

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5540599号  
(P5540599)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/004	(2006.01)    G03F 7/004 504
G02B 5/20	(2006.01)    G03F 7/004 505
G02B 5/22	(2006.01)    G02B 5/20 101
G02F 1/1335	(2006.01)    G02B 5/22 G02F 1/1335 505

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2009-186501 (P2009-186501)
(22) 出願日	平成21年8月11日 (2009.8.11)
(65) 公開番号	特開2010-134419 (P2010-134419A)
(43) 公開日	平成22年6月17日 (2010.6.17)
審査請求日	平成24年4月6日 (2012.4.6)
(31) 優先権主張番号	特願2008-282156 (P2008-282156)
(32) 優先日	平成20年10月31日 (2008.10.31)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(74) 代理人	100068700 弁理士 有賀 三幸
(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
(74) 代理人	100096736 弁理士 中嶋 俊夫
(74) 代理人	100117156 弁理士 村田 正樹
(74) 代理人	100111028 弁理士 山本 博人

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、カラーfiltrタ及びカラー液晶表示素子

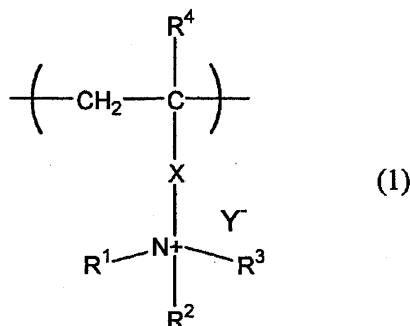
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 着色剤、(B) 分散剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、(D) 多官能性单量体、(E) 光重合開始剤、及び(F) 溶媒を含有する着色層形成用感放射線性組成物であって、

前記(B)分散剤として、下記式(1)で表される繰り返し単位、下記式(2)で表される繰り返し単位、下記式(3)で表される繰り返し単位及び下記式(4)で表される繰り返し単位を有する共重合体を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。

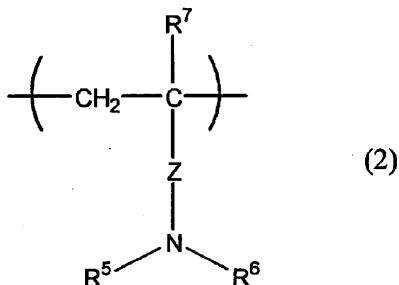
## 【化1】



(式(1)において、R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>は、相互に独立に、水素原子、又は置換基を有していても

よい鎖状若しくは環状の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成してもよい。R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、Xは2価の連結基を示し、Y<sup>-</sup>は対アニオンを示す。)

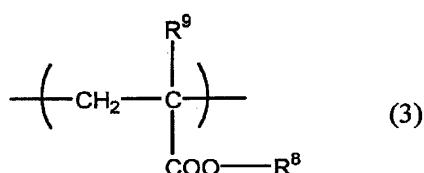
【化2】



10

(式(2)において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、相互に独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい鎖状若しくは環状の炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が互いに結合して環状構造を形成してもよい。R<sup>7</sup>は水素原子又はメチル基を示し、Zは2価の連結基を示す。)

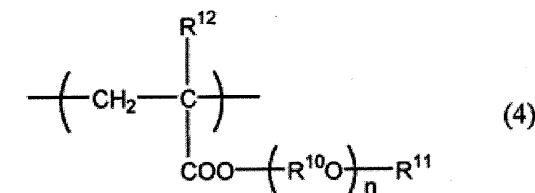
【化3】



20

(式(3)において、R<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい鎖状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示し、R<sup>9</sup>は水素原子又はメチル基を示す。)

【化4】



30

(式(4)において、R<sup>10</sup>はエチレン基又はプロピレン基を示し、R<sup>11</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>12</sup>は水素原子又はメチル基を示し、nは1～20の整数を示す。)

【請求項2】

前記共重合体が、前記式(1)で表される繰り返し単位及び前記式(2)で表される繰り返し単位を有するAブロックと、前記式(1)で表される繰り返し単位及び前記式(2)で表される繰り返し単位を有さず、かつ前記式(3)で表される繰り返し単位を有するBブロックとを有するブロック共重合体である、請求項1に記載の着色層形成用感放射線性組成物。

40

【請求項3】

前記Bブロックが更に前記式(4)で表される繰り返し単位を有する、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】

カラーフィルタに用いられる、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色層形成用感放射線性組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の着色層形成用感放射線性組成物を用いて形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ。

50

**【請求項 6】**

請求項 5 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、カラーフィルタ及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、有機EL表示素子、電子ペーパー等に用いられるカラーフィルタ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て形成された着色層を備えるカラーフィルタ、及び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。 10

**【背景技術】****【0002】**

着色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを形成する方法として、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、着色感放射線性組成物の塗膜を形成して、所定のパターン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、現像して未露光部を溶解除去し、その後ポストベークすることにより、各色の画素を得る方法（特許文献 1、特許文献 2）が知られている。

**【0003】**

このようなカラーフィルタを具備する液晶表示素子には、高コントラスト化が求められており、そのため、着色感放射線性組成物に含まれる顔料が、ますます微粒子化される傾向にある。微粒子化された顔料を安定に分散するには、分散剤を用いることが有効であることが知られている。特許文献 3、特許文献 4 では、顔料の分散安定性を向上させるために、4 級アンモニウム塩基を有するブロックと、4 級アンモニウム塩基を有さないブロックからなる分散剤を用いることが提案されている。しかしながら、かかる分散剤によっても、近年の高コントラスト化の要求を実現することは困難であった。即ち、微粒子化された顔料を安定に分散しようとすると、多量の分散剤を用いなければならず、結果としてアルカリ現像液による現像が困難になり、逆に分散剤の使用量を低減すると、十分なコントラスト比を得ることができなくなったり、着色感放射線性組成物の保存安定性が悪くなったりするという問題があった。

以上のような背景から、コントラスト比の高い画素を形成することができ、且つ保存安定性にも優れた感放射線性組成物の開発が強く求められている。 30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【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

【特許文献 3】特開 2004 - 182787 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 287366 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、コントラスト比の高い画素を形成することができ、且つ保存安定性にも優れた着色層形成用感放射線性組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、上記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、及び当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

斯かる実情に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を行ったところ、特定構造を有する分散剤を用いることで上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。 50

## 【0007】

即ち、本発明は、(A)着色剤、(B)分散剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、(D)多官能性单量体、(E)光重合開始剤、及び(F)溶媒を含有する着色層形成用感放射線性組成物であって、

上記(B)分散剤として、下記式(1)で表される繰り返し単位、下記式(2)で表される繰り返し単位及び下記式(3)で表される繰り返し単位を有する共重合体(以下、「特定分散剤」ということがある。)を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を提供するものである。

