C.I.ピグメントブラック7。

前記有機顔料は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記有機顔料は、例えば、硫酸再結晶法、溶剤洗浄法や、これらの組み合わせ等により精製して使用することができる。

40

【0016】

また、前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ (赤色酸化鉄(III))、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げる事ができる。

これらの無機顔料は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】

本発明における着色層形成用感放射線性組成物が画素を形成するために用いられる場合には、好ましくは、着色剤として1種以上の有機顔料が使用され、またブラックマトリッ

50

クスを形成するために用いられる場合には、好ましくは、着色剤として2種以上の有機顔料および/またはカーボンブラックが使用される。

【0018】

ブラックマトリックスの形成に使用されるカーボンブラックとしては、例えば、SAF、SAF-HS、ISAF、ISAF-LS、ISAF-HS、HAF、HAF-LS、HAF-HS、NAF、FEF、FEF-HS、SRF、SRF-LM、SRF-LS、GPF、ECF、N-339、N-351等のファーンズブラック；FT、MT等のサーマルブラック；アセチレンブラック等を挙げることができる。

これらのカーボンブラックは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0019】

本発明において、前記各顔料は、所望により、その粒子表面をポリマーで改質して使用することができる。顔料の粒子表面を改質するポリマーとしては、例えば、特許文献3等に記載されたポリマーや、市販の各種の顔料分散用のポリマーまたはオリゴマー等を挙げることができる。

【0020】

【特許文献3】特開平8-259876号公報

【0021】

また、本発明における着色剤は、所望により、分散剤と共に使用することができる。

前記分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤を挙げることができる。

20

前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレン n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルピタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等のほか、以下商品名で、KP（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（トーケムプロダクツ社製）、メガファック（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード、サーフロン（以上、旭硝子（株）製）、Disperbyk-101、同103、同107、同110、同111、同115、同130、同160、同161、同162、同163、同164、同165、同166、同170、同180、同182、同2000、同2001（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）、ソルスパスS5000、同S12000、同S13240、同S13940、同S17000、同S20000、同S22000、同S24000、同S24000GR、同S26000、同S27000、同S28000（以上、アビシア（株）製）、EFKA46、同47、同48、同745、同4540、同4550、同6750、EFKALP4008、同4009、同4010、同4015、同4050、同4055、同4560、同4800、EFKAPolymer400、同401、同402、同403、同450、同451、同453（以上、エフカケミカルズ（株）製）等を挙げることができる。

30

40

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の使用量は、着色剤100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは0~30重量部である。

【0022】

本発明において、感放射線性樹脂組成物は、適宜の方法により調製することができるが、着色剤として顔料を用いる場合、該顔料を溶媒中、分散剤の存在下で、場合により、後述する（B）アルカリ可溶性樹脂と共に、例えばビーズミル、ロールミル等を用いて、粉碎しつつ混合・分散して顔料分散液とし、これを、後述する（B）~（E）成分等と混合

50

することにより調製することが好ましい。

【0023】

顔料分散液を調製する際の分散剤の使用量は、顔料100重量部に対して、通常、100重量部以下、好ましくは0.5～100重量部、さらに好ましくは1～70重量部、特に好ましくは10～50重量部である。この場合、分散剤の使用量が100重量部を超えると、現像性等が損なわれるおそれがある。

また、顔料分散液を調製する際に使用される溶媒としては、例えば、後述する(E)溶媒と同様のものを挙げることができ、顔料分散液の調製に使用される溶媒は、最終の着色層形成用感放射線性組成物の調製段階で該顔料分散液に添加される溶媒と同一でも異なってもよい。

10

顔料分散液を調製する際の溶媒の使用量は、顔料100重量部に対して、通常、500～1,000重量部、好ましくは700～900重量部である。

【0024】

顔料分散液の調製に際し、ビーズミルを用いて調製する際には、例えば、直径0.5～10mm程度のガラスビーズやチタニアビーズ等を使用し、顔料、溶媒および分散剤からなる顔料混合液を、好ましくは冷却水等で冷却しながら混合・分散することにより実施することができる。

この場合、ビーズの充填率は、通常、ミル容量の50～80%であり、顔料混合液の注入量は、通常、ミル容量の20～50%程度である。また処理時間は、通常、2～50時間、好ましくは2～25時間である。

20

また、ロールミルを用いて調製する際には、例えば、3本ロールミルや2本ロールミル等を使用し、顔料混合液を、好ましくは冷却水等で冷却しながら処理することにより実施することができる。

この場合、ロール間隔は10μm以下であることが好ましく、剪断力は、通常、108dyn/秒程度である。また処理時間は、通常、2～50時間、好ましくは2～25時間である。

【0025】

- (B) アルカリ可溶性樹脂 -

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、(A)着色剤に対してバインダーとして作用し、かつカラーフィルタを製造する際に、その現像処理工程において用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ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が、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸等の酸性官能基を有する重合性不飽和単量体と他の共重合可能な不飽和単量体(以下、「共重合性不飽和単量体」という。)との共重合体を挙げることができる。

30

【0026】

カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体(以下、「カルボキシル基含有不飽和単量体」という。)としては、例えば、

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 - クロルアクリル酸、けい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またはその無水物類；

40

3価以上の不飽和多価カルボン酸またはその無水物類；

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

- 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ル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0027】

これらのカルボキシル基含有不飽和単量体のうち、特に、(メタ)アクリル酸、こはく

50

酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕、-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等が好ましい。

