

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4092376号
(P4092376)

(45) 発行日 平成20年5月28日 (2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008.3.14)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/033 (2006.01)

G 0 3 F 7/033

G 0 2 B 5/20 (2006.01)

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 4

G 0 3 F 7/004 5 0 5

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2002-308784 (P2002-308784)
 (22) 出願日 平成14年10月23日 (2002.10.23)
 (65) 公開番号 特開2003-222997 (P2003-222997A)
 (43) 公開日 平成15年8月8日 (2003.8.8)
 審査請求日 平成17年4月12日 (2005.4.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-357919 (P2001-357919)
 (32) 優先日 平成13年11月22日 (2001.11.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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 100115107
 弁理士 高松 猛
 (72) 発明者 沖田 務
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルムアーチ株式会社内
 (72) 発明者 長田 崇一郎
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
 士フイルムアーチ株式会社内

審査官 倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性着色樹脂組成物並びにその製造方法及びカラーフィルターの製造方法

(57) 【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 A、(c) 感光性重合成分、(d) 光重合開始剤、及び (e) 溶剤を含有する感光性着色樹脂組成物において、該アルカリ可溶性樹脂 A が少なくとも (i) 無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、及びフマル酸から選ばれた少なくとも一種の酸成分モノマー、(ii) $Ac r (EO)_n : CH_3(O C_2 H_4)_n O C O C (C H_3) = C H R$ (但し、R は、H、または $C H_3$ を表す。 n は、R が H の場合、2 ~ 15 を、R が $C H_3$ の場合、4 又は 9 を表す)、及び (iii) ベンジル (メタ) アクリレートからなる共重合体であることを特徴とする感光性着色樹脂組成物。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性樹脂 A における、(i) 酸成分モノマー、(ii) 前記 $Ac r (EO)_n$ 、及び (iii) ベンジル (メタ) アクリレートの組成質量比が 10 ~ 25 / 5 ~ 25 / 50 ~ 85 であり、且つポリスチレン換算質量平均分子量 (Mw) が 3,000 ~ 50,000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性着色樹脂組成物。

【請求項 3】

前記感光性着色樹脂組成物の固形分中における、前記着色剤の含有量が 30 ~ 60 質量% であり、前記アルカリ可溶性樹脂 A の含有量が 10 ~ 50 質量% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性着色樹脂組成物。

【請求項 4】

前記感光性着色樹脂組成物が、更に (i) (メタ) アクリル酸及び (ii) ベンジルメタク

10

20

リレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂 B 1 を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか 1 項に記載の感光性着色樹脂組成物。

【請求項 5】

前記感光性着色樹脂組成物が、更に (i) (メタ) アクリル酸、(ii) ベンジルメタクリレート、及び (iii) ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂 B 2 を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 の何れか 1 項に記載の感光性着色樹脂組成物。

【請求項 6】

前記感光性着色樹脂組成物の固形分中における、前記着色剤の含有量が 30 ~ 60 質量%、前記アルカリ可溶性樹脂の含有量 (A と B 1 と B 2 の総和) が合計で 10 ~ 50 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性着色樹脂組成物。

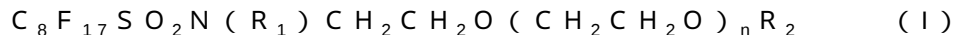
10

【請求項 7】

前記感光性着色樹脂組成物が、更にフッ素含有率が 3 ~ 40 質量%であるフッ素系有機化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感光性着色樹脂組成物。

【請求項 8】

前記フッ素系有機化合物が、下記の式 (I) で表されることを特徴とする請求項 7 に記載の感光性着色樹脂組成物。



式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は各々水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 n は 2 ~ 30 の整数を表す。

20

【請求項 9】

着色剤を (メタ) アクリル酸及びベンジルメタクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂 B 1 または (メタ) アクリル酸、ベンジルメタクリレート、及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂 B 2 と共に 10,000 mPa・s 以上の粘度で混練分散させ、次いでその混練分散物に前記アルカリ可溶性樹脂 A を添加して 1,000 mPa・s 以下の粘度で微分散処理することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性着色樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 請求項 8 の何れか 1 項に記載の感光性着色樹脂組成物を直接もしくは他の層を介して基板上にスリット塗布により塗布膜を形成し、次いでプリバーク、パターン露光、アルカリ現像を順次行うカラーフィルターの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製するのに好適な感光性着色樹脂組成物、並びにその製造方法及びカラーフィルターの製造方法に関し、特に現像ラチチュードが広く、塗布厚均一性及び省液性が向上した感光性着色樹脂組成物、並びにその製造方法及びカラーフィルターの製造方法に関する。

【0002】

40

【従来の技術】

カラーフィルターは液晶パネルに不可欠な構成部品である。表示装置として CRT と比較するとコンパクトで性能面では同等以上でありテレビ画面、パソコン画面、その他の表示装置として CRT に置き換わりつつある。

しかし、液晶表示装置は価格が高く、CRT との競争に打ち勝つためには、安価にすることが必須である。

【0003】

液晶表示装置の価格低減のためには、カラーフィルター、ガラス基板等各部品の価格ダウンの他、欠陥品を出さない得率向上が求められる。カラーフィルターの場合にはさらに感光性着色樹脂組成物の塗布液量削減が必要不可欠である。また、カラーフィルター製造の

50

歩留りを向上させることも価格低減の1つの手段となり得る。その歩留りを向上させるためには、1回の処理でより多くのカラーフィルターを製造する必要がある、具体的には、より大型の基板上に感光性着色樹脂組成物を塗布して大型のカラーフィルターを製造し、その後所望の大きさに切断することにより行なうことができる。

しかしながら、そのまま塗布液量を削減したり、大型基板上に塗布すると塗布ムラが発生する。塗布ムラの多くは厚みムラであり、この克服のためには液の流動性を良くし、少量の液でも塗布ムラが出にくくすることが必要である。

塗布液の流動性を良好にする手段はポリマーの分子量を下げたり、溶剤への溶解性を上げることにより、塗布液の粘度を下げるのが一般的である。しかし単に粘度を下げるだけでは塗布基板の中心部と周辺部で厚みムラが生じやすく問題であった。

10

【0004】

このように、感光性着色樹脂組成物の塗布液量削減や歩留り向上のためには、塗布液量が少なかったり、大型基板に塗布する場合であっても、厚みムラがなく均一に基板上に塗布し得ることが要望される。

【0005】

また感光性着色樹脂組成物には、露光後に行われる現像において、適正な現像時間の範囲が広いこと、即ち現像ラチチュードが広くプロセス許容性に優れることが一般的に求められている。しかし、上記のように一度に処理する面積が大きくなったり、表示パネルが大きくなるにつれ、基板の先端部と終端部で現像液に浸っている時間差が大きくなり、現像時間に差が生じる。このため現像ムラが拡大してパターンの大きさが異なったりするので、より広い現像ラチチュードを有する感光性着色樹脂組成物が求められている。

20

【0006】

また感光性着色樹脂組成物の基板への塗布方法は、1～3 μ mの薄膜を均一に高精度に塗布できるという点からスピンコートが優れており、カラーフィルターの作成に広く一般的に用いられている。また、近年、特許文献1（特開平6-339656号公報）及び特許文献2（特開平11-90295号公報）等が開示されている幅数十ミクロンのスリット（間隙）をその先端に有する矩形基板の塗布幅に対応する長さの塗布ヘッドを基板とのクリアランス（間隙）を数10～数100ミクロンに保持し、基板と塗布ヘッドを一定の相対速度を持たせて、所定の吐出量でスリットから供給される塗布液を基板上に塗布するスリット塗布方式があり、カラーフィルターを作成するための別の塗布方法として採用されている。このスリット塗布は、スピンコートに比して液ロスが少ない、塗布液の飛びちりがなく洗浄処理が軽減され、飛び散った液成分の塗布膜への再混入がない、回転の立ち上げ停止時間がないのでタクトタイムが短縮化できる、大型の基板への塗布が容易である等の利点を有する。従って、大型画面液晶表示装置用のカラーフィルターの作成に好適であり、塗布液量の削減にとっても有利な塗布方式として期待されている。

