I397768

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I397768B1**

(45)公告日： 中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098104412 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/004 (2006.01)* *G02B5/20 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/13 日本 2008-032220

2008/03/31 日本 2008-093839

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：榮永啟之 EINAGA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

TW 2005-04467A TW 2006-13914A

TW 2007-00914A TW 2007-19083A

TW 2008-01798A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 0 頁

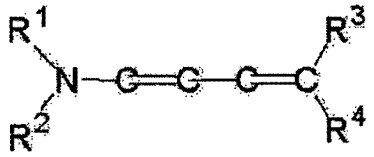
(54)名稱

感光性著色組成物、與彩色濾光片及其製法

COLORED PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, COLOR FILTER AND METHOD OF PRODUCING THEREOF

(57)摘要

提供一種至少含有顏料、聚合性單體、光聚合引發劑及通式(I)所示化合物之感光性著色組成物[R^1 及 R^2 係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1 ～ 20 的烷基、或碳原子數 6 ～ 20 的芳基。R^1 及 R^2 係互相可以相同亦可以不同，但是不可同時表示氫原子，R^1 及 R^2 亦可與氮原子共同形成環狀胺基。R^3 及 R^4 係各自獨立地表示電子吸引基]。



通 式 (I)

I397768

公告本

發明專利說明書

PD1084684(11)

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：P8104412

※申請日：P8、2、12　　※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)

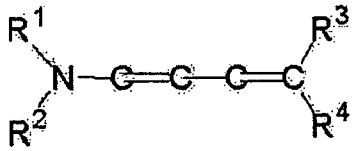
一、發明名稱：（中文/英文）

感光性著色組成物、與彩色濾光片及其製法

COLORED PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, COLOR FILTER AND METHOD OF PRODUCING THEREOF

二、中文發明摘要：

提供一種至少含有顏料、聚合性單體、光聚合引發劑及通式(I)所示化合物之感光性著色組成物[R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子、碳原子數1～20的烷基、或碳原子數6～20的芳基。R^1及R^2係互相可以相同亦可以不同，但是不可同時表示氫原子，R^1及R^2亦可與氮原子共同形成環狀胺基。R^3及R^4係各自獨立地表示電子吸引基]。



通式(I)

三、英文發明摘要：無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無 。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無 。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種含有顏料作爲著色劑之感光性著色組成物、與使用它之彩色濾光片及其製法。

【先前技術】

在液晶顯示元件(LCD)或圖像傳感器(CCD、CMOS等)所使用的彩色濾光片，通常係藉由將紅色(R)、綠色(G)、藍色(B)、依照情況進而將品紅色(M)、青藍色(cyan)(C)、黃色(Y)、黑(K)的微細著色圖案在玻璃基板上或晶圓上規則性地配列所構成。構成彩色濾光片之像素，先前係藉由染色法、印刷法、顏料分散法或電極沈積法等方法來製造。

該等方法係任一者均是依次形成每1色的像素，特別是因爲顏料分散法係圖案精確度高且製程安定，所以彩色濾光片多半是使用此方法來製造。

顏料分散法通常係將含有著色劑、聚合性單體及光聚合引發劑之感光性著色組成物塗布在基板上，並進行預烘烤而形成膜後，透過需要的光罩照射紫外線等，來使照射部分硬化，且藉由顯像處理除去未照射部分而形成著色圖案，進而對其進行熱處理，來得到形成有需要的圖案之硬化膜(著色像素)。該方法係應用照射紫外線等，光聚合引發劑產生活性自由基，其攻擊聚合性的基，例如(甲基)丙烯醯基來誘導聚合反應之原理而成者。亦即，有活性自由基的存在才能夠引發聚合。

以往，爲了藉由顏料分散法來得到優良的解像性及適

當的線寬，係採取調整活性自由基的產生量，亦即調整光聚合引發劑種類或量。例如欲增大最後所得到的線寬時，能夠應用使用敏感度較低的引發劑，或藉由減少所使用引發劑的量而減少活性自由基的量來調整成爲適當的線寬之方法。