前記カルボキシル基含有不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0028】

また、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ-メチルスチレン、m-ヒドロキシ-メチルスチレン、p-ヒドロキシ-メチルスチレン、N-o-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド等を挙げることができる。

10

これらのフェノール性水酸基を有する重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、スルホン酸基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、イソプレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等を挙げることができる。

これらのスルホン酸基を有する重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0029】

次に、共重合性不飽和単量体としては、例えば、

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(以下、単に「マクロモノマー」という。)類；

20

N-フェニルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミド、N-m-メチルフェニルマレイミド、N-p-メチルフェニルマレイミド、N-o-メトキシフェニルマレイミド、N-m-メトキシフェニルマレイミド、N-p-メトキシフェニルマレイミド等のN-(置換)アリールマレイミドや、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-位置換マレイミド類；

スチレン、-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；

30

インデン、1-メチルインデン等のインデン類；

【0030】

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、ジシクロペンタジエニル(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)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；

40

【0031】

50

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；

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、 - 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、 - 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；

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等を挙げることができる。

【0032】

これらの共重合性不飽和単量体のうち、マクロモノマー類、N - 位置換マレイミド類、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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等が好ましい。また、マクロモノマー類の中ではポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーが特に好ましく、N - 位置換マレイミド類の中ではN - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミドが特に好ましい。

前記共重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

本発明における好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有不飽和単量体と共重合性不飽和単量体との共重合体(以下、単に「カルボキシル基含有共重合体」という。)を挙げることができる。

カルボキシル基含有共重合体としては、(a)カルボキシル基含有不飽和単量体と、(b)ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマー、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートおよびグリセロール(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種とを含有し、(c)場合によりスチレン、 - メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートおよびフェニル(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する単量体混合物の共重合体(以下、「カルボキシル基含有共重合体(I)」という。)が好ましく、特に、(a)(メタ)アクリル酸を必須成分とし、場合により、こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕および/または - カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートをさらに含有するカルボキシル基含有不飽和単量体と、(b)ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマー、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートおよびグリセロール(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種とを含有し、(c)場合によりスチレン、 - メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートおよびフェニル(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する単量体混合物の共重合体(以下、「カルボキシル基含有共重合体(II)」という。)が好ましい。

【0034】

カルボキシル基含有共重合体(II)の具体例としては、

(メタ)アクリル酸 / 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / スチレン / 2 - ヒドロキシエチル(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 / 2 - ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート / フェニル (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 / グリセロールモノ (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 / 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)アクリレートマクロモノマー共重合体、

10

【0035】

(メタ)アクリル酸 / N - フェニルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / N - フェニルマレイミド / -メチルスチレン / ベンジル (メタ)アクリレート、

(メタ)アクリル酸 / N - シクロヘキシルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / N - シクロヘキシルマレイミド / -メチルスチレン / 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 / ポリスチレンマクロモノマー共重合体、

20

(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)アクリレートマクロモノマー共重合体、

(メタ)アクリル酸 / N - フェニルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート / グリセロールモノ (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / N - フェニルマレイミド / スチレン / 2 - ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート / フェニル (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 / N - フェニルマレイミド / スチレン / 2 - ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート / フェニル (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、

30

【0036】

(メタ)アクリル酸 / こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕 / ベンジル (メタ)アクリレート / グリセロールモノ (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕 / N - フェニルマレイミド / スチレン / アリル (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕 / N - フェニルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕 / N - シクロヘキシルマレイミド / スチレン / アリル (メタ)アクリレート共重合体、

40

(メタ)アクリル酸 / こはく酸モノ〔2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル〕 / N - シクロヘキシルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸 / -カルボキシポリカプロラクトンモノ (メタ)アクリレート / N - フェニルマレイミド / スチレン / ベンジル (メタ)アクリレート / グリセロールモノ (メタ)アクリレート共重合体

等を挙げることができる。

【0037】

カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合は、通常、5 ~ 50重量%、好ましくは10 ~ 40重量%である。この場合、カルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合が5重量%未満では、得られる感放射線性組成物のアル

50

カリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、アルカリ現像液に対する溶解性が過大となり、アルカリ現像液により現像する際に、着色層の基板からの脱落や着色層表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

【0038】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは3,000～300,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Mn」という。）は、好ましくは3,000～60,000、さらに好ましくは3,000～25,000である。

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のMwとMnの比（Mw/Mn）は、通常、1～5、好ましくは1～4である。

このような特定のMwあるいはMnを有するアルカリ可溶性樹脂を使用することによって、現像性に優れた着色層形成用感放射線性組成物が得られ、それによりシャープなパターンエッジを有する着色層を形成することができるとともに、現像時に未露光部の基板上および遮光層上に残渣、地汚れ、膜残り等が発生し難くなる。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、（A）着色剤100重量部に対して、通常、10～1,000重量部、好ましくは20～500重量部である。この場合、アルカリ可溶性樹脂の使用量が10重量部未満では、例えば、得られる感放射線性組成物のアルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れや膜残りが発生するおそれがあり、一方1,000重量部を超えると、相対的に着色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となるおそれがある。

【0040】

-（C）多官能性単量体-

本発明における多官能性単量体は、2個以上の重合性不飽和結合を有する単量体である。

多官能性単量体としては、例えば、

エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート類；

グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物；

ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、スピラン樹脂等のオリゴ（メタ）アクリレート類；

両末端ヒドロキシポリ-1,3-ブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、両末端ヒドロキシポリプロラクトン等の両末端ヒドロキシル化重合体のジ（メタ）アクリレート類や、