30

【0007】

しかしながら、スリット塗布では、スリット出口から吐出される塗布液の塗布条件を塗布幅全面に渡り、一定に保持するのが難しいという方式そのものに伴う問題があり、そのため、塗布ムラが生じやすく、幅方向で均一な塗布膜厚を得るのが難しく、塗布膜の均一性に欠けるということがあった。

40

【0008】

そのため、ムラがなく均一な塗布膜を得るために塗布液の流動性や粘弾性特性を改良しようとする試みがなされてきており、上述したようにポリマーの分子量を低下させたり、溶剤への溶解性に優れたポリマーを選択したり、フッ素系界面活性剤を利用するなどの手段が提案されているが、上記の諸問題を改良するには未だ充分ではなかった。

【0009】

一方、樹脂成分を改良したカラーフィルター用感光性樹脂組成物としては、例えば、特許文献3（特許第2665696号公報）には、顔料分散用バインダーとして、（メタ）アクリル酸、エチレンオキサイド分子鎖を有する（メタ）アクリレート、スチレン誘導体をモノマー成分とした共重合体とすることにより、得られるカラーフィルターの均一性と透

50

明度を改良できることが記載されている。また、特許文献4（特開平10-204321号公報）には、遮光性、密着性、抵抗率を改良したブラックマトリクス用組成物の発明が記載されており、スチレンと無水マレイン酸との共重合体において、無水マレイン酸のハーフエステルのエステル成分がポリエチレングリコールモノアクリレートである共重合体が開示されている。

特許文献5（特開平10-87769号公報）には、エポキシ（メタ）アクリレートと多塩基酸無水物とを反応させた不飽和基含有樹脂を含有した樹脂組成物を用いることにより、カラーフィルターの現像性、パターン精度などを改良する発明が開示されており、その不飽和基含有成分として、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが記載されている。

10

【0010】

更に、特許文献6（特開平11-323143号公報）、特許文献7（特開2000-227513号公報）、特許文献8（特開2001-269564号公報）には、カラーフィルター用組成物の塗布適性を向上させるためにフッ素系界面活性剤を使用することが開示されている。

しかしながら、以上のバインダーとして使用するポリマーの改良、フッ素系界面活性剤を使用する従来の技術では、上記の塗布液量の削減、歩留まりの向上、得られた塗布液の膜厚均一性を更に向上させるにはまだ充分ではなかった。特に、スリット塗布方式に対しては更に不十分であった。

【0011】

20

【特許文献1】

特開平6-339656号公報

【特許文献2】

特開平11-90295号公報

【特許文献3】

特許第2665696号公報

【特許文献4】

特開平10-204321号公報

【特許文献5】

特開平10-87769号公報

30

【特許文献6】

特開平11-323143号公報

【特許文献7】

特開2000-227513号公報

【特許文献8】

特開2001-269564号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗布厚均一性、省液性に優れ、しかも透過率が向上し、現像ラチチュードが広くプロセス許容性に優れた感光性着色樹脂組成物、並びにその製造方法及びカラーフィルターの製造方法を提供することにある。

40

特に、本発明では、大型基板への塗布が容易なスリット塗布においても塗布液としての流動特性が優れた感光性着色樹脂組成物並びにその製造方法、及びカラーフィルターの製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記構成の感光性着色樹脂組成物並びにその製造方法、及びカラーフィルターの製造方法が提供されて、上記目的が達成される。

【0014】

（1）a）着色剤、（b）アルカリ可溶性樹脂A、（c）感光性重合成分、（d）光重

50

合開始剤、及び(e)溶剤を含有する感光性着色樹脂組成物において、該アルカリ可溶性樹脂Aが少なくとも(i)無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、及びフマル酸から選ばれた少なくとも一種の酸成分モノマー、(ii) $\text{Acr}(\text{EO})_n:\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CHR}$ (但し、Rは、H、または CH_3 を表す。nは、RがHの場合、2～15を、Rが CH_3 の場合、4又は9を表す)、及び(iii)ベンジル(メタ)アクリレートからなる共重合体であることを特徴とする感光性着色樹脂組成物。

【0015】

(2)前記アルカリ可溶性樹脂Aにおける、(i)酸成分モノマー、(ii)前記 $\text{Acr}(\text{EO})_n$ 、及び(iii)ベンジル(メタ)アクリレートの組成質量比が10～25/5～25/50～85であり、且つポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)が3,000～50,000であることを特徴とする前記(1)に記載の感光性着色樹脂組成物。

10

【0016】

(3)前記感光性着色樹脂組成物の固形分中における、前記着色剤の含有量が30～60質量%であり、前記アルカリ可溶性樹脂Aの含有量が10～50質量%であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の感光性着色樹脂組成物。

(4)前記感光性着色樹脂組成物が、更に(i)(メタ)アクリル酸及び(ii)ベンジルメタクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B1を含有することを特徴とする前記(1)～前記(3)の何れかに記載の感光性着色樹脂組成物。

(5)前記感光性着色樹脂組成物が、更に(i)(メタ)アクリル酸、(ii)ベンジルメタクリレート、及び(iii)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B2を含有することを特徴とする前記(1)～前記(3)の何れかに記載の感光性着色樹脂組成物。

20

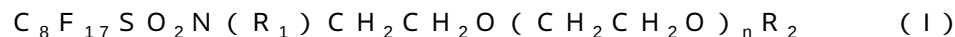
(6)前記感光性着色樹脂組成物の固形分中における、前記着色剤の含有量が30～60質量%、前記アルカリ可溶性樹脂の含有量(AとB1とB2の総和)が合計で10～50質量%であることを特徴とする前記(1)～前記(5)の何れかに記載の感光性着色樹脂組成物。

【0017】

(7)前記感光性着色樹脂組成物が、更にフッ素含有率が3～40質量%であるフッ素系有機化合物を含有することを特徴とする前記(1)～前記(6)の何れかに記載の感光性着色樹脂組成物。

30

(8)前記フッ素系有機化合物が、下記の式(1)で表されることを特徴とする前記(7)に記載の感光性着色樹脂組成物。



式(1)中、 R_1 及び R_2 は各々水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、nは2～30の整数を表す。

【0018】

(9)着色剤を(メタ)アクリル酸及びベンジルメタクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B1または(メタ)アクリル酸、ベンジルメタクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B2と共に10,000mPa・s以上の粘度で混練分散させ、次いでその混練分散物に前記アルカリ可溶性樹脂Aを添加して1,000mPa・s以下の粘度で微分散処理することを特徴とする前記(1)に記載の感光性着色樹脂組成物の製造方法。

40

(10)前記(1)～前記(8)の何れかに記載の感光性着色樹脂組成物を直接もしくは他の層を介して基板上にスリット塗布により塗布膜を形成し、次いでプリベーク、パターン露光、アルカリ現像を順次行うカラーフィルターの製造方法。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明は、本発明の前記課題を達成するために、感光性着色樹脂組成物に前記アルカリ可溶性樹脂Aを含有させることにより、該感光性着色樹脂組成物の塗布液としての特性を改良し、また更に組成物中にアルカリ可溶性樹脂B1もしくはアルカリ可溶性樹脂B2を含

50

有させることにより、有機顔料などの着色剤の分散安定性を改良するものである。
 本発明の感光性着色樹脂組成物中に、フッ素含有率が3～40質量%であるフッ素系有機化合物を含有させることにより、組成物の塗布液としての特性を更に向上させることができる。また、アルカリ可溶性樹脂B1もしくはアルカリ可溶性樹脂B2を含有した組成物を混練分散した後に、アルカリ可溶性樹脂Aを添加して、微分散することにより着色剤の分散が促進され、最終的に得られる組成物中での着色剤粒子の分散安定性も高くなる。そして、本発明の感光性着色樹脂組成物は、省液性、大型基板への塗布という観点から優れているスリット塗布方式に好適であり、塗布ムラや塗布膜厚の均一性で問題が発生しやすかったスリット塗布が良好に実施されて、優れた特性のカラーフィルターを得ることができる。