ここで、本発明でいう「放射線」は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を含むものを意味する。

10

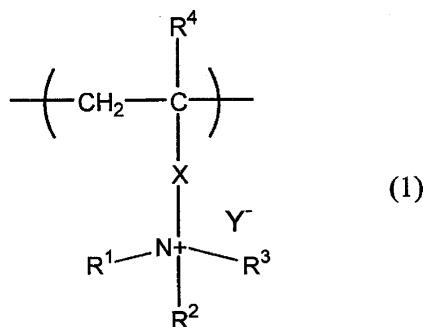
## 【0008】

また、本発明は、着色剤、分散剤及び溶媒を含有する着色剤分散液であって、

上記分散剤として、下記式(1)で表される繰り返し単位、下記式(2)で表される繰り返し単位及び下記式(3)で表される繰り返し単位を有する共重合体を含有することを特徴とする着色剤分散液を提供するものである。

## 【0009】

## 【化1】



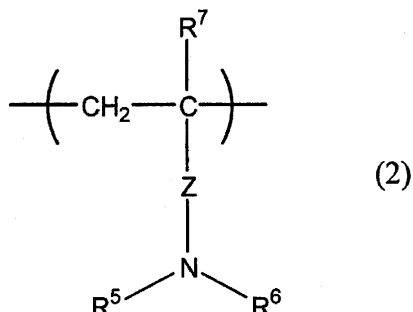
## 【0010】

(式(1)において、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、相互に独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい鎖状若しくは環状の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成してもよい。R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、Xは2価の連結基を示し、Y<sup>-</sup>は対アニオンを示す。)

30

## 【0011】

## 【化2】



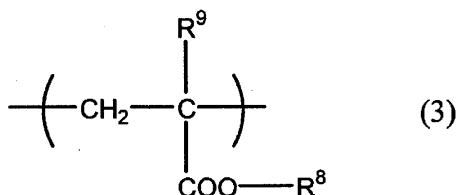
40

## 【0012】

(式(2)において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、相互に独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい鎖状若しくは環状の炭化水素基を示し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が互いに結合して環状構造を形成してもよい。R<sup>7</sup>は水素原子又はメチル基を示し、Zは2価の連結基を示す。)

## 【0013】

## 【化3】



## 【0014】

(式(3)において、R<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい鎖状若しくは環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を示し、R<sup>9</sup>は水素原子又はメチル基を示す。)

10

## 【0015】

また、本発明は、上記着色層形成用感放射線性組成物を用いて形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子をも提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明の感放射線性組成物は、コントラスト比の高い画素を形成することができ、しかも保存安定性にも優れる。

20

また、本発明のカラーフィルタは、例えば、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、カラーセンサー、有機EL表示素子、電子ペーパー等に極めて有用である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、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

本発明の着色層形成用感放射線性組成物(以下、単に「感放射線性組成物」ということがある。)における「着色層」とは、カラーフィルタに用いられる画素及び/又はプラックマトリックスからなる層を意味する。

30

以下、本発明の着色層形成用感放射線性組成物の構成成分について説明する。

## 【0018】

## - (A) 着色剤 -

本発明における(A)着色剤としては、着色性を有すれば特に限定されるものではなく、カラーフィルタ等の用途に応じて色彩や材質を適宜選択することができる。具体的には、着色剤として、顔料、染料及び天然色素の何れをも使用することができるが、カラーフィルタには耐熱性が求められることから、有機顔料、無機顔料が好ましい。

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.)名が付されているものを挙げることができる。

40

## 【0019】

C.I. ピグメントイエロー-12、C.I. ピグメントイエロー-13、C.I. ピグメントイエロー-14、C.I. ピグメントイエロー-17、C.I. ピグメントイエロー-20、C.I. ピグメントイエロー-24、C.I. ピグメントイエロー-31、C.I. ピグメントイエロー-55、C.I. ピグメントイエロー-83、C.I. ピグメントイエロー-93、C.I. ピグメントイエロー-109、C.I. ピグメントイエロー-110、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-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-166、C.I. ピグメ

50

ントイエロー-168、C.I.ピグメントイエロー-180、C.I.ピグメントイエロー-211；

【0020】

C.I.ピグメントオレンジ5、C.I.ピグメントオレンジ13、C.I.ピグメントオレンジ14、C.I.ピグメントオレンジ24、C.I.ピグメントオレンジ34、C.I.ピグメントオレンジ36、C.I.ピグメントオレンジ38、C.I.ピグメントオレンジ40、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントオレンジ46、C.I.ピグメントオレンジ49、C.I.ピグメントオレンジ61、C.I.ピグメントオレンジ64、C.I.ピグメントオレンジ68、C.I.ピグメントオレンジ70、C.I.ピグメントオレンジ71、C.I.ピグメントオレンジ72、C.I.ピグメントオレンジ73、C.I.ピグメントオレンジ74；

【0021】

C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド17、C.I.ピグメントレッド31、C.I.ピグメントレッド32、C.I.ピグメントレッド41、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド168、C.I.ピグメントレッド170、C.I.ピグメントレッド171、C.I.ピグメントレッド175、C.I.ピグメントレッド176、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド180、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド187、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209、C.I.ピグメントレッド214、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド224、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254、C.I.ピグメントレッド255、C.I.ピグメントレッド262、C.I.ピグメントレッド264、C.I.ピグメントレッド272；

【0022】

C.I.ピグメントバイオレット1、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；

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.ピグメントブルー-80；

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.ピグメントグリーン58；

C.I.ピグメントブラウン23、C.I.ピグメントブラウン25；

C.I.ピグメントブラック1、C.I.ピグメントブラック7。

【0023】

本発明において、有機顔料は、再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法や、これらの組み合わせにより精製して使用することもできる。

【0024】

また、上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、べんがら（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ことができる。

【0025】

これらの着色剤は、所望により、その粒子表面をポリマーで改質して使用してもよい。顔料の粒子表面を改質するポリマーとしては、例えば特開平8-259876号公報に記

10

20

30

40

50

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又はオリゴマー等を挙げることができる。カーボンブラック表面のポリマー被覆方法については、例えば特開平9-71733号公報、特開平9-95625号公報、特開平9-124969号公報等に記載の方法を採用することができる。

前記着色剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0026】

本発明の感放射線性組成物を画素の形成に用いる場合、画素には高精細な発色が求められることから、(A)着色剤としては、発色性の高い着色剤が好ましく、具体的には有機顔料が好ましく用いられる。

一方、本発明の感放射線性組成物をブラックマトリックスの形成に用いる場合、ブラックマトリックスには遮光性が要求されることから、(A)着色剤としては有機顔料又はカーボンブラックが好ましく用いられる。 10

【0027】

本発明において、(A)着色剤の含有量は、透明性及び色純度に優れる画素、あるいは遮光性に優れるブラックマトリックスを形成する点から、そして現像性を確保する観点から、感放射線性組成物の全固形分中5~70質量%であることが好ましく、5~60質量%であることがさらに好ましい。ここで、固形分とは、後述する溶媒以外の成分である。なお、本発明の感放射線性組成物は、着色剤の含有量が、感放射線性組成物の全固形分中、30質量%以上となる場合であっても、保存安定性に優れる。 20