トリス〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕フォスフェート

等を挙げることができる。

【0041】

これらの多官能性単量体のうち、3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類やこれらのジカルボン酸変性物、具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が好ましく、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、着色層強度が高く、着色層表面の平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上および遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で好ましい。

本発明において、多官能性単量体は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 2 】

本発明における多官能性単量体の使用量は、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常、５～５００重量部、好ましくは２０～３００重量部である。この場合、多官能性単量体の使用量が５重量部未満では、着色層の強度や表面平滑性が低下する傾向があり、一方５００重量部を超えると、例えば、得られる感放射線性組成物のアルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生しやすくなる傾向がある。

10

【 0 0 4 3 】

本発明においては、多官能性単量体の一部を、１個の重合性不飽和結合を有する単官能性単量体で置き換えることもできる。

前記単官能性単量体としては、例えば、前記（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂について例示したカルボキシル基含有不飽和単量体、共重合性不飽和単量体や、Ｎ－ビニルサクシンイミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルフタルイミド、Ｎ－ビニル－２－ピペリドン、Ｎ－ビニル－カプロラクタム、Ｎ－ビニルピロール、Ｎ－ビニルピロリジン、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルイミダゾリジン、Ｎ－ビニルインドール、Ｎ－ビニルインドリン、Ｎ－ビニルベンズイミダゾール、Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルピペリジン、Ｎ－ビニルピペラジン、Ｎ－ビニルモルホリン、Ｎ－ビニルフェノキサジン等のＮ－ビニル誘導體類；Ｎ－（メタ）アクリロイルモルフォリンのほか、市販品として、商品名で、Ｍ－５３００、Ｍ－５４００、Ｍ－５６００（以上、東亜合成（株）製）等を挙げることができる。

20

これらの単官能性単量体は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

単官能性単量体の使用割合は、多官能性単量体と単官能性単量体の合計に対して、通常、９０重量％以下、好ましくは５０重量％以下である。この場合、単官能性単量体の使用割合が９０重量％を超えると、着色層の強度や表面平滑性が低下する傾向がある。

30

【 0 0 4 4 】

-（Ｄ）光重合開始剤-

本発明における光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等の露光により、前記（Ｃ）多官能性単量体および場合により使用される単官能性単量体の重合を開始しうる活性種を発生することができる化合物である。

このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ジアゾ系化合物等を挙げることができる。

40

本発明において、光重合開始剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができるが、本発明における光重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物およびトリアジン系化合物の群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明における光重合開始剤の一般的な使用量は、（Ｃ）多官能性単量体と単官能性単量体との合計１００重量部に対して、通常、０．０１～８０重量部、好ましくは１～６０重量部である。この場合、光重合開始剤の使用量が０．０１重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方８０重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

50

【0046】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、アセトフェノン系化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル・フェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(0-ベンゾイルオキシム)等を挙げることができる。

【0047】

これらのアセトフェノン系化合物のうち、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(0-ベンゾイルオキシム)等が好ましい。

前記アセトフェノン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0048】

本発明において、光重合開始剤としてアセトフェノン系化合物を使用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、通常、0.01~80重量部、好ましくは1~60重量部、さらに好ましくは1~30重量部である。この場合、アセトフェノン系化合物の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方80重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0049】

また、前記ビイミダゾール系化合物の具体例としては、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)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-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'-テトラフェニル-1,2'-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-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジプロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-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-1,2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

【0050】

これらのビイミダゾール系化合物のうち、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-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'-テトラフェニル-1,2'-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-1,2'-ビイミダゾール等が好ましく、特に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-1,2'-ビイミダゾールが好ましい。

前記ビイミダゾール系化合物は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の露光により硬化反応を十分進行させるとともに、コントラストが高く、未露光部で硬化反応が生じることがないため、露光後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、それにより、アンダーカットのない着色層パタ

10

20

30

40

50

ーンが所定の配列に従って配置された高精細なカラーフィルタを形成することができる。

前記ビイミダゾール系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0051】

本発明において、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物を使用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、通常、0.01~40重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。この場合、ビイミダゾール系化合物の使用量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方40重量部を超えると、現像する際に、形成された着色層の基板からの脱落や着色層表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

【0052】

本発明においては、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物を用いる場合、下記する水素供与体を併用することが、感度をさらに改良することができる点で好ましい。

ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビイミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。

本発明における水素供与体としては、下記で定義するメルカプタン系化合物、アミン系化合物が好ましい。

前記メルカプタン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したメルカプト基を1個以上、好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個有する化合物(以下、「メルカプタン系水素供与体」という。)からなる。

前記アミン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したアミノ基を1個以上、好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個有する化合物(以下、「アミン系水素供与体」という。)からなる。

なお、これらの水素供与体は、メルカプト基とアミノ基とを同時に有することもできる。

【0053】

以下、これらの水素供与体について、より具体的に説明する。

メルカプタン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することができ、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。

また、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基を2個以上有する場合、少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、残りのメルカプト基の1個以上がアルキル基、アラルキル基あるいはアリール基で置換されていてもよく、さらには少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、2個の硫黄原子がアルキレン基等の2価の有機基を介在して結合した構造単位、あるいは2個の硫黄原子がジスルフィドの形で結合した構造単位を有することができる。

さらに、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基以外の箇所、カルボキシ基、(置換)アルコキシカルボニル基、(置換)フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

【0054】

このようなメルカプタン系水素供与体の具体例としては、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、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-2,5-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。

これらのメルカプタン系水素供与体のうち、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等が好ましく、特に2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