10

以下、本発明の感光性着色樹脂組成物に用いられる配合成分、該組成物の使用方法について説明する。

【0020】

本発明の感光性着色樹脂組成物は、(a)着色剤、(b)アルカリ可溶性樹脂A、(c)感光性重合成分、(d)光重合開始剤、及び(e)溶剤を必須成分として構成される。

【0021】

〔I〕アルカリ可溶性樹脂

本発明の組成物に用いられる(b)アルカリ可溶性樹脂Aは、少なくとも(i)無水マレイン酸(MAA)、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、及びフマル酸(FA)から選ばれた少なくとも一種の酸成分モノマー、(ii) $\text{Acr}(\text{EO})_n$ 、及び(iii)ベンジル(メタ)アクリレートからなる共重合体である。

20

【0022】

前記アルカリ可溶性樹脂Aにおける、(i)酸成分モノマー、(ii) $\text{Acr}(\text{EO})_n$ 、及び(iii)ベンジル(メタ)アクリレート(BzMA)の組成質量比は好ましくは10～25/5～25/50～85、より好ましくは15～20/5～20/60～80である。また、アルカリ可溶性樹脂AのGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)としては好ましくは3,000～50,000、より好ましくは5,000～30,000である。

【0023】

(i)酸成分モノマーの組成質量比が上記範囲に満たないと、アルカリ可溶性が低下する傾向があり、また上記範囲を超えると溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

30

(ii) $\text{Acr}(\text{EO})_n$ の組成質量比が上記範囲に満たないと、感光性着色樹脂組成物塗布液の基板上への液の広がり方が充分でなくなり、本発明を有効に達成することができなくなる傾向がある。また上記範囲を超えると、着色剤の分散性が低下する傾向があるので好ましくない。

(iii)ベンジル(メタ)アクリレート(BzMA)の組成質量比が上記範囲に満たないと、着色剤の分散安定性や組成物中への溶解性が低下する傾向があるので好ましくない。また上記範囲を超えると、塗布膜のアルカリ現像適性が低下するので好ましくない。

【0024】

前記(ii) $\text{Acr}(\text{EO})_n$ のnは、2～15、好ましくは2～10、特に好ましくは4～10である。

40

この繰り返し数nが、前記範囲に満たないと、アルカリ現像液で現像した後に現像残渣が発生し易くなり、また逆に前記範囲を超えると、組成物の塗布液としての流動性が低下し、塗布ムラを生じやすくなって、塗布膜厚の均一性や、省液性も低下する傾向があるので問題である。

【0025】

本発明の組成物においては、アルカリ可溶性樹脂として上記アルカリ可溶性樹脂Aの他に、更に(i)(メタ)アクリル酸及び(ii)ベンジルメタクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B1、あるいは(i)(メタ)アクリル酸、(ii)ベンジルメタクリレート、及び(iii)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる共重合体であ

50

るアルカリ可溶性樹脂 B 2 を含有することができる。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂 B 1 及びアルカリ可溶性樹脂 B 2 は、着色剤の分散安定性に効果がある。また、本発明の感光性着色樹脂組成物を製造するに際して、着色剤の微分散処理に先立ち、混練分散処理をする場合、このアルカリ可溶性樹脂 B 1 もしくはアルカリ可溶性樹脂 B 2 は、着色剤の集合体に強い剪断力を与えて、その分散を促進し、それに続く微分散処理を経て最終的に得られる組成物中での着色剤の分散安定性を高めることができる。

前記アルカリ可溶性樹脂 B 1 及び前記アルカリ可溶性樹脂 B 2 の感光性着色樹脂組成物における含有量は、前記アルカリ可溶性樹脂全量の 50 質量%以下にすることが好ましい。

【0026】

また、アルカリ可溶性樹脂として前記アルカリ可溶性樹脂 A を単独で使用した場合の組成物の樹脂含有率は全固形分中好ましくは 10 ~ 50 質量%、より好ましくは 10 ~ 40 質量%であり、アルカリ可溶性樹脂 B 1 または B 2 を併用した場合、組成物の樹脂総含有率は好ましくは 10 ~ 50 質量%である。本発明の組成物中、アルカリ可溶性樹脂の含有量が少なすぎるとアルカリ現像が進まなくなる傾向がある。一方、多すぎると塗布液としての粘度が高くなって、塗布厚均一性が劣化して塗布ムラが生じやすくなったり、また現像ラチチュードも低下する傾向がある。

【0027】

〔II〕着色剤

本発明に用いることができる着色剤としては、従来公知の種々の染料や顔料を一種又は二種以上混合して用いることができる。

【0028】

本発明に用いることができる顔料としては、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができる。また、顔料は、無機顔料であれ有機顔料であれ、高透過率であることが好ましいことを考慮すると、なるべく細かいものの使用がよいが、ハンドリング性をも考慮すると、好ましくは平均粒子径 0.01 μm ~ 0.1 μm 、より好ましくは 0.01 μm ~ 0.05 μm の顔料が用いられる。無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物であり、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酸化物、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0029】

有機顔料としては、

C.I.Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 199, ;

C.I.Pigment Orange 36, 38, 43, 71;

C.I.Pigment Red 81, 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 220, 224, 242, 254, 255, 264, 270;

C.I.Pigment Violet 19, 23, 32, 39;

C.I.Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;

C.I.Pigment Green 7, 36, 37;

C.I.Pigment Brown 25, 28;

C.I.Pigment Black 1, 7;

カーボンブラック等を挙げることができる。

【0030】

本発明では、特に顔料の構造式中に塩基性の N 原子をもつものを好ましく用いることができる。これら塩基性の N 原子をもつ顔料は本発明の組成物中で良好な分散性を示す。その原因については十分解明されていないが、感光性重合成分と顔料の親和性の良さが影響しているものと推定される。

【0031】

本願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

10

20

30

40

50

きるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 2 】

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,
C.I.Pigment Black 1

【 0 0 3 3 】

これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いる。具体例を以下に示す。赤の顔料としては、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またはそれらの少なくとも一種とジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料またはペリレン系赤色顔料との混合などが用いられる。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、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、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.ピグメントイエロー83またはC.I.ピグメントイエロー139との混合が良好であった。赤色顔料と黄色顔料の質量比は、100:5から100:50が良好であった。100:4以下では400nmから500nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100:51以上では主波長が短波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100:10より100:30の範囲が最適であった。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。

【 0 0 3 4 】

緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料単独または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またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられ例えばC.I.ピグメントグリーン7、36、37とC.I.ピグメントイエロー83、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またはC.I.ピグメントイエロー185との混合が良好であった。緑顔料と黄色顔料の質量比は、100:5~100:150が良好であった。100:5未満では400nmから450nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100:150を越えると主波長が長波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。より好ましい質量比は100:30~100:120の範囲である。

【 0 0 3 5 】

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料単独またはジオキサジン系紫色顔料との混合が用いられ、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との混合が良好であった。青色顔料と紫色顔料の質量比は、100:0より100:30が好ましく、より好ましくは100:10以下である。

【 0 0 3 6 】

更に上記の顔料をアクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーおよびエチルセルロース樹脂等に微分散させた粉末状加工顔料を用いることにより分散性および分散安定性の良好な顔料含有感光樹脂を得ることが出来る。

【 0 0 3 7 】

また、ブラックマトリックス用の顔料としては、カーボン、チタンカーボン、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられ、カーボンとチタンカーボンの場合が良好であった。質量比は、100:0から100:60の範囲が良好であった。100:61以上では、分散安定性が低下する傾向があった。

【 0 0 3 8 】

以下に顔料の処理法について説明する。一般に、これら顔料は合成後、種々の方法で乾燥

10

20

30

40

50

を経て供給される。通常は水媒体から乾燥させて粉末体として供給されるが、水が乾燥するには大きな蒸発潜熱を必要とするため、乾燥して粉末とさせるには大きな熱エネルギーを与える。そのため、顔料は一次粒子が集合した凝集体（二次粒子）を形成しているのが普通である。