【0028】

- (B)分散剤 -

本発明の感放射線性組成物に用いられる(B)分散剤は、特定分散剤、すなわち上記式(1)で表される4級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(1)」)ということがある。)、上記式(2)で表されるアミノ基を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(2)」)ということがある。)及び上記式(3)で表される(メタ)アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(3)」)ということがある。)を有する共重合体を含有するものである。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」、「(メタ)アクリレート」等は、「アクリル又はメタクリル」、「アクリレート又はメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味するものとする。 30

【0029】

上記式(1)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>としては、置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数7~16のアラルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基が特に好ましい。

また、上記式(2)におけるR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>としては、置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が特に好ましい。

【0030】

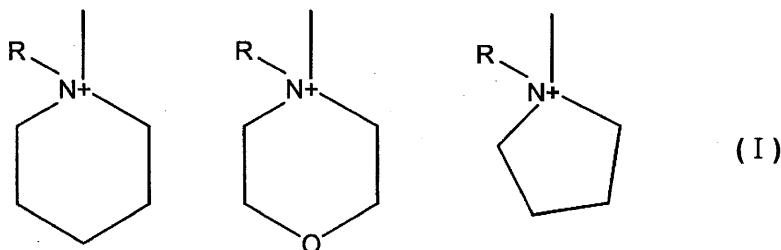
上記式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>及び上記式(2)のR<sup>5</sup>~R<sup>6</sup>で示される炭化水素基上の置換基のうち、鎖状の炭化水素基上の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、ベンゾイル基、水酸基等が挙げられる。また、環状の炭化水素基上の置換基としては鎖状のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基等が挙げられる。また、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>で示される鎖状の炭化水素基には、直鎖状及び分岐鎖状のいずれも含まれる。 40

【0031】

上記式(1)において、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>のうち2つ以上が互いに結合して形成する環状構造としては、例えば5~7員環の含窒素複素環单環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。具体的には、例えば下記のものが挙げられる。

【0032】

【化4】



【0033】

10

(式(I)において、RはR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のいずれかである。)

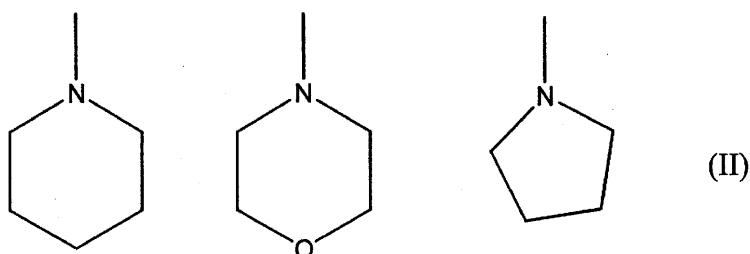
これらの環状構造は、更に置換基を有していてもよい。

【0034】

また、上記式(2)において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>が互いに結合して環状構造としては、例えば5～7員環の含窒素複素環単環又はこれらが2個縮合してなる縮合環が挙げられる。該含窒素複素環は芳香性を有さないものが好ましく、飽和環であればより好ましい。具体的には、例えば下記のものが挙げられる。

【0035】

【化5】



20

【0036】

これらの環状構造は、更に置換基を有していてもよい。

【0037】

30

上記式(1)及び(2)において、2価の連結基X及びZとしては、例えば、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アリーレン基、-CONH-R<sup>13</sup>-基、-COO-R<sup>14</sup>-基〔但し、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、又は炭素数2～10のエーテル基(アルキルオキシアルキル基)である〕等が挙げられ、好ましくは-COO-R<sup>14</sup>-基である。また、上記式(1)において、対アニオンのY<sup>-</sup>としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等が挙げられる。

【0038】

上記式(3)におけるR<sup>8</sup>としては、炭素数1～8の鎖状のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～16のアラルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基が特に好ましい。

40

R<sup>8</sup>で示されるアルキル基上の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、アリール基又はアラルキル基上の置換基としては鎖状のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、R<sup>8</sup>で示される鎖状のアルキル基には、直鎖状及び分岐鎖状のいずれも含まれる。

【0039】

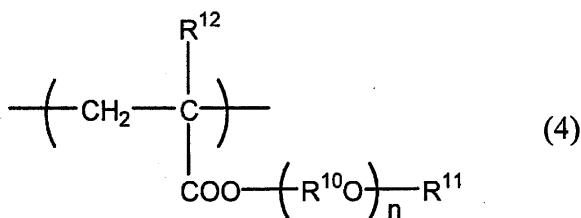
特定分散剤は、更に下記式(4)で表される、(メタ)アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(4)」)ということがある。)を有することが好ましい。かかる繰り返し単位は、特定分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を

50

高め、着色剤の分散安定性をより向上せしめるものと考えられる。

【0040】

【化6】



10

【0041】

(式(4)において、R<sup>10</sup>はエチレン基又はプロピレン基を示し、R<sup>11</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>12</sup>は水素原子又はメチル基を示し、nは1～20の整数を示す。)

【0042】

上記式(4)におけるR<sup>11</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。また、nは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

【0043】

特定分散剤は、繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)、繰り返し単位(3)及び繰り返し単位(4)以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位の例としては、スチレン、-メチルスチレンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸クロライドなどの(メタ)アクリル酸塩系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。

20

【0044】

特定分散剤において、繰り返し単位(1)の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは10～60質量%、より好ましくは20～50質量%である。繰り返し単位(2)の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは1～30質量%、より好ましくは2～20質量%である。繰り返し単位(3)の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～70質量%である。繰り返し単位(4)の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは1～30質量%、より好ましくは2～20質量%である。各繰り返し単位をこのような割合で共重合することにより、分散性に優れた着色組成物を得ることができる。

30

【0045】

特定分散剤は、繰り返し単位(1)～繰り返し単位(3)を有する限り、特に限定されるものではないが、分散性をより高める点から、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)を有するAブロックと、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)を有さず、繰り返し単位(3)を有するBブロックとを有する、ブロック共重合体であることが好ましい。該ブロック共重合体は、A-Bブロック共重合体又はB-A-Bブロック共重合体であることが好ましい。Aブロックに4級アンモニウム塩基だけでなくアミノ基も導入することにより、意外にも、分散剤の分散能力が著しく向上する。また、Bブロックが更に繰り返し単位(4)を有することが好ましい。

40

【0046】

Aブロック中において、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)は、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)は、1つのAブロック中に各々2種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該Aブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。Aブロック中における繰り返し単位(1)／繰り返し単位(2)の共重合比は、好ましくは99/1～50/50、より好ましく95/5～70/30(質量比)である。