但是近年來，因爲所要求的製品規格寬度有越來越嚴格之情況，產生降低起因於曝光照明度依存性之線寬、膜厚度、分光光譜等的偏差之必要性。亦即，使用低照度進行曝光時，與例如高照度曝光來形成圖案時比較，會有所形成圖案的形狀容易產生偏差之傾向。該起因於曝光照度依存性之問題，特別是 i 射線透射率高的顏色時，如上述只有調整光聚合引發劑的種類或量是難以消除的，爲了改善曝光照度依存性，通常採用增加光聚合引發劑的量之策略。增加光聚合引發劑的量時，相反地會有線寬太大、或是容易產生起因於曝光的光暈之周邊殘渣。

消除如上述的曝光照度依存性之方法，有揭示一種技術(例如，參照專利文獻 1)，係藉由使用抗氧化劑來謀求提升圖案的解像性及降低曝光機的照度性。又，有提案揭示一種技術(例如，參照專利文獻 2～3)，係藉由使用其他類型的抗氧化劑等，來謀求降低曝光依存性並提升圖案的解像性。

專利文獻 1：特開 2006-11397 號公報

專利文獻 2：特開 2003-255524 號公報

專利文獻 3：特開 2003-255525 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

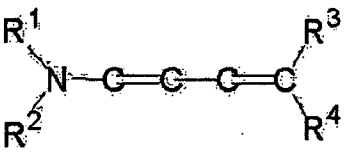
但是，上述使用抗氧化劑之技術時，特別是使用低照度(例如高照度的 95%以下的照度)曝光時，無法抑制所形成圖案的線寬、膜厚度、分光光譜等之變動，欲安定地形成形狀良好的圖案係困難的。

本發明係鑒於上述而進行。基於上述狀況，能夠安定地形成能夠將曝光照度依存性(特別是在高照度的 95%以下的低照度之線寬等的形狀偏差)抑制爲較小、殘膜率高且顯像殘渣較少、解像性優良的圖案之感光性著色組成物係被認爲必要的。又，能夠精細且高品質地顯示畫像之彩色濾光片及其製法被認爲必要的。

[解決課題之手段]

用以達成前述課題之具體手段如下。

<1>一種感光性著色組成物，其係至少含有顏料、聚合性單體、光聚合引發劑及通式(I)所示化合物之感光性著色組成物，



通式(I)

在前述通式(I)中，R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1～20 的烷基、或碳原子數 6～20 的芳基，R^1及R^2係互相可以相同亦可以不同，但是不可同時表示氫原子，R^1及R^2亦可與氮原子共同形成環狀胺基，R^3及R^4係

各自獨立地表示電子吸引基。惟，R^3及R^4互相鍵結不會形成環式的酸性核。

<2>如前述<1>之感光性著色組成物，其中前述通式(I)所示化合物的含量係在感光性著色組成物的固體成分中爲0.01～10質量%。

<3>如前述<1>或前述<2>之感光性著色組成物，其中前述光聚合引發劑的至少1種係肟酯系化合物。

<4>如前述<1>至前述<3>項中任一項之感光性著色組成物，其中前述R^1及前述R^2較佳是各自獨立地表示碳原子數1～8的低級烷基或取代或未取代的苯基。

<5>如前述<1>至前述<4>項中任一項之感光性著色組成物，其中較佳是前述R^3或R^4所表示的電子吸引基係σ_p值爲0.30以上、0.80以下的電子吸引基。

<6>如前述<1>至前述<5>項中任一項之感光性著色組成物，其中較佳是前述R^3係選自氰基、$-COOR^5$、$-CONHR^5$、$-COR^5$及$-SO_2R^5$之基且前述R^4係選自氰基、$-COOR^6$、$-CONHR^6$、$-COR^6$及$-SO_2R^6$之基。此時，R^5及R^6係各自獨立地表示碳原子數1～20的烷基或碳原子數6～20的芳基。

<7>如前述<1>至前述<6>項中任一項之感光性著色組成物，其中前述光聚合引發劑以肟酯系化合物爲佳，以2-(O-苯甲醯肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮及1-(O-乙醯肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]乙酮之至少一者爲更佳。