【0039】

このような凝集体を形成している顔料を微粒子に分散するのは容易ではない。そのため顔料をあらかじめ種々の樹脂で処理しておくことが好ましい。これら樹脂として、前述のアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。処理の方法としては、フラッシング処理やニーダー、エクストルーダー、ボールミル、2本または3本ロールミル等による混練方法がある。このうち、フラッシング処理や2本または3本ロールミルによる混練法が微粒子化に好適である。

10

【0040】

フラッシング処理は通常、顔料の水分散液と水と混和しない溶媒に溶解した樹脂溶液を混合し、水媒体中から有機媒体中に顔料を抽出し、顔料を樹脂で処理する方法である。この方法によれば、顔料の乾燥を経ることがないので、顔料の凝集を防ぐことができ、分散が容易となる。2本または3本ロールミルによる混練では、顔料と樹脂または樹脂の溶液を混合した後、高いシア（剪断力）をか

けながら、顔料と樹脂を混練することによって、顔料表面に樹脂をコーティングすることによって、顔料を処理する方法である。この過程で凝集していた顔料粒子はより低次の凝集体から一次粒子にまで分散される。

20

【0041】

また、本発明においては、あらかじめアクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂等で処理した加工顔料も都合良く用いることができる。本発明において、上記の種々の樹脂で処理された加工顔料の形態としては、樹脂と顔料が均一に分散している粉末、ペースト状、ペレット状、ペースト状が好ましい。また、樹脂がゲル化した不均一な塊状のものは好ましくない。この様にして得られた着色分散体は、感光性成分と混合され、感光性着色樹脂組成物として供される。

【0042】

本発明において、着色剤が染料である場合には、組成物中に均一に溶解して感光性着色樹脂組成物を得る。

30

本発明の感光性着色樹脂組成物を構成する着色剤として使用できる染料は、特に制限はなく、従来カラーフィルター用として公知の染料が使用できる。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号公報等に記載されている色素が使用できる。

40

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、キサテン系、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

50

きる。

【0043】

また、水又はアルカリ現像を行うレジスト系の場合、現像によりバインダー及び／又は染料を完全に除去するという観点では、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用できる場合がある。

その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、及び／又は、これらの誘導体等も有用に使用することができる。

【0044】

上記酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

以下に上記酸性染料の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、
acid alizarin violet N; acid black 1、2、24、48; acid blue 1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、45、62、70、74、80、83、86、87、90、92、103、112、113、120、129、138、147、158、171、182、192、243、324:1; acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1、3、5、9、16、25、27、50; acid orange 6、7、8、10、12、50、51、52、56、63、74、95; acid red 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、66、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274; acid violet 6B、7、9、17、19; acid yellow 1、3、7、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116、184、243; Food Yellow 3; 及びこれらの染料の誘導体が挙げられる。

【0045】

この中でも上記酸性染料としては、acid black 24; acid blue 23、25、29、62、80、86、87、92、138、158、182、243、324:1; acid orange 8、51、56、63、74、; acid red 1、4、8、34、37、42、52、57、80、97、114、143、145、151、183、217; acid violet 7; acid yellow 17、25、29、34、42、72、76、99、111、112、114、116、184、243; acid green 25等の染料及びこれらの染料の誘導体が好ましい。

また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、C.I. Solvent Blue 44、38; C.I. Solvent orange 45; Rhodamine B、Rhodamine 110等の酸性染料及びこれらの染料の誘導体も好ましく用いられる。

【0046】

酸性染料の誘導体としては、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体等が使用でき、組成物溶液として溶解させることが出来るものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

【0047】

本発明の感光性着色樹脂組成物の全固形分中の着色剤含有率は特に限定されるものではない

いが、好ましくは30～60質量%である。着色剤が少なすぎるとカラーフィルターとして適度な色度を得られなくなる傾向がある。一方、多すぎると光硬化が充分に進まず膜としての強度が低下したり、また、アルカリ現像の際の現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。

【0048】

本発明において、顔料の分散性を向上させる目的で従来公知の顔料分散剤や界面活性剤を添加することが出来る。これらの分散剤としては、多くの種類の化合物が用いられるが、例えば、フタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 7 4 5（エフカ社製））、ソルスパー
10
ス5000（ゼネカ製）；オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社油
脂化学工業製）、W 0 0 1（裕商製）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100、E F K A ポリマー400、E F K A ポリマー
401、E F K A ポリマー450（以上森下産業製）、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15、ディスパースエイド9100（サンノブコ製）
20
等の高分子分散剤；ソルスパー3000、5000、9000、12000、1324
0、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパー
分散剤（ゼネカ株式会社製）；アデカブルロニック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（旭電化製）およびイソネットS - 2 0
（三洋化成製）が挙げられる。

【0049】

〔III〕感光性重合成分

次に、本発明の感光性着色樹脂組成物において用いられる感光性重合成分について説明する。

上記感光性重合成分としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有し、常圧
30
下で100以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましく、なかでも、
4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

【0050】

上記少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で100
以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピ
レングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の
単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレ
ート、トリメチロールエタントリ（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、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
ールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート
40
、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイル
オキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセ
リンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオ
キサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジ
ペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708
号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているような
ウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公
昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹
脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリ
レートやメタアクリレートを挙げる事が出来る。更に、日本接着協会誌Vol. 20、N
50

o. 7、300～308頁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できる。

【0051】

また、上記した多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化した化合物が、特開平10-62986号公報に一般式（1）及び（2）としてその具体例と共に記載されており、これらも感光性重合成分として用いることができる。

【0052】

なかでも、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）アクリレートおよびこれらのアクリロイル基が、エチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用される。これらの感光性重合成分は1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

10

これらの感光性重合成分の使用量は、感光性着色樹脂組成物の全固形分100に対し、好ましくは20～200質量%、より好ましくは50～120質量%である。感光性重合成分の使用量が上記範囲より少なすぎても、また、多すぎても硬化が不十分となるので好ましくない。

【0053】

〔IV〕光重合開始剤

光重合開始剤としては、ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、少なくとも一種のロフィン2量体等を挙げることができる。

20

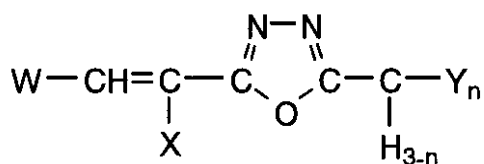
【0054】

ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物の内、ハロメチルオキサジアゾール化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の下記一般式IVで示される2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物が挙げられる。

【0055】

【化1】

一般式IV



30

【0056】

一般式IV中：

Wは、置換された又は無置換のアリール基を、Xは水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

Yは、弗素原子、塩素原子又は臭素原子を表す。

40

nは、1～3の整数を表す。

一般式IVの具体的な化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

【0057】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載の下記一般式Vに示されるビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の下記一般式VIに示される2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び下記一般式VIIに示される4-(p-アミノ

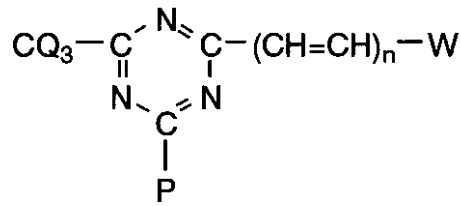
50

フェニル) - 2, 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

【 化 2 】

一般式V



10

【 0 0 5 9 】

一般式V中：

Qは、Br又はClを表す。

Pは、 $-\text{CQ}_3$ (Qは上記と同義である)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{N}(\text{R})_2$ 、又は $-\text{OR}$ (ここで、Rはフェニル又はアルキル基を示す)を表す。