50

## 【0047】

また、繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)以外の繰り返し単位が、Aブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、前述の(メタ)アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位等が挙げられる。繰り返し単位(1)及び繰り返し単位(2)以外の繰り返し単位の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0~50質量%、より好ましくは0~20質量%であるが、かかる繰り返し単位はAブロック中に含有されないことが最も好ましい。

## 【0048】

Bブロック中において、繰り返し単位(3)及び繰り返し単位(4)は、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。特定分散剤がB-A-Bブロック共重合体である場合、繰り返し単位(3)を有しかつ繰り返し単位(4)を有さないB1ブロックと、繰り返し単位(4)を有しかつ繰り返し単位(3)を有さないB2ブロックとを有するB1-A-B2ブロック共重合体であってもよい。また、繰り返し単位(3)及び繰り返し単位(4)は、1つのBブロック中に各々2種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該Bブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。Bブロック中における繰り返し単位(3)/繰り返し単位(4)の共重合比は、好ましくは99/1~50/50、より好ましくは99/1~80/20(質量比)である。前記B1ブロック/B2ブロック比も同様である。

## 【0049】

繰り返し単位(3)及び繰り返し単位(4)以外の繰り返し単位がBブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、スチレン、-メチルスチレンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸クロライドなどの(メタ)アクリル酸塩系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。繰り返し単位(3)及び繰り返し単位(4)以外の繰り返し単位の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0~50質量%、より好ましくは0~20質量%であるが、かかる繰り返し単位はBブロック中に含有されないことが最も好ましい。

## 【0050】

特定分散剤がA-Bブロック共重合体であっても、B-A-Bブロック共重合体であっても、その共重合体を構成するAブロック/Bブロック比は、分散性の点から、10/90~70/30、特に25/75~55/45(質量比)であることが好ましい。

## 【0051】

また、特定分散剤の酸価は、分散性の点から、低い方が好ましく、特に0mgKOH/gであることが好ましい。ここで酸価とは、分散剤固形分1gを中和するのに必要なKOHのmg数を表す。

## 【0052】

また、特定分散剤の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「M<sub>w</sub>」)ということがある。)で1000~30,000の範囲が好ましい。M<sub>w</sub>が1,000未満であると、分散安定性が低下するおそれがあり、一方30,000を超えると、現像性が低下したり、スリットノズル方式による塗布時に乾燥異物が発生し易くなるおそれがある。

## 【0053】

特定分散剤は、公知の方法により製造することができるが、特定分散剤がブロック共重合体である場合、例えば、上記各繰り返し単位を導入する単量体を、リビング重合することにより製造することができる。リビング重合法としては、特開平9-62002号公報、特開2002-31713号公報や、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1990)

85), 18, 1037 (1986), 右手浩一、畠田耕一、高分子加工、36, 366 (1987), 東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46, 189 (1989), M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Soc., 109, 4737 (1987)、相田卓三、井上祥平、有機合成化学、43, 300 (1985), D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al., Macromolecules, 20, 1473 (1987) 等に記載されている公知の方法を採用することができる。

#### 【0054】

特定分散剤を製造する際に用いる繰り返し単位(1)を導入する単量体としては、例えば、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルベンジルジエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。繰り返し単位(2)を導入する単量体としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。繰り返し単位(1)は、繰り返し単位(2)を導入する単量体を重合した後、該重合体に塩化ベンジル等のハロゲン化炭化水素化合物を反応させ、部分的にアミノ基を4級化させることにより導入することもできる。

10

20

#### 【0055】

また、繰り返し単位(3)を導入する単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。繰り返し単位(4)を導入する単量体としては、例えば、ポリエチレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )エチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )プロピルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )エチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール( $n = 1 \sim 5$ )プロピルエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

#### 【0056】

本発明においては、特定分散剤と共に、他の分散剤を併用することができる。他の分散剤としては、例えば、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001(以上、ビックケミー(BYK)社製)、ソルスパース24000、ソルスパース76500(ルーブリゾール(株)社製)、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB823、アジスパーPB824、アジスパーPB827(味の素ファインテクノ株式会社製)等の市販品が挙げられる。

40

#### 【0057】

本発明において、分散剤の含有量は特に限定されるものではないが、(A)着色剤100質量部に対して、好ましくは0.5~70質量部、更に好ましくは5~50質量部、特に好ましくは5~30質量部である。また、特定分散剤の含有割合は、特定分散剤と他の分散剤の合計量に対して、好ましくは25質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。かかる態様で分散剤を含有せしめることにより、コントラスト比の高い画素を形成することができ、且つ保存安定性、現像性にも優れた感放射線性組成物を得ることができ

50

る。

【0058】

- (C) アルカリ可溶性樹脂 -

本発明の感放射線性組成物に含有される (C) アルカリ可溶性樹脂は、着色層を形成する際の現像処理工程において用いられる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、通常、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する重合体である。なかでも、カルボキシル基を有する重合体（以下、「カルボキシル基含有重合体」ということがある。）を含有するものが好ましく、特に、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体 (c1)」）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体 (c2)」）との共重合体が好ましい。10

【0059】

不飽和単量体 (c1) 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、桂皮酸の如き不飽和モノカルボン酸；  
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、メサコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物；  
こはく酸モノ [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] の如き2価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；20

- カルボキシポリカプロラクトンモノ (メタ) アクリレートの如き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) アクリレート等を挙げることができる。

不飽和単量体 (c1) は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、不飽和単量体 (c1) としては、(メタ) アクリル酸、こはく酸モノ [2 - (メタ) アクリロイロキシエチル]、 - 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く、特に (メタ) アクリル酸が好ましい。

これらの不飽和単量体 (c1) は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0060】

不飽和単量体 (c1) と不飽和単量体 (c2) の共重合体において、不飽和単量体 (c1) の共重合割合は、好ましくは5～50質量%、更に好ましくは10～40質量%である。この場合、該共重合割合が5質量%未満では、得られる感放射線性組成物のアル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質量%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、画素の基板からの剥離や画素表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。30

【0061】

また、不飽和単量体 (c2) としては、例えば、

マレイミド：

N - フェニルマレイミド、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、N - ベンジルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドベンゾエート、N - スクシンイミジル - 4 - マレイミドブチレート、N - スクシンイミジル - 6 - マレイミドカプロエート、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドプロピオネート、N - (アクリジニル) マレイミドの如きN - 位置換マレイミド；40  
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 - ビニルフェノール、m - ビニルフェノール、p - ビニルフェノール、p - ヒドロキシ - メチルスチレン、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50

ジルエーテルの如き芳香族ビニル化合物；  
インデン、1-メチルインデンの如きインデン類；

## 【0062】

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-エチルヘキシル(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<sup>2,6</sup>]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)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレートの如き不飽和カルボン酸エステル；