【0055】

アミン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することがで

10

20

30

40

50

き、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。

また、アミン系水素供与体は、アミノ基の1個以上がアルキル基または置換アルキル基で置換されてもよく、またアミノ基以外の箇所、カルボキシル基、(置換)アルコキシカルボニル基、(置換)フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

このようなアミン系水素供与体の具体例としては、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンゾニトリル等を挙げることができる。 10

これらのアミン系水素供与体のうち、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が好ましく、特に4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

なお、アミン系水素供与体は、ビイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤の場合においても、増感剤としての作用を有するものである。

【0056】

本発明において、水素供与体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、高感度で、形成された着色層が現像時に基板から脱落し難く、また着色層の強度も高い点で好ましい。 20

メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との好ましい組み合わせの具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができ、さらに好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等であり、特に好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである。 30

メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との組み合わせにおけるメルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との重量比は、通常、1:1~1:4、好ましくは1:1~1:3である。

【0057】

本発明において、水素供与体をビイミダゾール系化合物と併用する場合の使用量は、(C)多官能性単量体と単官能性単量体との合計100重量部に対して、好ましくは0.01~40重量部、さらに好ましくは1~30重量部、特に好ましくは1~20重量部である。この場合、水素供与体の使用量が0.01重量部未満であると、感度の改良効果が低下する傾向があり、一方40重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。 40

【0058】

また、前記トリアジン系化合物の具体例としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)- 40

s - トリアジン、2 - (4 - エトキシチリル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - n - ブトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン系化合物を挙げることができる。

これらのトリアジン系化合物のうち、特に2 - [2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジンが好ましい。

前記トリアジン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明において、光重合開始剤としてトリアジン系化合物を使用する場合の使用量は、
(C) 多官能性単量体と単官能性単量体との合計 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 4 0 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 3 0 重量部、特に好ましくは 1 ~ 2 0 重量部である。この場合、トリアジン系化合物の使用量が 0 . 0 1 重量部未満であると、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方 4 0 重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【 0 0 6 0 】

- (E) 溶媒 -

本発明における溶媒は、酢酸シクロヘキシルを必須成分とするものである。

溶媒中の酢酸シクロヘキシルの含有割合は、5 ~ 4 0 重量%であり、好ましくは 1 5 ~ 3 5 重量%、特に好ましくは 2 0 ~ 3 0 重量%である。この場合、酢酸シクロヘキシルの含有割合が少なすぎると、感放射線性組成物の乾燥物や突沸孔の発生の抑制効果が低下するおそれがあり、一方多すぎると、溶媒としての溶解力が低下して、不溶物が析出しやすくなるおそれがある。

【 0 0 6 1 】

本発明における溶媒は、酢酸シクロヘキシル以外の溶媒 (以下、「他の溶媒」という。) を、6 0 ~ 9 5 重量%、好ましくは 6 5 ~ 8 5 重量%、特に好ましくは 7 0 ~ 8 0 重量%含有している。

他の溶媒としては、着色層形成用感放射線性組成物を構成する (A) ~ (D) 成分や添加剤成分を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができるが、沸点 1 5 0 未満、好ましくは 1 3 0 以上 1 5 0 未満の溶媒 (以下、「低沸点溶媒」という。) を含むものが望ましい。本発明でいう「沸点」とは、1気圧における値を意味する。

【 0 0 6 2 】

低沸点溶媒の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2 - ペプタノン、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、酢酸 i - ペンチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸 i - プロピル、ピルビン酸エチル等を挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

これらの低沸点溶媒のうち、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2 - ペプタノン、酢酸 i - ペンチル、ピルビン酸エチル等が好ましく、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

前記低沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 6 4 】

溶媒中の低沸点溶媒の含有割合は、好ましくは 1 0 ~ 6 0 重量%、さらに好ましくは 2 0 ~ 5 0 重量%、特に好ましくは 2 0 ~ 4 5 重量%である。この場合、低沸点溶媒の含有割合が少なすぎると、スティッキングの発生や真空ベーク時間が長くなることによる生産性の低下を招くおそれがあり、一方多すぎると、感放射線性組成物の乾燥物の発生の抑制

効果が不十分となるおそれがある。

【0065】

本発明において、他の溶媒は、さらに、沸点150以上180未満、好ましくは155以上180未満の溶媒（但し、酢酸シクロヘキシルを除く。）（以下、「中沸点溶媒」という。）を含むことが望ましい。

中沸点溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ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、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、酪酸n-ブチル、アセト酢酸メチル等を挙げることができる。

10

【0066】

これらの中沸点溶媒のうち、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ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、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル等が好ましく、特に、プロピレングリコールモノ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、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチルが好ましい。

前記中沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

20

【0067】

溶媒中の中沸点溶媒の含有割合は、好ましくは30~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%、特に好ましくは30~50重量%である。この場合、中沸点溶媒の含有割合が少なすぎると、感放射線性組成物の乾燥物の発生の抑制効果が不十分となるおそれがあり、一方多すぎると、スティッキングの発生や真空ベーク時間が長くなることによる生産性の低下を招くおそれがある。