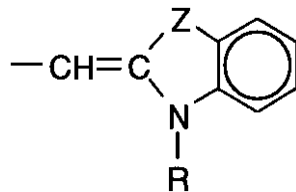
nは、0～3の整数を表す。

Wは、置換されていてもよい芳香族基、置換されていてもよい複素環式基、又は下記一般式VAで表される一価の基を表す。

【 0 0 6 0 】

【 化 3 】

一般式VA



20

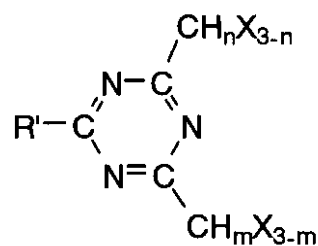
【 0 0 6 1 】

一般式VA中、Zは $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ であり、Rは上記と同義である。

【 0 0 6 2 】

【 化 4 】

一般式VI



30

【 0 0 6 3 】

一般式VI中：

Xは、Br又はClを表す。

m、nは0～3の整数である。

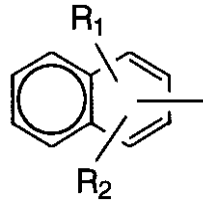
R'は、下記一般式VIAで示され基を表す。

【 0 0 6 4 】

【 化 5 】

40

一般式VIA



【 0 0 6 5 】

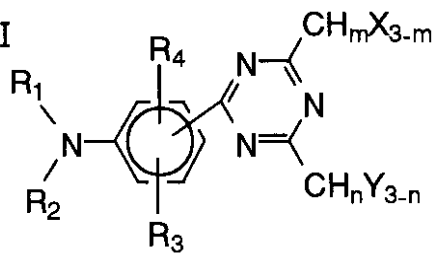
(上記一般式 V I A 中、 R_1 は水素原子又は OR_c (R_c はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基)、 R_2 は Cl 、 Br 、アルキル、アルケニル、アリール、又はアルコキシ基を表す。)

10

【 0 0 6 6 】

【 化 6 】

一般式VII



20

【 0 0 6 7 】

一般式VII中：

R_1 、 R_2 は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、下記一般式VIIA又はVII Bで示される基を表す。

R_3 、 R_4 は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。

X 、 Y は、同一または異なって、 Cl 又は Br を表す。

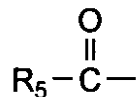
m 、 n は、同一または異なって、0、1 又は 2 を表す。

【 0 0 6 8 】

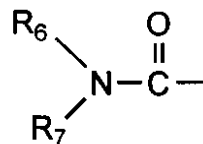
30

【 化 7 】

一般式VIIA



一般式VII B



40

【 0 0 6 9 】

一般式VII A 及びVII B 中、 R_5 、 R_6 、 R_7 は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基及び置換アリール基における置換基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホニル誘導体等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

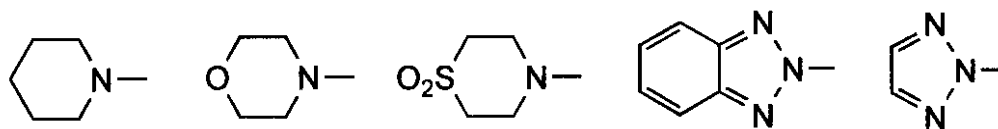
一般式VIIにおいて、 R_1 と R_2 がそれらと結合している窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成してもよく、その場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる

50

。

【 0 0 7 1 】

【 化 8 】



【 0 0 7 2 】

一般式 V の具体的な例としては、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - p - メトキシ
スチリル - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (1 - p - ジメチ
ルアミノフェニル - 1, 3 - ブタジエニル) - s - トリアジン、2 - トリクロロメチル -
4 - アミノ - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン等が挙げられる。

10

【 0 0 7 3 】

一般式 VI の具体的な例としては、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロ
ロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス -
トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6
- ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - ブトキシ - ナフト - 1 - イル)
- 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [4 - (2 - メトキシエチル)
(ナフト - 1 - イル)] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [4
- (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s
- トリアジン、2 - [4 - (2 - ブトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス
- トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (2 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4,
6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (6 - メトキシ - 5 - メチル - ナフ
ト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (6 - メトキ
シ - ナフト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (5
- メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、
2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s
- トリアジン、2 - (6 - エトキシ - ナフト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメ
チル - s - トリアジン、2 - (4, 5 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス
- トリクロロメチル - s - トリアジン等が挙げられる。

20

30

【 0 0 7 4 】

一般式 VII の具体例としては、4 - [p - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミ
ノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - メチル -
p - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロ
ロメチル) - s - トリアジン、4 - [p - N, N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル]
- 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - メチル - p - N, N -
ジ (クロロエチル) アミノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジ
ン、4 - (p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) -
s - トリアジン、4 - (p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 -
ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [p - N, N - ジ (フェニル) アミノフ
ェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (p - N - クロロエ
チルカルボニルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、
4 - [p - N - (p - メトキシフェニル) カルボニルアミノフェニル] 2, 6 - ジ (トリ
クロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル)
アミノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - ブロ
モ - p - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリ
クロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - クロロ - p - N, N - ジ (エトキシカルボ
ニルメチル) アミノフェニル] - 2, 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4
- [m - フロロ - p - N, N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル] - 2,

40

50

6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - ブロモ - p - N , N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - クロロ - p - N , N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - フロロ - p - N , N - ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - ブロモ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - クロロ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { o - フロロ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { m - ブロモ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { m - クロロ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - { m - フロロ - p - N , N - ジ (クロロエチル) アミノフェニル } - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2 , 6 - ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

これら開始剤には以下の増感剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9 - フルオレノン、2 - クロロ - 9 - フルオレノン、2 - メチル - 9 - フルオレノン、9 - アントロン、2 - ブロモ - 9 - アントロン、2 - エチル - 9 - アントロン、9 , 10 - アントラキノン、2 - エチル - 9 , 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9 , 10 - アントラキノン、2 , 6 - ジクロロ - 9 , 10 - アントラキノン、キサントン、2 - メチルキサントン、2 - メトキシキサントン、2 - メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p - (ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p - (ジメチルアミノ)フェニル - p - メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p - (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン (またはミヒラーケトン)、p - (ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭 5 1 - 4 8 5 1 6 号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

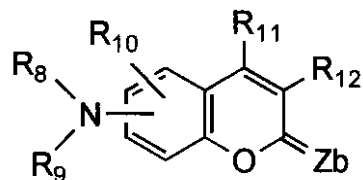
【 0 0 7 6 】

又、上記 3 - アリール置換クマリン化合物は、例えば下記一般式VIIIで示される化合物である。

【 0 0 7 7 】

【 化 9 】

一般式VIII



【0078】

R₈は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～10のアリール基（好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）を、R₉は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、下記一般式VIII Aで示される基（好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、一般式VIII Aで示される基、特に好ましくは一般式VIII Aで示される基）を表す。

10

R₁₀、R₁₁はそれぞれ水素原子、炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、置換されてもよい炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル基）、アミノ基、-N(R₁₆)(R₁₇)、ハロゲン原子（例えばCl、Br、F）を表す。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、-N(R₁₆)(R₁₇)、Clである。

20

R₁₂は、置換されてもよい炭素数6～16のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クミル基）を表す。置換基としてはアミノ基、-N(R₁₆)(R₁₇)、炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばCl、Br、F）が挙げられる。

R₁₃、R₁₄、R₁₆、R₁₇は、同一または異なって、それぞれ水素原子、炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）を表す。R₁₃とR₁₄及びR₁₆とR₁₇は、互いに結合し窒素原子とともに複素環（例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等）を形成してもよい。

30

R₁₅は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、置換されてもよい炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル基）、アミノ基、N(R₁₆)(R₁₇)、ハロゲン原子（例えばCl、Br、F）を表す。Zbは=O、=Sあるいは=C(R₁₈)(R₁₉)を表す。好ましくは=O、=S、=C(CN)₂であり、特に好ましくは=Oである。R₁₈、R₁₉は、同一または異なって、シアノ基、-COOR₂₀、-COR₂₁を表す。R₂₀、R₂₁はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、置換されてもよい炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル基）を表す。