## 【0063】

グリシジル(メタ)アクリレートの如き不飽和カルボン酸グリシジルエステル；  
酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルの如きカルボン酸ビニルエステル；  
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の如き他の不飽和エーテル；

(メタ)アクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、シアノ化ビニリデンの如きシアノ化ビニル化合物；

(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)アクリルアミドの如き不飽和アミド；

1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレンの如き脂肪族共役ジエン；

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、ポリシロキサンの如き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等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体(c2)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

## 【0064】

本発明において、不飽和単量体(c2)としては、N-位置換マレイミド、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル、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が好ましく、特にN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、-メチルスチレン、p-ヒドロキシ-メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(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、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマーが好ましい。

## 【0065】

本発明においては、例えば、特開平5-19467号公報、特開平6-230212号公報、特開平7-207211号公報、特開平11-140144号公報、特開2008

10

20

30

40

50

- 181095号公報等に開示されているように、側鎖に(メタ)アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有重合体を、アルカリ可溶性樹脂として使用することができる。

【0066】

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M<sub>w</sub>は、通常、1,000~45,000、好ましくは3,000~20,000である。M<sub>w</sub>が小さすぎると、得られる被膜の残膜率等が低下したり、パターン形状、耐熱性等が損なわれたり、また電気特性が悪化するおそれがあり、一方大きすぎると、解像度が低下したり、パターン形状が損なわれたり、またスリットノズル方式による塗布時に乾燥異物が発生し易くなるおそれがある。

10

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のM<sub>w</sub>と、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、「M<sub>n</sub>」という。)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.0~3.0である。

【0067】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、例えば、その構成成分となる不飽和单量体を、適当な溶媒中、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のラジカル重合開始剤の存在下で重合することにより製造することができる。

20

【0068】

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、例えば、その構成成分となる各不飽和化合物を、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のラジカル重合開始剤、及びピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ(ジメチル)メチルエステル、ピラゾール-1-ジチオカルボン酸ベンジルエステル、テトラエチルチウラムジスルフィド、ビス(ピラゾール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビス(3-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビス(4-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビス(5-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビス(3,4,5-トリメチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビス(ピロール-1-イルチオカルボニル)ジスルフィド、ビスチオベンゾイルジスルフィド等のイニシエーターとして作用する分子量制御剤の存在下、不活性溶媒中で、反応温度を、通常、0~150、好ましくは50~120として、リビングラジカル重合することにより製造することができる。

30

【0069】

さらに、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その構成成分となる各不飽和单量体を、上記ラジカル重合開始剤、及び連鎖移動剤として作用する多価チオール化合物の存在下、適当な溶媒中でラジカル重合することにより製造することができる。ここで、多価チオール化合物とは、1分子中に2個以上のチオール基を有する化合物をいい、例えば、トリメチロールプロパントリス(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(3-メルカプトプロピオネート)、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)、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5,-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等を挙げることができる。

40

【0070】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、上記のように不飽和单量体をラジカル重合した後に、極性の異なる有機溶媒を2種以上用いる再沈殿法を経て精製することができる。即ち、重合後の良溶媒中の溶液を、必要に応じてろ過あるいは遠心分離などによって不溶な

50

不純物を除去したのち、大量（通常は、ポリマー溶液体積の5～10倍量）の沈殿剤（貧溶媒）中に注いで、共重合体を再沈殿させることにより精製する。その際、ポリマー溶液中に残っている不純物のうち、沈殿剤に可溶な不純物は液相に残り、精製されたアルカリ可溶性樹脂から分離される。

この再沈殿法に使用される良溶媒／沈殿剤の組み合わせとしては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／n-ヘキサン、メチルエチルケトン／n-ヘキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／n-ヘプタン、メチルエチルケトン／n-ヘプタン等を挙げることができる。

【0071】

本発明において、（C）アルカリ可溶性樹脂の含有量は、（A）着色剤100質量部に対して、10～1,000質量部が好ましく、特に20～500質量部が好ましい。この場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量が10質量部未満では、例えば、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残渣や地汚れが発生したりするおそれがあり、一方1,000質量部を超えると、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。

【0072】

-（D）多官能性单量体-

本発明における（D）多官能性单量体は、2個以上の重合性不飽和結合を有する单量体である。

このような多官能性单量体としては、例えば、  
エチレングリコール、プロピレングリコールの如きアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート；  
ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如きポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート；  
グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトールの如き3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートやそ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、スピラン樹脂の如きオリゴ（メタ）アクリレート；  
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ブレンの如き両末端ヒドロキシル重合体のジ（メタ）アクリレート；  
トリス[2-（メタ）アクリロイロキシエチル]フォスフェート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ウレタン構造を有するポリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン構造を有するポリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0073】

これらの多官能性单量体のうち、3価以上の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物、ウレタン構造を有するポリ（メタ）アクリレート並びにカプロラクトン構造を有するポリ（メタ）アクリレートが好ましい。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としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ペントエリスリトールトリメタクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ペントエリスリトールテトラメタクリレート、ジペントエリスリトールペンタアクリレート、ジペントエリスリトールペンタメタクリレート、ジペントエリスリトールヘキサアクリレート、ジペントエリスリトールヘキサメタクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物、ペントエリスリトールトリメタクリレートとこはく酸とのモノエステル化物、ジペントエリスリトールペンタアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物、ジペントエリスリトールペンタメタアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物が好ましく、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ジペントエ

リスリトルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、ペンタエリスリトルトリアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物及びジペンタエリスリトルペンタアクリレートとこはく酸とのモノエステル化物が、着色層の強度が高く、着色層の表面平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上及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。

前記多官能性单量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0074】

本発明における(D)多官能性单量体の含有量は、(C)アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、5~500質量部が好ましく、特に20~300質量部が好ましい。この場合、多官能性单量体の含有量が5質量部未満では、画素の強度や表面平滑性が低下する傾向があり、一方500質量部を超えると、例えば、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

#### 【0075】

また、本発明においては、多官能性单量体の一部を、重合性不飽和結合を1個有する单官能性单量体に置き換えることもできる。

前記单官能性单量体としては、例えば、こはく酸モノ[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]の如き2価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、-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートの如き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)アクリレートや、N-(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-カプロラクタムのほか、市販品として、M-5600(商品名、東亞合成(株)製)等を挙げることができる。20

これらの单官能性单量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0076】

本発明における单官能性单量体の含有割合は、多官能性单量体と单官能性单量体の合計に対して、好ましくは90質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。この場合、单官能性单量体の使用割合が90質量%を超えると、画素の強度や表面平滑性が低下する傾向がある。

#### 【0077】

##### - (E) 光重合開始剤 -

本発明に用いる(E)光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、前記(D)多官能性单量体及び場合により使用される单官能性单量体の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。30

このような光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、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、ジアゾ系化合物、イミドスルホナート系化合物等を挙げることができる。