【0068】

さらに、本発明においては、前記各溶媒と共に、沸点が180を越える溶媒（以下、「高沸点溶媒」という。）を併用することもできる。

高沸点溶媒の具体例としては、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等を挙げることができる。

30

前記高沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0069】

本発明における溶媒中の各溶媒の含有割合をより具体的に示すと、好ましくは、酢酸シクロヘキシルが5~40重量%、低沸点溶媒が10~60重量%、中沸点溶媒が30~70重量%、高沸点溶媒が20重量%以下であり、さらに好ましくは、酢酸シクロヘキシルが15~35重量%、低沸点溶媒が20~50重量%、中沸点溶媒が30~60重量%、高沸点溶媒が20重量%以下であり、特に好ましくは、酢酸シクロヘキシルが20~30重量%、低沸点溶媒が20~45重量%、中沸点溶媒が30~50重量%、高沸点溶媒が20重量%以下である。このような混合溶媒を使用することにより、感放射線性組成物の乾燥物および突沸孔の発生が著しく抑制され、スティッキングの発生や真空ベーク時間が長くなることによる生産性の低下を来たすことがなく、かつ感放射線性組成物の乾燥物の溶媒再溶解性に優れ、また不溶物が析出することもない、良好な着色層形成用感放射線性組成物を得ることができる。

40

【0070】

本発明の着色層形成用感放射線性組成物における溶媒の合計使用量は、特に限定されるものではないが、得られる組成物の塗布性、安定性等の観点から、当該組成物の溶媒を除

50

いた各成分の合計濃度が、好ましくは5～50重量%、特に好ましくは10～40重量%となる量が望ましい。

【0071】

- 他の添加剤 -

本発明の着色層形成用感放射線性組成物は、前記(A)～(E)成分を含有するものであるが、必要に応じて他の添加剤を含有することもできる。

前記他の添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ(フロロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤等を挙げることができる。

10

20

【0072】

着色層の形成方法

次に、本発明の着色層形成用感放射線性組成物(以下、単に「着色層形成用組成物」ともいう。)を用いる着色層の形成方法について説明する。

本発明の着色層の形成方法は、少なくとも下記(1)～(4)の工程を含んでいる。

- (1) 着色層形成用組成物の塗膜を基板上に形成する工程。
- (2) 前記塗膜の少なくとも一部に露光する工程。
- (3) 露光後の塗膜を現像する工程。
- (4) 現像後の塗膜を熱処理する工程。

30

【0073】

以下、これらの工程について順次説明する。

- (1)の工程 -

まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するように遮光層を形成し、この基板上に、着色層形成用組成物を塗布したのち、減圧下で真空ベークを行い溶媒を蒸発除去して、塗膜を形成する。

この工程で使用される基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホンのほか、環状オレフィンの開環重合体やその水素添加物等を挙げることができる。

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

40

【0074】

着色層形成用組成物を基板に塗布する方法としては、特に限定されるものでないが、スリット・アンド・スピン塗布法、スピンレス塗布法等の、スリットノズルを用いる方法(以下、「スリットノズル塗布法」という。)が好ましい。

スリットノズル塗布法における塗布条件は、スリット・アンド・スピン塗布法とスピンレス塗布法、塗布基板の大きさなどによって異なるが、例えば、スピンレス塗布法により第5世代のガラス基板(1100mm×1250mm)に塗布する場合、スリットノズルからの着色層形成用組成物の吐出量は、通常、500～2,000マイクロリットル/秒

50

、好ましくは800～1,500マイクロリットル/秒であり、また塗工速度は、通常、500～1,500mm/秒、好ましくは700～1,200mm/秒である。

スリットノズル塗布法に使用する着色層形成用組成物の固形分濃度は、通常、10～20重量%、好ましくは13～18重量%である。

真空ベークの条件は、真空度が、通常、0.1～1.0torr、好ましくは0.2～0.5torr程度であり、温度が、通常、60～120、好ましくは70～110程度であり、ベーク時間が、通常、1～5分、好ましくは2～4分程度である。

形成される塗膜の厚さは、溶媒除去後の膜厚として、通常、0.1～10μm、好ましくは0.2～8.0μm、特に好ましくは0.2～6.0μmである。

【0075】

- (2) の工程 -

その後、形成された塗膜の少なくとも一部に露光する。塗膜の一部に露光する際には、通常、適当なパターンを有するフォトマスクを介して露光する。

露光に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が190～450nmの範囲にある放射線が好ましい。

放射線の露光量は、通常、10～10,000J/m²程度である。

【0076】

- (3) の工程 -

その後、現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去する。

前記現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液からなるアルカリ現像液が好ましい。

前記アルカリ現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ(浸漬)現像法、パドル(液盛り)現像法等を採用することができる。

現像条件は、常温で5～300秒程度が好ましい。

【0077】

- (4) の工程 -

その後、加熱処理(以下、「ポストベーク」という。)することにより、基板上に着色層を形成することができる。

ポストベークの条件は、180～230で20～40分程度が好ましい。

【0078】

本発明の着色層の形成方法においては、前記(1)～(4)工程を、赤色、緑色または青色の顔料が分散された各着色層形成用組成物を用いて繰り返して、赤色の画素パターン、緑色の画素パターンおよび青色の画素パターンを同一基板上に形成することにより、赤色、緑色および青色の三原色の画素パターンが所定の配列で配置された基板を得ることができる。但し、本発明においては、各色の画素パターンの形成順は特に限定されるものではない。

また、黒色の顔料が分散された着色層形成用組成物を用いて前記(1)～(4)工程を順次行うことにより、ブラックマトリックスパターンが所定の配列で配置された基板を得ることができる。

このようにして形成された着色層の膜厚は、通常、0.5～5.0μm、好ましくは1.5～3.0μmである。

【0079】

カラーフィルタ

本発明のカラーフィルタは、前記のようにして形成された着色層を備えるものである。

カラー液晶表示素子

10

20

30

40

50

本発明のカラー液晶表示素子は、本発明のカラーフィルタを具備するものである。

また、本発明のカラー液晶表示素子の1つの形態として、本発明の着色層形成用感放射線性組成物を用いて、薄膜トランジスタ基板アレイ上に、前述したようにして画素および/またはブラックマトリクスを形成することにより、特に優れた特性を有するカラー液晶表示素子を作製することができる。