40

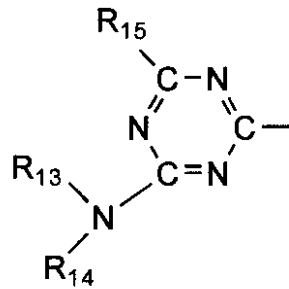
【0079】

特に好ましい3-アリール置換クマリン化合物は一般式IXで示される{ (s-トリアジン-2-イル)アミノ }-3-アリールクマリン化合物類である。

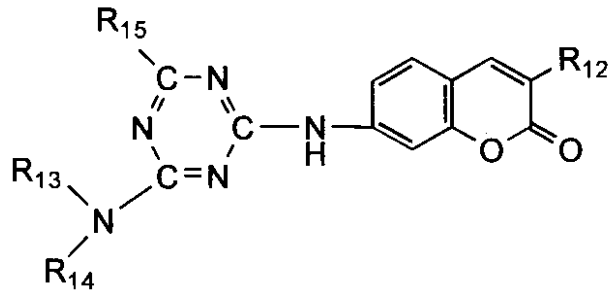
【0080】

【化10】

一般式VIIIA



一般式IX

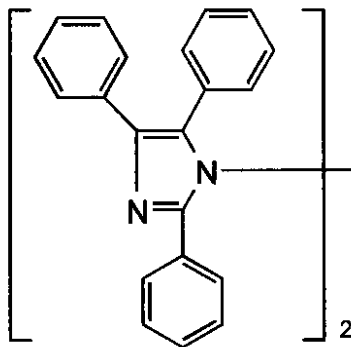


【0081】

ロフィン二量体は2個のロフィン残基からなる2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体を意味し、その基本構造を下記に示す。

【0082】

【化11】



【0083】

その具体例としては、2-(o-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0084】

本発明では、以上の開始剤の他に他の公知のものも使用することができる。

例えば、米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号および第2,367,670号明細書に開示されているα-カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に開示されて

10

20

30

40

50

いる α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号および第2,951,758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物等が挙げられる。

また、旭電化(株)製アデカオプトマーSP-150、同151、同170、同171、同N-1717、同N1414等も重合開始剤として使用できる。

【0085】

開始剤の使用量は、感光性着色樹脂組成物の全固形分の0.1~10.0質量%、好ましくは0.5~5.0質量%である。開始剤の使用量が0.1質量%より少ないと重合が進み難く、また、10.0質量%を超えると膜強度が弱くなる。

10

【0086】

〔V〕溶剤

本発明の感光性着色樹脂組成物を調製する際に使用する溶剤としては、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、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；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-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、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、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、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-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル等；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、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、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、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等；ケトン類、例えば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；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。

20

30

【0087】

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アセテート等が好ましく用いられる。

40

【0088】

これらの溶剤は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0089】

〔VI〕フッ素系有機化合物

本発明の感光性着色樹脂組成物には、更にフッ素含有率が3~40質量%、好ましくは5~30質量%、より好ましくは7~25質量%であるフッ素系有機化合物を含有するのが望ましい。

50

フッ素系有機化合物のフッ素含有率が低いと、塗布厚均一性や省液性において十分な効果が得られず、また逆に含有率が大きすぎると、組成物中への溶解性が不十分となる。

本発明においてフッ素系有機化合物を含有させることにより、塗布液としての液特性を改良することができ、塗布厚の均一性や省液性を改良することができる。特に、基板への濡れ特性が向上し、少量の液量でも厚みムラのない均一な膜厚の塗膜を得ることができる。

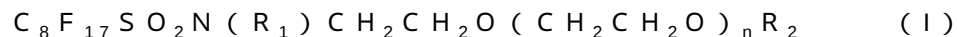
【0090】

この様なフッ素系有機化合物としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437（以上、大日本インキ株式会社製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム株式会社製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子株式会社製）等が挙げられる。

中でも、メガファックF177、メガファックF143、メガファックR30等が好ましい。

【0091】

前記フッ素系有機化合物の中でも、下記(1)式で表される構造の化合物が特に好ましい。



式(1)中、 R_1 及び R_2 は各々水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、 n は2～30の整数を表す。

式(1)において、好ましくは R_1 はメチル基、エチル基またはiso-プロピル基であり、 R_2 は水素原子である。 n の好ましい範囲は10～25であり、特に好ましい範囲は10～20である。

【0092】

本発明の組成物中にさらに上記式(1)で表されるフッ素系有機化合物を含有させることにより、組成物の液特性はさらに改良される。すなわち、塗布液としての流動性が良くなり、塗布工程で使用されるスピンコーターのノズルや配管、容器中での液の付着性が改良され、汚れとして残る残渣を殆どなくすることができるので、塗布液の切り替え時に洗浄に要する洗浄液の量や作業時間を軽減でき、工程適性が改良される。尚、上記フッ素系有機化合物は、本発明の感光性組着色樹脂組成物中でノニオン系の界面活性剤として作用しているものと考えられる。

また、塗布液としての流動性を改良し、基板と塗布液との界面張力を低下せしめて、基板への濡れ性を改良し、もって数 μm 程度の薄膜であっても厚みムラが小さい塗布膜を得ることができる。特に、塗布膜が薄くなると、塗布ムラや厚みムラ、更には塗布面で液切れをおこしやすいスリット塗布に対して、良好な結果をもたらす。

【0093】

本発明において式(1)で表されるフッ素系化合物の添加量としては、全塗布溶液に対し好ましくは0.001～2.0質量%であり、より好ましくは0.055～1.0質量%、最も好ましくは0.003～0.5質量%である。

【0094】

上記式(1)で表されるフッ素系化合物としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-141($n=5$)、F-142($n=10$)、F-143($n=15$)、F-144($n=20$)を挙げることができる。

【0095】

〔VII〕その他の成分

本発明の感光性組着色樹脂組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記アルカリ可溶性樹脂以外の高分子化合物、上記以外の界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0096】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの、アルコール可溶性ナイロン、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから形成されたフェノキシ樹脂などのアルカリ可溶の樹脂；ノニオン系、カチン系、アニオン系等の界面活性剤、具体的にはフタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 7 4 5（森下産業製））；オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフーロノ. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社油脂化学工業製）、W 0 0 1（裕商製）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（B A S F社製 プルロニックL 1 0、L 3 1、L 6 1、L 6 2、1 0 R 5、1 7 R 2、2 5 R 2、テトロニック3 0 4、7 0 1、7 0 4、9 0 1、9 0 4、1 5 0 R 1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（以上森下産業製）、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（サンノブコ製）等の高分子分散剤；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（ゼネカ株式会社製）；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（旭電化製）およびイソネットS - 2 0（三洋化成製）；

【 0 0 9 7 】

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等の紫外線吸収剤；

およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【 0 0 9 8 】

また、放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1 0 0 0以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、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；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、ヒドロア

トロパ酸、ヒドロキシ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、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。

【0099】

本発明の感光性着色樹脂組成物には以上の他に、更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-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-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0100】

〔VII〕本発明の組成物の製造方法及び使用方法

本発明の感光性着色樹脂組成物は、着色剤、アルカリ可溶性樹脂、感光性重合成分、光重合開始剤、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を溶剤と混合し各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

尚、混合分散工程は、混練分散とそれに続けて行う微分散処理からなるのが好ましいが、混練分散を省略することも可能である。

【0101】

本発明の組成物の好ましい製造方法としては、着色剤に(メタ)アクリル酸及びベンジルメタクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B1または(メタ)アクリル酸、ベンジルメタクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートからなる共重合体であるアルカリ可溶性樹脂B2を混練分散処理後の粘度が10,000mPa・s以上、望ましくは100,000mPa・s以上の比較的高粘度になるように混練分散処理し、次いで前記アルカリ可溶性樹脂Aを添加して、微分散処理後の粘度が1,000mPa・s以下、望ましくは100mPa・s以下の比較的低粘度になるように微分散処理することである。