#### 【0078】

本発明において、光重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、光重合開始剤としては、チオキサントン系化合物、アセトフェノン系化合物、ビイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O-アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。40

#### 【0079】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、チオキサントン系化合物の具体例としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等を挙げることができる。

これらのチオキサントン系化合物のうち、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピ50

ルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンが好ましい。

前記チオキサントン系化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0080】

また、前記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、2-(4-メチルベンジル)-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-オクタンジオン等を挙げることができる。  
10

これらのアセトフェノン系化合物のうち、特に、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、2-(4-メチルベンジル)-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン等が好ましい。

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

【0081】

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(2,4,6-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。  
20  
30

【0082】

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-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、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0083】

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、感度を更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、アミン系化合物等が好ましい。

【0084】

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、更に好ましくは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、更に好ましくは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。

#### 【0085】

以下、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、アラルキル又はアリール基で置換されていてもよく、更には少なくとも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で、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、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。

#### 【0086】

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。

#### 【0087】

また、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又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で、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、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。

#### 【0088】

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。

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。

#### 【0089】

本発明において、水素供与体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

20

30

40

50

が、1種以上のメルカブ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て使用することが、形成された着色層が現像時に基板から脱落し難く、また着色層強度及び感度も高い点で好ましい。

メルカブ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の具体例としては、2-メルカブ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-メルカブ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-メルカブ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-メルカブ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、更に好ましい組み合わせは、2-メルカブ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-メルカブトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンであり、特に好ましい組み合わせは、2-メルカブ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。

メルカブ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ブ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。

#### 【0090】

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含有量は、(D)多官能性単量体合計100質量部に対して、好ましくは0.01~40質量部、更に好ましくは1~30質量部、特に好ましくは1~20質量部である。この場合、水素供与体の含有量が0.01質量部未満であると、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剥離しやすくなる傾向がある。

#### 【0091】

なお、アミン系水素供与体は、アセトフェノン系化合物等のビイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤と併用する場合には増感剤として機能することができる。アミン系水素供与体を増感剤として使用する場合、その含有量は、ビイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤100質量部に対して、通常300質量部以下、好ましくは200質量部以下、更に好ましくは100重量部以下であるが、かかる含有量が少なすぎると十分な効果が得難くなることから、含有量の下限を好ましくは2質量部、更に好ましくは5質量部するのが望ましい。

#### 【0092】

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)-s-トリアジン、2-[4-エトキシスチリル]-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。

#### 【0093】

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、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0094】

また、前記O-アシルオキシム系化合物の具体例としては、例えば、1,2-ヘプタン

10

20

30

40

50

ジオン，1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-，2-(O-ベンゾイルオキシム)、1,2-オクタンジオン，1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-，2-(O-ベンゾイルオキシム)、1,2-オクタンジオン，1-[4-(ベンゾイル)フェニル]-，2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(3-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-(9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル)-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラニル)ベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)等を挙げることができる。

## 【0095】

これらのO-アシルオキシム系化合物のうち、特に、1,2-オクタンジオン，1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-，2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-5-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラニル)メトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)等が好ましい。

前記O-アシルオキシム系化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

## 【0096】

本発明において、光重合開始剤の含有量は、(C)多官能性单量体100質量部に対して、0.01~120質量部が好ましく、特に1~100質量部が好ましい。この場合、光重合開始剤の含有量が0.01質量部未満であると、露光による硬化が不十分となり、画素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120質量部を超えると、形成された画素パターンが現像時に基板から剥離しやすくなる傾向がある。

## 【0097】

- (F) 溶媒 -

本発明の感放射線性組成物は、上記(A)~(E)成分、及び後述する添加剤を含有するものであるが、通常、溶媒を配合して液状組成物として調製される。

10

20

20

30

40

50

前記溶媒としては、(A)～(E)成分や後述する添加剤成分を分散又は溶解し、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。

【0098】

このような溶媒としては、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、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-n-ブロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、ジ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メチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

【0099】

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；

【0100】

プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート類；

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ぎ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-ブロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-ブロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド又はラクタム類等を挙げることができる。

【0101】

これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシプロピルプロピオネート、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ぎ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましい。

前記溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0102】

さらに、前記溶媒と共に、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシリエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、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の高沸点溶媒を併用することもできる。

前記高沸点溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0103】

溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、得られる感放射線性組成物の塗布性、安定性等の観点から、当該組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、通常、5~50質量%となる量が好ましく、特に10~40質量%となる量が好ましい。

【0104】

本発明の感放射線性組成物は、上記(A)~(F)成分を含有するものであるが、必要に応じて添加剤を更に含有することもできる。

ここで添加剤としては、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(フロオ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、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン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；マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、3-アミノ-1,2-ブロパンジオール、2-アミノ-1,3-ブロパンジオール、4-アミノ-1,2-ブタンジオール等の残渣改善剤等を挙げることができる。

【0105】

本発明において、感放射線性組成物は、適宜の方法により調製することができ、例えば、(A)~(F)成分を任意的に加えられる添加剤と共に、混合することにより調製することができる。より好ましい感放射線性組成物の調製方法としては、(A)着色剤を(F)溶媒中、(B)分散剤及び必要に応じて添加する分散助剤の存在下で、場合により(C)成分の一部と共に、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・分散して着色剤分散液とし、この着色剤分散液に、(C)~(E)成分と、必要に応じて更に追加の溶媒や添加剤を添加し、混合することにより調製する方法を挙げることができる。

前記分散助剤としては、例えば、顔料誘導体等を挙げることができ、具体的には、銅フタロシアニン、ジケトピロロピロール、キノフタロンのスルホン酸誘導体等を挙げること

10

20

30

40

50

ができる。

**【0106】**

カラーフィルタ

本発明のカラーフィルタは、本発明の感放射線性組成物から形成された着色層を備えるものである。

以下に、本発明のカラーフィルタを形成する方法について説明する。

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（ブラックマトリックス）を形成し、この基板上に、例えば赤色の顔料が分散された感放射線性組成物の液状組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶剤を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去し、その後ポストベークすることにより、赤色の画素パターンが所定の配列で配置された画素アレイを形成する。

その後、緑色又は青色の顔料が分散された各感放射線性組成物の液状組成物を用い、前記と同様にして、各液状組成物の塗布、プレベーク、露光、現像及びポストベークを行って、緑色の画素アレイ及び青色の画素アレイを同一基板上に順次形成することにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素アレイが基板上に配置されたカラーフィルタを得る。但し、本発明においては、各色の画素を形成する順序は、前記のものに限定されない。

また、ブラックマトリックスは、黒色の感放射線性組成物を用い、前記画素の形成の場合と同様にして形成することができる。

**【0107】**

画素及び／又はブラックマトリックスを形成する際に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。

感放射線性組成物の液状組成物を基板に塗布する際には、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンドル法）、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット法等の適宜の塗布法を採用することができるが、特に、スピンドル法、スリットダイ塗布法が好ましい。

塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.1～10 μm、好ましくは0.2～8.0 μm、特に好ましくは0.2～6.0 μmである。

**【0108】**

画素及び／又はブラックマトリックスを形成する際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190～450 nmの範囲にある放射線が好ましい。

放射線の露光量は、一般的には10～10,000 J/m<sup>2</sup>が好ましい。

また、前記アルカリ現像液としては、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ハイドロオキサイド、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）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

**【0109】**

このようにして得られる本発明のカラーフィルタは、コントラスト比が高いため、特にTVを代表とするカラー液晶表示子に極めて有用である。

**【0110】**

10

20

30

40

50

## カラー液晶表示素子

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。

本発明のカラー液晶表示素子は、適宜の構造をとることができる。例えば、カラーフィルタを、薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板とは別の基板上に形成して、駆動用基板とカラーフィルタを形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造をとることができ、更に薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板の表面上にカラーフィルタを形成した基板と、ITO（錫をドープした酸化インジウム）電極を形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造をとることもできる。後者の構造は、開口率を格段に向上させることができ、明るく高精細な液晶表示素子が得られるという利点を有する。

10

### 【実施例】

#### 【0111】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更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。

#### 【0112】

##### 分散剤の分析

###### 分散剤 B 1

分散剤 B 1 は顔料湿潤分散剤の市販品であり、変性アクリル系ブロック共重合体のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート／ブチルセルソルブ = 1 / 1 (質量比) 溶液である (固体分濃度 40 質量%、酸価 = 0)。熱分解 GC - MS、FT - IR 測定、プロトン NMR により、分散剤 B 1 がメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド及びジメチルアミノエチルメタクリレート由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート及びトリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート由来の繰り返し単位を有する B ブロックからなる、ブロック共重合体 (A / B = 38 / 62) であることを確認した。Mw は 2700 であった。各繰り返し単位の共重合比は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド / デジメチルアミノエチルメタクリレート / メチルメタクリレート / ブチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルメタクリレート / ベンジルメタクリレート / トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート = 34 / 4 / 16 / 17 / 12 / 10 / 7 (質量比) であった。

20

#### 【0113】

###### 分散剤 b 1

分散剤 b 1 は顔料湿潤分散剤の市販品であり、変性アクリル系ブロック共重合体のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート／ブチルセルソルブ = 1 / 1 (質量比) 溶液である (固体分濃度 40 質量%、酸価 = 0)。熱分解 GC - MS、FT - IR、プロトン NMR 測定により、分散剤 b 1 がメタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート及びトリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート由来の繰り返し単位を有する B ブロックからなる、ブロック共重合体 (A / B = 16 / 84) であることを確認した。Mw は 4400 であった。各繰り返し単位の共重合比は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド / メチルメタクリレート / ブチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルメタクリレート / ベンジルメタクリレート / トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート = 16 / 16 / 15 / 18 / 29 / 6 (質量比) であった。

40

#### 【0114】

##### 分散剤の合成

###### 分散剤 B 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、AIN (2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル) 1.0 質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 186 質量部を仕込み、引き続きメチルメタクリレート 27 質量部、ブチルメタクリレート 27 質量部

50

、2-エチルヘキシルメタクリレート21質量部、ベンジルメタクリレート18質量部及びクミルジチオベンゾエート3.6質量部を仕込んで、30分間窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60に上昇させ、この温度を24時間保持してリビングラジカル重合を行った。

次いで、この反応溶液に、AIN1.0質量部及びジメチルアミノエチルメタクリレート3.5質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.0質量部に溶解させ30分間窒素置換した溶液を添加し、60で24時間リビングラジカル重合することによりブロック共重合体の溶液を得た。

得られたブロック共重合体溶液に、塩化ベンジル2.5質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル5.0質量部を添加し、80で2時間反応を行い、分散剤B2を含む溶液を得た。分散剤B2は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド及びジメチルアミノエチルメタクリレート由来の繰り返し単位を有するAブロックと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及びベンジルメタクリレート由来の繰り返し単位を有するBブロックからなる、ブロック共重合体である。プロトンNMR測定の結果、各繰り返し単位の共重合比は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド/ジメチルアミノエチルメタクリレート/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/ベンジルメタクリレート=3.4/4/1.8/1.8/1.4/1.2(質量比)であった。

#### 【0115】

##### 分散剤b2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、AIN1.0質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.86質量部を仕込み、引き続きメチルメタクリレート2.7質量部、ブチルメタクリレート2.7質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート1.9質量部、ベンジルメタクリレート1.6質量部、トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート1.6質量部及びクミルジチオベンゾエート3.6質量部を仕込んで、30分間窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60に上昇させ、この温度を24時間保持してリビングラジカル重合を行った。

次いで、この反応溶液に、AIN1.0質量部及びジメチルアミノエチルメタクリレート5.4質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1.08質量部に溶解させ30分間窒素置換を行った溶液を添加し、60で24時間リビングラジカル重合することにより分散剤b2を含む溶液を得た。

分散剤b2は、ジメチルアミノエチルメタクリレート由来の繰り返し単位を有するAブロックと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート及びトリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート由来の繰り返し単位を有するBブロックからなる、ブロック共重合体である。プロトンNMR測定の結果、各繰り返し単位の共重合比は、ジメチルアミノエチルメタクリレート/メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/ベンジルメタクリレート/トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート=3.4/1.7/1.7/1.2/1.0/1.0(質量比)であった。

#### 【0116】

##### 着色剤分散液の調製

###### 調製例1

(A)着色剤としてC.I.ピグメントレッド254(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名BK-CF)を1.5質量部、(B)分散剤として特定分散剤である分散剤B1を3質量部(固体分換算)、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/プロピレングリコールモノエチルエーテル=9.0/1.0(質量比)混合溶剤を固体分濃度が2.0質量%となるよう用いて、ビーズミルにより1.2時間混合・分散して、着色剤分散液(M-1)を調製した。

#### 【0117】

10

20

30

40

50

## 調製例 2 ~ 13

調製例 1 において、着色剤及び分散剤を表 1 に示すように変更した以外は、調製例 1 と同様にして、着色剤分散液 (M - 2) ~ (M - 15) を調製した。

【0118】

【表 1】

	着色剤分散液	分散剤		着色剤						
		種類	量	R254	R177	Y150	Y139	G36	B15:6	V23
調製例 1	M - 1	B1	3	15						
調製例 2	M - 2	B1	3	12	3					
調製例 3	M - 3	B1	3	12		3				
調製例 4	M - 4	B1	3	13.5			1.5			
調製例 5	M - 5	B1	3			6		9		
調製例 6	M - 6	B1	3			6			12	3
調製例 7	M - 7	B2	3				9			
調製例 8	M - 8	b1	3	15						
調製例 9	M - 9	b1	3	12	3					
調製例 10	M - 10	b1	3	12		3				
調製例 11	M - 11	b1	3	13.5			1.5			
調製例 12	M - 12	b1	3			6		9		
調製例 13	M - 13	b1	3						12	3
調製例 14	M - 14	b1	6	15						
調製例 15	M - 15	b2	3			6		9		