【0080】

発明の好ましい実施の形態

本発明の着色層形成用感放射線性組成物は、(A)着色剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)多官能性モノマー、(D)光重合開始剤および(E)溶媒を必須成分として含有し、(E)溶媒が酢酸シクロヘキシルを5~40重量%含有するが、特に好ましい組成物を具体的に例示すると、下記(ア)~(ケ)のとおりである。

10

【0081】

(ア) (B)成分がカルボキシル基含有共重合体(II)を含み、(D)成分がアセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物およびトリアジン系化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含む着色層形成用感放射線性組成物。

(イ) (B)成分がカルボキシル基含有共重合体(II)を含み、(D)成分中のアセトフェノン系化合物が2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オンおよび1,2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(0-ベンゾイルオキシム)の群から選ばれる少なくとも1種を含み、(D)成分中のピイミダゾール系化合物が2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ピイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ピイミダゾールおよび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-1,2'-ピイミダゾールの群から選ばれる少なくとも1種を含み、(D)成分中のトリアジン系化合物が2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを含む、前記(ア)の着色層形成用感放射線性組成物。

20

【0082】

(ウ) (B)成分中のカルボキシル基含有共重合体(II)が、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチル(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/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/フェニル(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/グリセロールモノ(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/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)アクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/N-シクロヘキシルマレイミド/メチルスチレン/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/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)アクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/グリセロールモノ(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/N-フェニルマレイミド/スチレン/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/フェニル(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/N-フェ

30

40

50

ニルマレイミド/スチレン/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/フェニル(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/こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕/ベンジル(メタ)アクリレート/グリセロールモノ(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕/N-フェニルマレイミド/スチレン/アリル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン/アリル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体および(メタ)アクリル酸/ε-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/グリセロールモノ(メタ)アクリレート共重合体の群から選ばれる少なくとも1種を含む、前記(ア)または(イ)の着色層形成用感放射線性組成物。

10

【0083】

(エ) (C)成分がトリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの群から選ばれる少なくとも1種を含む、前記(ア)、(イ)または(ウ)の着色層形成用感放射線性組成物。

20

(オ) (A)成分が有機顔料および/またはカーボンブラックを含む、前記(ア)、(イ)、(ウ)または(エ)の着色層形成用感放射線性組成物。

【0084】

(カ) (E)成分が低沸点溶媒を10~60重量%含有する、前記(ア)、(イ)、(ウ)、(エ)または(オ)の着色層形成用感放射線性組成物。

(キ) 低沸点溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの群から選ばれる少なくとも1種を含む、前記(カ)の着色層形成用感放射線性組成物。

30

(ク) (E)成分がさらに中沸点溶媒を30~70重量%含有する、前記(カ)または(キ)の着色層形成用感放射線性組成物。

(ケ) 中沸点溶媒がプロピレングリコールモノ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、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノンおよび3-エトキシプロピオン酸エチルの群から選ばれる少なくとも1種を含む、前記(ク)の着色層形成用感放射線性組成物。

【0085】

また、本発明の好ましいカラーフィルタは、

(コ) 前記(ア)、(イ)、(ウ)、(エ)、(オ)、(カ)、(キ)、(ク)または(ケ)の着色層形成用感放射線性組成物から形成された画素および/またはブラックマトリックスを備えている。

【0086】

また、本発明の好ましいカラー液晶表示素子は、

(サ) 前記(コ)のカラーフィルタを具備し、
本発明のさらに好ましいカラー液晶表示素子は、
(シ) 薄膜トランジスタ基板アレイ上に、前記(コ)のカラーフィルタを具備している。

40

【発明の効果】

【0087】

本発明の着色層形成用感放射線性組成物は、乾燥物の溶媒再溶解性が高く、突沸孔の発生も充分抑制されることから、特に、スリットノズル塗布法を用いる着色層の形成に極めて好適に適用することができる。

50

【実施例】

【0088】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

実施例 1

(A) 着色剤としてC.I.ピグメントレッド254/C.I.ピグメントレッド177 = 80 / 20 (重量比) 混合物15重量部、分散剤としてDisperbyk-2001を4重量部 (固形分換算)、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジルメタクリレート共重合体 (共重合重量比 = 20 / 30 / 20 / 30、 $M_w = 9,500$ 、 $M_n = 5,000$) 6重量部、(E) 溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75重量部を、ビーズミルにより処理して、顔料分散液 (R1) を調製した。

10

【0089】

次いで、顔料分散液 (R1) 100重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/こはく酸モノ (2-メタクリロイルオキシエチル) / N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジルメタクリレート共重合体 (共重合重量比 = 25 / 10 / 30 / 20 / 15、 $M_w = 12,000$ 、 $M_n = 6,500$) 5重量部、(C) 多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10重量部、(D) 光重合開始剤として2-メチル-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン5重量部、(E) 溶媒として酢酸シクロヘキシル25重量部 (10重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25重量部 (40重量%)、3-メトキシブチルアセテート75重量部 (30重量%) およびシクロヘキサノン50重量部 (20重量%) を混合して、着色層形成用組成物 (R1-1) を調製した。但し、各溶媒の含有割合 (重量%) は、顔料分散液中の溶媒も含めた値である (以下同様。)