<8>如前述<1>至前述<7>項中任一項之感光性著色組成

物，其中較佳是顏料係紅色用的顏料且由品紅色或紅色所構成。

<9>一種彩色濾光片之製法，係藉由塗布如前述<1>至前述<8>項中任一項之感光性著色組成物，並透過光罩將塗布形成的塗布層曝光且顯像來形成圖案。

<10>一種彩色濾光片，其係依照如前述<9>項之彩色濾光片之製法所製成。

發明之效果

依照本發明，能夠提供一種感光性著色組成物，其能夠將曝光照度依存性(特別是在高照度的 95%以下的低照度之線寬等的形狀偏差)抑制爲較小，且能夠安定地形成殘膜率高且顯像殘渣較少、解像性優良的圖案。

又，依照本發明，能夠提供一種能夠精細且高品質地顯示畫像之彩色濾光片及其製法。

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明的感光性著色組成物，及使用該感光性著色組成物而構成的彩色濾光片及其製法。

<感光性著色組成物>

本發明的感光性著色組成物係至少使用顏料、聚合性單體、光聚合引發劑及以下通式(I)所示的化合物作爲紫外線吸收劑而構成者，且通常係使用溶劑。又，本發明的感光性著色組成物能夠按照必要進而使用顏料分散劑及/或顏料衍生物、鹼可溶性樹脂等其他成分而構成。

在本發明，藉由使用特定結構的紫外線吸收劑來構成

含有顏料作爲著色劑之感光性組成物，因爲能夠抑制曝光時的照度依存性，特別是使用低照度(例如高照度的 95%以下的照度)進行圖案曝光並顯像時之顯像性能變動，減少圖案寬度的偏差等的形狀偏差，能夠安定地形成解像性優良的圖案。

以下，詳述構成本發明的感光性著色組成物之各成分。

[1]顏料

本發明的感光性著色組成物係至少含有 1 種顏料。

顏料可適當地選擇使用先前眾所周知的各種無機顏料或有機顏料。無論無機顏料或有機顏料，考慮在形成膜時都能夠得到高透射率時，顏料以盡可能粒徑小且粒子尺寸微小的顏料爲佳。考慮處理性時，平均一次粒徑以 0.01～0.3 微米爲佳，以 0.01～0.15 微米的顏料爲更佳。平均一次粒徑在前述範圍內時，透射率高且色特性良好，同時對於形成高對比的彩色濾光片係有效的。

平均一次粒徑係使用掃描型電子顯微鏡(SEM)或透射型電子顯微鏡(TEM)觀察，並計測 100 個粒子未凝聚位置的粒子尺寸，且算出平均值來求得。

前述無機顏料的例子可舉出金屬氧化物及金屬錯鹽等的金屬化合物等，具體例可舉出鐵、鈷、鋁、鎘、鉛、銅、鈦、鎂、鉻、鋅及銻等的金屬氧化物及前述金屬的複合氧化物。

前述有機顏料的例子可舉出

C.I.顏料紅 1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、

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

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

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

C.I.顏料綠 7、10、36、37；

C.I.顏料藍 1、2、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60、64、66、79、將 79 的 C1 取代基變更爲 OH 而成者、80；

C.I.顏料紫 1、19、23、27、32、37、42；

C.I.顏料棕 25、28、及

C.I.顏料黑 1、7等。

該等之中，可適合使用的顏料之例子可舉出以下者，但是本發明出未限定於該等。

C.I.顏料黃 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185；

C.I.顏料橙 36、71；

C.I.顏料紅 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264；

C.I.顏料紫 19、23、32；

C.I.顏料藍 15：1、15：3、15：6、16、22、60、66；

C.I.顏料綠 7、36、37；

C.I.顏料黑 1、7。

在本發明，按照必要能夠使用微細且經製粒化而成的有機顏料。顏料的微細化係將顏料、水溶性有機顏料及水溶性無機鹽類一同磨碎成爲高黏度的液狀組成物之步驟。具體上，係記載於特開 2007-112934 號公報的段落號碼[0030]～[0032]。而且，如同公報的號碼[0034]之記載，將磨碎後的混合物在 80℃的溫水與水溶性有機溶劑及水溶性無機鹽類一同溶解、過濾、水洗，並在烘箱使其乾燥，能夠得到微細的顏料。