【0119】

表 1 において、「R254」とは C. I. ピグメントレッド 254 を、「R177」と

10

20

30

40

50

はC.I.ピグメントレッド177を、「Y150」とはC.I.ピグメントイエロー-150を、「Y139」とはC.I.ピグメントイエロー-139を、「G36」とはC.I.ピグメントグリーン36を、「B15;6」とはC.I.ピグメントブルー15;6を、「V23」とはC.I.ピグメントバイオレット23をそれぞれ意味する。

【0120】

### (C) アルカリ可溶性樹脂の合成

#### 合成例1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200質量部を仕込み、引き続きメタクリル酸15質量部、N-フェニルマレイミド20質量部、ベンジルメタクリレート55質量部、スチレン10質量部及び分子量調節剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(日本油脂(株)製商品名:ノフマーMSD)3質量部を仕込んで、窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を80に上昇させ、この温度を5時間保持して重合することにより、樹脂溶液(固形分濃度=33質量%)を得た。得られた樹脂は、M<sub>w</sub>=16,000、M<sub>n</sub>=7,000であった。この樹脂溶液を「樹脂溶液(P1)」とする。

【0121】

#### 実施例1

##### 感放射線性組成物の調製

着色剤分散液(M-1)100質量部、(C)アルカリ可溶性樹脂として樹脂溶液(P1)10質量部(固形分換算)、(D)多官能性单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15質量部、(E)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4質量部と4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン1質量部、及び(F)溶剤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を混合して、固形分濃度22質量%の液状組成物(CR1)を調製した。

液状組成物(CR1)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2に示す。

【0122】

##### 色度特性及びコントラストの評価

液状組成物(CR1)を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するSiO<sub>2</sub>膜が形成されたソーダガラス基板上に、スピンドルを用いて回転数を変量して3枚塗布したのち、90のホットプレートで4分間プレベークを行って、膜厚の異なる3枚の塗膜を形成した。

次いで、これらの基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む放射線を400J/m<sup>2</sup>の露光量で露光した。その後、これらの基板に対して23の0.04質量%水酸化カリウム水溶液からなる現像液を現像圧1kgf/cm<sup>2</sup>(ノズル径1mm)で吐出することにより、1分間シャワー現像を行った。その後、この基板を超純水で洗浄し、風乾した後、更に220のクリーンオーブン内で30分間ポストベークを行って、評価用硬化膜を形成した。

【0123】

得られた3枚の硬化膜について、カラーアナライザー(大塚電子(株)製MCPD2000)を用い、C光源、2度視野にて、CIE表色系における色度座標値(x, y)及び刺激値(Y)を測定した。

また、硬化膜が形成された基板を2枚の偏向板で挟み、背面側から蛍光灯(波長範囲380~780nm)で照射しつつ前面側の偏向板を回転させ、輝度計LS-100(ミノルタ(株)製)により透過する光強度の最大値と最小値を測定した。そして、その最大値を最小値で割った値をコントラスト比とした。測定結果より、色度座標値x=0.650でのコントラスト比を求めた。評価結果を表2に示す。

【0124】

10

20

30

40

50

### 保存安定性の評価

液状組成物（CR1）の調製日当日の粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて測定した。また、液状組成物（CR1）を遮光ガラス容器に充填し、密閉状態で23にて14日間静置した後、東京計器製E型粘度計を用いて再度粘度を測定した。このとき、静置後粘度の調製日当日の粘度に対する増加率を算出し、増加率が5%未満の場合を「○」、5%以上10%未満の場合を「△」、10%以上の場合を「×」として評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0125】

#### 実施例2～7及び比較例1～8

実施例1において、着色剤分散液の種類を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、液状組成物（CR2）～（CR15）を調製した。

次いで、液状組成物（CR1）に換えてそれぞれ液状組成物（CR2）～（CR15）を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。なお、赤色の液状組成物（CR2）～（CR4）、（CR8）～（CR11）及び（CR14）に関しては色度座標値 $x = 0.650$ でのコントラスト比を、緑色の液状組成物（CR5）、（CR7）、（CR12）及び（CR15）に関しては色度座標値 $y = 0.600$ でのコントラスト比を、青色の液状組成物（CR6）及び（CR13）に関しては色度座標値 $y = 0.080$ でのコントラスト比を、それぞれ求めた。評価結果を表2に示す。

#### 【0126】

#### 【表2】

	液状組成物	着色剤分散液	コントラスト比	保存安定性
実施例1	CR1	M-1	2980	○
実施例2	CR2	M-2	3210	○
実施例3	CR3	M-3	3070	○
実施例4	CR4	M-4	2780	○
実施例5	CR5	M-5	4350	○
実施例6	CR6	M-6	3100	○
実施例7	CR7	M-7	4330	△
比較例1	CR8	M-8	2150	×
比較例2	CR9	M-9	2430	×
比較例3	CR10	M-10	2240	×
比較例4	CR11	M-11	2020	×
比較例5	CR12	M-12	3700	×
比較例6	CR13	M-13	2800	△
比較例7	CR14	M-14	2500	○
比較例8	CR15	M-15	3800	×

#### 【0127】

### 現像性の評価

液状組成物（CR1）～（CR15）を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するSiO<sub>2</sub>膜が形成されたソーダガラス基板上に、スピンドルコーターを用いて塗布したのち、90のホットプレートで4分間プレベークを行って、膜厚2.5μmの塗膜を形成した。

次いで、これらの基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、ストライプ状フォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nm及び436nmの各波長を含む放射線を1,000J/m<sup>2</sup>の露光量で露光した。その後、これらの基板に対して23の0.04質量%水酸化カリウム水溶液からなる現像液を現像圧1kgf/cm<sup>2</sup>（ノズル径1mm）で吐出することにより、1分間シャワー現像を行った。

その結果、液状組成物（CR1）～（CR13）及び（CR15）については基板上に

10

20

30

40

50

ストライプ状画素パターンを形成することが可能であったが、液状組成物（C R 1 4）については未露光部の基板上に現像残渣が生じ、ストライプ状画素パターンを形成することができなかった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 龍 恭一郎  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

(72)発明者 柳 孝典  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

(72)発明者 神井 英行  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平01-229014 (JP, A)  
特開2008-180876 (JP, A)  
特開2009-025813 (JP, A)  
特開2006-317924 (JP, A)  
特開2006-161035 (JP, A)  
特開2008-009426 (JP, A)  
特開2004-287366 (JP, A)  
特開2003-176439 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 18  
G 02 B 5 / 20