【0102】

混練分散工程では、原料の着色剤の粒子表面をビヒクルの樹脂成分を主体とした構成成分との濡れを促進し、着色剤粒子と空気の固体/気体界面から、着色剤粒子とビヒクル溶液の固体/溶液界面に変換する。微分散工程では、ガラスやセラミックの微粒の分散用メディアと共に混合攪拌することにより、着色剤粒子を一次粒子に近い微小な状態にまで分散する。従って、混練分散工程では着色剤

粒子表面が形成する界面を空気から溶液に変換する必要があるため、強い剪断力圧縮力が必要となり、それにふさわしい混練機、被混練物は高粘度のものが望ましく、一方、微分散工程では粒子を微小な状態にまで均一に安定に分布させることが必要となり、凝集している着色剤粒子に衝撃力と剪断力を不要するような分散機と、比較的低い被分散物は比較的低粘度であることが望ましい。

【0103】

本発明の感光性着色樹脂組成物を用いて、例えば、カラーフィルターを作成するための混練分散工程は、先ず有機顔料やカーボンブラック等の着色剤と分散剤若しくは表面処理剤、本発明の樹脂B1若しくはB2(樹脂B1、B2いずれも使用しない場合は樹脂Aの一部または全部)及び溶剤で混練する。混練に使用する機械は二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸および2軸の押出機等であり、強い剪断力を与えながら分散する。次いで、溶剤及び本発明の樹脂A(混練工程で使用した残部)を加えて、主として縦型若しくは横型のサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を使用し、0.1~1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズで分散する。尚、この混練工程を省くことも可能である。その場合には、顔料と分散剤若しくは表面処理剤、本発明の樹脂B1若しくはB2(いずれも使用しない場合は樹脂Aの一部または全部)及び溶剤でビーズ分散を行う。この場合には混練工程での残りの樹脂Aは分散の途中で添加することが好ましい。

10

20

30

40

50

尚、混練、分散についての詳細はT.C. Patton著"Paint Flow and Pigment Dispersion" (1964年 John Wiley and Sons社刊)等にも記載されている。

【0104】

本発明の感光性着色樹脂組成物を、直接または他の層を介して基板に回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して、感光放射線性組成物層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ、現像液で現像することによって、各色(3色あるいは4色)の画素からなるパターン状皮膜を形成し、カラーフィルターを製造することができる。この際に使用される放射線としては、特にg線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

次いでアルカリ現像処理を行うことにより、上記露光により光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させ、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、光未照射部の感光性層を溶解し、一方光照射部を溶解しないものであればいかなるものも用いることができる。

次いで、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施した後に、50 ~ 240 の温度で加熱処理(ポストバーク)を行う。このように各色ごとに前記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルターが得られる。

【0105】

基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックスガラス、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、例えばシリコン基板等が挙げられる。さらに、プラスチック基板も可能である。これらの基板には、通常、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている。

【0106】

プラスチック基板の原材料としては、光学特性、耐熱性、機械的強度などの点から(1)アモルファスポリオレフィン、(2)ポリエーテルスルホン、(3)ポリグルタリミド、(4)ポリカーボネート、(5)ポリエチレンテレフタレート、(6)ポリエチレンナフタレート、(7)ノルボルネンポリマー、(8)ビスアニリンフルオレンをジアミン成分としたポリイミド、(9)ビスフェノールフルオレンと2塩基酸からなるポリエステルなどが挙げられる。この中でも(2)ポリエーテルスルホン、(4)ポリカーボネート、(5)ポリエチレンテレフタレート、及び(7)ノルボルネンポリマーが好ましい。上記原材料は特にLCD用途において好ましい。

プラスチック基板に求められる特性としては、低熱膨張(カラーフィルター作成時の硬化処理に伴う表示精度の劣化防止)、ガスバリアー性(液晶の安定性確保)、光透過率や光学等方性などの光学特性、表面平滑性などがある。熱膨張に関しては熱膨張係数が 10^{-4} 以下であることが好ましい。

また、プラスチック基板にはその表面にガスバリアー層及び/又は耐溶剤性層を有していることが好ましい。

【0107】

基板上に塗布された本発明の感光性着色樹脂組成物層の乾燥(プリバーク)は、ホットプレート、オープン等で50 ~ 140 の温度で10 ~ 300秒で行うことができる。

【0108】

本発明の感光性着色樹脂組成物の塗布厚み(乾燥後)は、一般的に0.3 ~ 5.0 μm 、望ましくは0.5 ~ 3.5 μm 、最も望ましくは1.0 ~ 2.5 μm である。

【0109】

現像液としては、本発明の感光性着色樹脂組成物を溶解し、一方放射線照射部を溶解しない組成物であればいかなるものも用いることができる。具体的には種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

有機溶剤としては、本発明の組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。現像温度としては通常20 ~ 30 であり、現像時間としては20 ~ 90秒である。

【0110】

アルカリとしては、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

10

20

30

40

50

水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、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-ウンデセン等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%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。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、水で洗浄（リンス）する。

【0111】

ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱であり、通常約200~220の加熱（ハードバーク）を行う。

10

このポストバーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（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行うことができる。

【0112】

本発明の感光性着色樹脂組成物の用途として、主にカラーフィルターへの用途を主体に述べてきたが、カラーフィルターの画素間に設けられるブラックマトリックスにも適用できることは勿論である。ブラックマトリックスは、本発明の組成物にカーボンブラック、チタンブラックなどの黒色の着色剤を添加した組成物を光露光、アルカリ現像し、更にその後、ポストバークして膜の硬化を促進させて形成させることができる。

20

カラーフィルター用各種構成部品としては、上記カラーフィルター本体（着色層）やブラックマトリックスの他にスペーサー、保護層、コンタクトホール形成層などにも適用できる。更に、本発明の着色樹脂組成物は、上記カラーフィルター用各種構成部品以外にも、COB（チップオンボード）のポッティング用封止剤やLCD用シール剤としても用いることが可能である。

【0113】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によっていささかも限定されて解釈されるものではない。

【0114】

感光性着色樹脂組成物の調製

30

・C.I.Pigment Red 254

27質量部

・C.I.Pigment Yellow 139

4質量部

・下記表1に示された樹脂B1もしくはB2（実施例1及び比較例1は樹脂Aのみ）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液（固形分50%）

22質量部

・分散剤（BYK社 BY-161）

2質量部

上記各成分を3本ロールで混練分散処理をし、次いで

・下記表1に示された樹脂Aのプロピレングリコールモノメチル

エーテルアセテート溶液（固形分50%）

22質量部

40

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶剤）200質量部

を加え、サンドミルで一昼夜微分散処理をした。

【0115】

次いで、下記成分を添加し、攪拌混合して感光性着色樹脂組成物（レジスト液）を調製した。

・ジペンタエリスリトールペンタ、ヘキサアクリレート

20質量部

・4-[o-プロモ-p-N,N-ジ（エトキシカルボニル）アミノフェニル]

2、6-ジ（トリクロロメチル）-S-トリアジン（光重合開始剤）1質量部

・界面活性剤 BASF社 テトロニック 150R1

0.5質量部

・フッ素系化合物 DIC社 メガファック F-143

0.01質量部

50

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶剤）１５０質量部
尚、上記工程において混練後及び分散後各々の分散液粘度を表１に示す。

【０１１６】

実施例１～１１及び比較例１～５

上記で得られた各組成物を下記の方法で、塗布厚均一性、液使用量、塗布ムラ、現像ラチチュード、及び、透過率について評価した。

【０１１７】

（１）＜スピンコート＞塗布厚均一性：

５５０ｍｍ×６５０ｍｍのガラス基板上に上記調製したレジスト液３０ｇを中央滴下し、６００ｒｐｍでスピンコートした。塗布基板の中央部から、対角線方向に縁から３００ｍ

10

ｍ内側の部分までの厚みを測定した。塗布厚みムラを下式で表し、％で表示した。

厚みムラ＝（中央部の厚み－縁部３０ｍｍ内側の厚み）／中央部の厚み

（２）＜スピンコート＞塗液使用量：

５５０ｍｍ×６５０ｍｍのガラス基板上に上記調製したレジスト液２０～４０ｇを中央滴下し８００ｒｐｍでスピンコートしたときに、最縁部の一部が塗布されなくなる最小液量を測定した。