20

【0090】

得られた着色層形成用組成物 (R1-1) について、下記の手順にしたがって評価を行った。評価結果を表1に示す。

乾燥物の溶媒再溶解性の評価

ガラス基板に着色層形成用組成物 (R1-1) を塗布し、23、湿度50%の条件下で30分風乾したのち、乾燥塗膜が付着したガラス基板をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中に10分間浸漬した。このとき、乾燥塗膜の再溶解状態により、下記の3段階で評価した。

30

○：浸漬中に乾燥塗膜が全て溶解する、

△：10分間浸漬後も乾燥塗膜の一部が残る、

×：10分間浸漬後も乾燥塗膜が殆どもしくは全く溶解しない。

【0091】

突沸孔の評価

表面にナトリウムイオンの溶出を防止するSiO₂膜が形成されたソーダガラス基板 (300mm x 400mm) に、着色層形成用組成物 (R1-1) をスピンコーターを用いて塗布したのち、真空度が0.3 torrに到達するまで真空ベークを行って、膜厚2.5 μmの塗膜を形成した。

40

その後、得られた基板を光学顕微鏡で観察して、塗膜の5mm x 400mm四方の規定領域内に発生する突沸孔の数を数え、下記の3段階で評価した。

○：突沸孔が500個未満、

△：突沸孔が500個以上1,000個未満、

×：突沸孔が1,000個以上。

【0092】

実施例 2

実施例1において、顔料分散液 (R1) 100重量部に対して添加する (E) 溶媒を、酢酸シクロヘキシル50重量部 (20重量%) および3-エトキシプロピオン酸エチル1

50

25重量部(50重量%)に変更した以外は実施例1と同様にして、着色層形成用組成物(R1-2)を調製して、評価を行った。なお、着色層形成用組成物(R1-2)は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75重量部(30重量%)も含んでいる。評価結果を表1に示す。

【0093】

実施例3

実施例1において、顔料分散液(R1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル50重量部(20重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量部(50重量%)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル25重量部(10重量%)および3-メトキシブチルアセテート50重量部(20重量%)に変更した以外は実施例1と同様にして、着色層形成用組成物(R1-3)を調製して、評価を行った。評価結果を表1に示す。

10

【0094】

実施例4

実施例1において、顔料分散液(R1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル37重量部(20重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート17重量部(約49.7重量%)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル19重量部(約10.3重量%)および3-メトキシブチルアセテート37重量部(20重量%)に変更した以外は実施例1と同様にして、着色層形成用組成物(R1-4)を調製して、評価を行った。評価結果を表1に示す。

20

【0095】

比較例1

実施例1において、顔料分散液(R1)100重量部に対して添加する溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25重量部、3-メトキシブチルアセテート75重量部およびシクロヘキサノン75重量部に変更した以外は実施例1と同様にして、着色層形成用組成物(R1-5)を調製して、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0096】

比較例2

実施例1において、顔料分散液(R1)100重量部に対して添加する溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量部、3-エトキシプロピオン酸エチル75重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル50重量部に変更した以外は実施例1と同様にして、着色層形成用組成物(R1-6)を調製して、評価を行った。評価結果を表1に示す。

30

【0097】

実施例5

(A)着色剤としてC.I.ピグメントグリーン36/C.I.ピグメントイエロー138/C.I.ピグメントイエロー150=50/40/10(重量比)混合物15重量部、分散剤としてDisperbyk-2001を4重量部(固形分換算)、(B)アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/ α -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジルメタクリレート/グリセロールモノメタクリレート共重合体(共重合重量比=15/10/20/10/35/10、Mw=6,000、Mn=3,000)5重量部、(E)溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート76重量部を、ビーズミルにより処理して、顔料分散液(G1)を調製した。

40

【0098】

次いで、顔料分散液(G1)100重量部、(B)アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸/N-フェニルマレイミド/スチレン/ベンジルメタクリレート/グリセロールモノメタクリレート共重合体(共重合重量比=15/25/15/35/10、Mw=13,500、Mn=6,000)5重量部、(C)多官能性単量体としてジペンタエリスリト

50

ールヘキサアクリレート10重量部、(D)光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン5重量部、(E)溶媒として酢酸シクロヘキシル75重量部(約29.9重量%)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート50重量部(約50.2重量%)および3-メトキシブチルアセテート50重量部(約19.9重量%)を混合して、着色層形成用組成物(G1-1)を調製した。

得られた着色層形成用組成物(G1-1)について、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0099】

実施例6

実施例5において、顔料分散液(G1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル50重量部(約19.9重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25重量部(約40.2重量%)および3-エトキシプロピオン酸エチル100重量部(約39.8重量%)に変更した以外は実施例5と同様にして、着色層形成用組成物(G1-2)を調製したのち、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0100】

実施例7

実施例5において、顔料分散液(G1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル75重量部(約29.9重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25重量部(約40.2重量%)、3-エトキシプロピオン酸エチル50重量部(約19.9重量%)およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル25重量部(約10.0重量%)に変更した以外は実施例5と同様にして、着色層形成用組成物(G1-3)を調製したのち、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0101】

実施例8

実施例5において、顔料分散液(G1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル25重量部(約10.0重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75重量部(約60.2重量%)および3-エトキシプロピオン酸エチル75重量部(約29.9重量%)に変更した以外は実施例5と同様にして、着色層形成用組成物(G1-4)を調製したのち、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0102】

実施例9

実施例5において、顔料分散液(G1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル75重量部(約29.9重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量部(約50.2重量%)およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル50重量部(約19.9重量%)に変更した以外は実施例5と同様にして、着色層形成用組成物(G1-5)を調製したのち、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0103】

実施例10

実施例5において、顔料分散液(G1)100重量部に対して添加する(E)溶媒を、酢酸シクロヘキシル54重量部(約30.2重量%)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート14重量部(約50.3重量%)および3-メトキシブチルアセテート35重量部(約19.6重量%)に変更した以外は実施例5と同様にして、着色層形成用組成物(G1-6)を調製したのち、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0104】

10

20

30

40

50

比較例 3

実施例 5 において、顔料分散液 (G 1) 100 重量部に対して添加する溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75 重量部、3-エトキシプロピオン酸エチル 50 重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル 50 重量部に変更した以外は実施例 5 と同様にして、着色層形成用組成物 (G 1 - 7) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0105】

比較例 4

実施例 5 において、顔料分散液 (G 1) 100 重量部に対して添加する溶媒を、3-エトキシプロピオン酸エチル 125 重量部および 3-メトキシブチルアセテート 50 重量部に変更した以外は実施例 5 と同様にして、着色層形成用組成物 (G 1 - 8) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0106】

実施例 1 1

(A) 着色剤として C.I.ピグメントブルー 15 / C.I.ピグメントバイオレット 23 = 90 / 10 (重量比) 混合物 15 重量部、分散剤として Disperbyk - 2001 を 5 重量部 (固形分換算)、(B) アルカリ可溶性樹脂として アクリル酸 / N - フェニルマレイミド / スチレン / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート / フェニルメタクリレート / ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体 (共重合重量比 = 15 / 10 / 20 / 10 / 35 / 10、Mw = 23,000、Mn = 11,000) 4 重量部、(E) 溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 76 重量部を、ビーズミルにより処理して、顔料分散液 (B 1) を調製した。

【0107】

次いで、顔料分散液 (B 1) 100 重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂としてメタクリル酸 / N - フェニルマレイミド / -メチルスチレン / ベンジルメタクリレート (共重合重量比 = 20 / 25 / 25 / 30、Mw = 43,000、Mn = 21,000) 10 重量部、(C) 多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 20 重量部、(D) 光重合開始剤として 2 - メチル - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパン - 1 - オン 5 重量部、(E) 溶媒として酢酸シクロヘキシル 65 重量部 (約 19.9 重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 88 重量部 (約 50.3 重量%) および 3 - エトキシプロピオン酸エチル 97 重量部 (約 29.8 重量%) を混合して、着色層形成用組成物 (B 1 - 1) を調製した。

得られた着色層形成用組成物 (B 1 - 1) について、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

【0108】

実施例 1 2

実施例 1 1 において、顔料分散液 (B 1) 100 重量部に対して添加する (E) 溶媒を、酢酸シクロヘキシル 65 重量部 (約 19.9 重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 23 重量部 (約 30.4 重量%)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル 32 重量部 (約 9.8 重量%) および 3 - メトキシブチルアセテート 130 重量部 (約 39.9 重量%) に変更した以外は実施例 1 1 と同様にして、着色層形成用組成物 (B 1 - 2) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

【0109】

実施例 1 3

実施例 1 1 において、顔料分散液 (B 1) 100 重量部に対して添加する (E) 溶媒を、酢酸シクロヘキシル 32 重量部 (約 9.8 重量%)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 23 重量部 (約 30.4 重量%)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル 32 重量部 (約 9.8 重量%)、3 - メトキシブチルアセテート 131 重量部 (約 40.2 重量%) およびシクロヘキサノン 32 重量部 (約 9.8 重量%) に変更した

10

20

30

40

50

以外は実施例 11 と同様にして、着色層形成用組成物 (B 1 - 3) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 0 】

実施例 14

実施例 11 において、顔料分散液 (B 1) 100 重量部に対して添加する (E) 溶媒を、酢酸シクロヘキシル 50 重量部 (約 19.8 重量%)、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル 26 重量部 (約 40.5 重量%) および 3 - メトキシブチルアセテート 100 重量部 (約 39.7 重量%) に変更した以外は実施例 11 と同様にして、着色層形成用組成物 (B 1 - 4) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 1 1 】

比較例 5

実施例 11 において、顔料分散液 (B 1) 100 重量部に対して添加する溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 56 重量部および 3 - エトキシプロピオン酸エチル 194 重量部に変更した以外は実施例 11 と同様にして、着色層形成用組成物 (B 1 - 5) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 2 】

比較例 6

実施例 11 において、顔料分散液 (B 1) 100 重量部に対して添加する溶媒を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 88 重量部、3 - メトキシブチルアセテート 97 重量部およびシクロヘキサノン 65 重量部に変更した以外は実施例 11 と同様にして、着色層形成用組成物 (B 1 - 6) を調製したのち、実施例 1 と同様にして評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 1 3 】

【表 1】

表 1

| 赤色着色層 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 乾燥物の溶媒再溶解性 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × |
| 突沸孔 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

30

【 0 1 1 4 】

【表 2】

表 2

| 緑色着色層 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 乾燥物の溶媒再溶解性 | ○ | ○ | △ | ○ | △ | △ | × | △ |
| 突沸孔 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ |

40

【 0 1 1 5 】

【表 3】

表 3

| 青色着色層 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 乾燥物の 溶媒再溶解性 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | × |
| 突沸孔 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ |

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA18 AB13 AC01 AD01 BC13 BC42 CA00 CB43
CC03 CC11 FA17 FA29
2H048 BA02 BA45 BA47 BA48 BB02 BB42