【０１１８】

（３）＜スリット塗布＞塗布ムラ：

スリット間隙が５０μｍの塗布有効幅が２０ｍｍのスリットヘッドを備えたスリット塗布装置を用いて、乾燥後の塗膜厚が２μｍになるようにスリットと基板間の間隙を調節して、５０ｍｍ／秒の塗布スピードで各実施例・比較例の感光性着色樹脂組成物の塗布液を、幅２３０ｍｍ、長さ３００ｍｍ、厚み０．７ｍｍの矩形状ガラス基板上に塗布し、塗布幅

20

２１ｍｍ、長さ２６０ｍｍの塗布面を得た。

塗布後、ホットプレートで、９０、６０秒間プリベークした後、塗布面のスジ状のムラの本数を肉眼で計算した。

塗布面にスジ状のムラが全くないものを○、１～５本のものを、６本以上のものを×として評価した。

【０１１９】

（４）現像ラチチュード：

上記調製したレジスト液を、乾燥後の膜厚が１．５μｍとなるようにガラス基板（Corning 1737）にスピンコートし、オープンを用いて９０で６０秒間プリベークした後、２０μｍの線幅を持つマスクで２００ｍｊ／ｃｍ^２の露光（照度は２０ｍＷ／ｃｍ^２）をし、アルカリ現像液ＣＤ（富士フイルムアーチ（株）製）の１０％希釈液で３０で現像した。現像時間は１０～１００秒まで１０秒刻みで実施した。線幅が安定して残存する現像秒数を現像ラチチュードとして表わした。（５）透過率：

30

上記調製したレジスト液をスピンコートした基板の色度値を、大塚電子（株）製ＭＣＰＤ－２０００を用いて測定し、Ｘ値が０．６４０の時のＹ値で比較した。Ｙ値が大きいほど透過率が大きい。

以上の結果を表１及び表２に示す。

【０１２０】

40

【表１】

表 1

	アルカリ可溶性樹脂A		アルカリ可溶性樹脂B1又はB2		フッ素系有機化合物	樹脂組成物の粘度 (mPa・s)		スピニングコート		スリット塗布	現像ラチチュード (秒)	カラーフィルターの透過率 (Y値)
	組成	分子量 (Mw)	組成	分子量 (Mw)		混練分散後	微分散後	塗布厚均一性 (%)	省液性 (液使用量) (g)			
実施例1	BzMA/MAA/Acr(EO) _n = 75/15/10 (質量%) n=4, R:CH ₃	10000	使用せず	—	メガフアツクF-143	50000	200	0.5	26	○	20~100	23.7
比較例1	St/MAA/Acr(EO) _n = 62/32/6 (質量%) n=2, R:C ₂ H ₅	10000	使用せず	—	メガフアツクF-143	15000	400	7.1	32	△	60~100	21.8
実施例2	BzMA/AA/Acr(EO) _n = 75/15/10 (質量%) n=9, R:CH ₃	10000	BzMA/AA = 80/20 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	120000	100	1.2	25	○	20~100	23.0
実施例3	BzMA/MAA/Acr(EO) _n = 75/15/10 (質量%) n=2, R:H	10000	BzMA/MAA = 80/20 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	150000	120	1.6	24	○	20~100	23.5
比較例2	St/MAA/Acr(EO) _n = 75/15/10 (質量%) n=2, R:C ₂ H ₅	10000	MAA/AA = 70/30 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	30000	50	6.8	35	×	60~100	22.2
比較例3	St/Acr(EO) _n = 80/20 (質量%) n=2, R:C ₂ H ₅	10000	BzMA/AA = 80/20 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	110000	110	8.9	34	△	80~100	22.5
実施例4	BzMA/AA/Acr(EO) _n = 60/20/20 (質量%) n=4, R:H	10000	BzMA/AA = 80/20 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	80000	150	1.2	22	○	20~100	23.7
実施例5	BzMA/AA/Acr(EO) _n = 75/15/10 (質量%) n=4, R:H	25000	BzMA/MAA/HEMA = 60/20/20 (質量%)	10000	メガフアツクF-143	70000	180	1.0	24	○	20~100	23.8

【 0 1 2 1 】

【 表 2 】

10

20

30

40

50

表2

	アルカリ可溶性樹脂A		アルカリ可溶性樹脂B1又はB2		フッ素系有機化合物	樹脂組成物の粘度 (Pa・s)		スピンコート		スリット塗布 塗布ムラ	現像ラチチュード (秒)	カラーフィ ルターの透 過率(%)
	組成	分子量 (Mw)	組成	分子量 (Mw)		混練分散 後	微分散後	塗布厚 均一性 (%)	省液性 (液使用 量)(g)			
比較例4	BzMA/MAA=80/20 (質量%)	10000	BzMA/MA A=80/20 (質量%)	10000	メガファツ クF-143	130000	600	9.0	23.0	×	20~100	23.0
実施例6	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=4、R:H	10000	BzMA/AA =80/20 (質量%)	10000	メガファツ クF-143	120000	90	1.2	22	○	20~100	23.5
実施例7	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=9、R:H	10000	BzMA/AA =80/20 (質量%)	10000	メガファツ クF-143	130000	80	1.0	21	○	20~100	23.4
実施例8	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=9、R:H	10000	BzMA/AA =80/20(質 量%)	10000	メガファツ クR-30	120000	80	1.0	22	○	20~100	23.4
実施例9	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=9、R:H	10000	BzMA/AA =80/20(質 量%)	10000	メガファツ クF-177	120000	80	1.0	22	○	20~100	23.4
実施例10	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=9、R:H	10000	BzMA/AA =80/20(質 量%)	10000	使用せず	125000	85	1.2	26	○	20~100	23.4
実施例11	BzMA/MAA/Acr(EO) _n =75/15/10(質量%) n=9、R:H	10000	使用せず	—	使用せず	80000	70	1.0	24	○	20~100	23.4
比較例5	BzMA/MAA=80/20 (質量%)	10000	BzMA/MA A=80/20 (質量%)	10000	使用せず	110000	600	8.2	48	×	20~100	23.0

【 0 1 2 2 】

表中の記号の説明

Acr(EO)_n: CH₃(OC₂H₄)_nOCOC(CH₃)=CHR

BzMA: ベンジルメタクリレート

10

20

30

40

50

St: スチレン

AA: アクリル酸

MAA: メタクリル酸

HEMA: ヒドロキシエチルメタクリレート

また、表中の分子量は、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量である。

【0123】

本発明の感光性着色樹脂組成物は、スピンコートによる塗布厚均一性並びに省液性（液使用量）やスリット塗布による耐塗布ムラ性、更に透過率及び現像ラチチュードのいずれの点においても優れていた。特に、従来塗布ムラや塗布膜厚均一性の面で問題があったスリット塗布においても良好な特性を奏する。また、本発明の感光性着色樹脂組成物には構成成分として着色剤、感光性重合成分、光重合開始剤、溶剤及びアルカリ可溶性樹脂として特定の3元共重合体を含有していればよいが、更にアルカリ可溶性樹脂として特定の他の共重合体及び／又はフッ素系有機化合物を含有することによってより良好な物性を得ることができる。

10

【0124】

【発明の効果】

本発明の感光性着色樹脂組成物は、高顔料濃度、高固形分濃度であっても塗布性に優れ、しかも現像ラチチュードが広くプロセス許容性に優れ、更にまた透過率も向上できる。加えて少ない塗液の使用で基板表面全域を塗布することができる。

従って、本発明の組成物から、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターをプロセス上の困難性が少なく、高品質かつ低コストで作製することができる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 8 1 8 1 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 2 0 4 8 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 1 5 5 2 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 3 9 4 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 4 1 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 3 8 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 8 6 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004-7/18,
B01F 17/52,
C09C 3/10,
C09D133/14
G02B 5/20