有機顏料可單獨使用，或是爲了提高色純度亦可使用各種組合。組合之具體例係如以下所示。

例如，紅色顏料能夠單獨使用蒽醌系顏料、苝系顏料、二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)系顏料，或使用該等之至少1種與二重氮(disazo)系黃色顏料、異吲哚滿系黃色顏料、喹啉黃系黃色顏料或苝系紅色顏料、蒽醌系紅色顏料、二酮吡咯并吡咯系紅色顏料之混合等。例如蒽醌系顏料可舉出C.I.顏料紅177，苝系顏料可舉出C.I.顏料紅155、C.I.顏料紅224，二酮吡咯并吡咯系顏料可舉出C.I.顏料紅254，就色再現性而言，以該等之至少1種與C.I.顏料黃83、C.I.顏料黃139或C.I.顏料紅177的混合爲佳。

又，紅色顏料與其他顏料之質量比以100：5～100：80爲佳，該質量比爲100：5以上時，能夠抑制400奈米～500奈米的光透射率，能夠提升色純度。又，100：80以下時發色力良好。特別是該質量比以在100：10～100：65之範圍爲最佳。又，紅色顏料之間的組合時，能夠配合色度而調整。

又，綠色顏料可單獨使用1種鹵化酞菁系顏料，或是使用其與二重氮系黃色顏料、喹啉黃(quinophthalone)系黃色顏料、甲亞胺(azomethine)系黃色顏料或異吲哚滿(isoindoline)系黃色顏料的混合。例如，此種例子以C.I.顏料綠7、36、37與C.I.顏料黃83、C.I.顏料黃138、C.I.顏料黃139、C.I.顏料黃150、C.I.顏料黃180或C.I.顏料黃185的混合爲佳。

綠色顏料與黃色顏料的質量比以100：5～100：20爲佳。該質量比爲100：5以上時，能夠抑制400奈米～450

奈米的光透射率，能夠提升色純度。又，100：200以下時，能夠避免主波長係偏向長波長而從 NTSC(美國國家電視系統委員會；National Television Standards Committee)目標色相偏移。該質量比係以 100：20～100：150 的範圍爲特佳。

藍色顏料能夠單獨使用 1 種酞菁系顏料或混合使用其與二噁咔系紫色顏料的混合。特佳例子可舉出 C.I.顏料藍 15：6 與 C.I.顏料紫 23 的混合。

藍色顏料與紫色顏料的質量比以 100：0～100：100 爲佳，以 100：70 以下爲更佳。

又，適合於黑色矩陣用途之適合的顏料，能夠單獨使用碳黑、石墨、鈦黑、氧化鐵、氧化鈦或是該等的混合，以碳黑與鈦黑的組合爲佳。

又，碳黑與鈦黑之質量比以 100：0～100：60 的範圍爲佳。100：61 以上時，會有分散安定性低落之情形。

顏料在感光性著色組成物中之含量，係相對於該組成物的總固體成分(質量)以 1～30 質量%爲佳，以 3～20 質量%爲更佳。顏料的含量在前述範圍內時，對於確保色濃度充分且優良的色特性係有效的。

[2]顏料分散劑

本發明的感光性著色組成物能夠含有至少 1 種顏料分散劑，用以分散顏料。藉由含有該顏料分散劑，能夠提升顏料在組成物中的分散性。

顏料分散劑能夠適當地選擇使用例如眾所周知的顏料

分散劑或界面活性劑。具體上能夠使用許多種類的化合物，例如有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)公司製)、(甲基)丙烯酸系(共)聚物 POLYFRO No.75、No.90、No.95(共榮社油脂化學工業(股)公司製)、W001(裕商社製)等陽離子系界面活性劑；聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂酸基醚、聚氧乙烯油醯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等非離子系界面活性劑；W004、W005、W017(裕商社製)等陰離子系界面活性劑；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA 聚合物 100、EFKA-400、EFKA-401、EFKA-450(任一者都是 CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製)、DISPERSE AID 6、DISPERSE AID 8、DISPERSE AID 15、DISPERSE AID 9100(任一者都是 SAN NOPCO 公司製)等高分子分散劑；SOLSPERSE 3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000 等各種 SOLSPERSE 分散劑(ZENECA (股)公司製)；Adeka pulronic L31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123(旭電化(股)公司製)及 ISONET S-20(三洋化成(股)公司製)；Disperbyk 101、103、106、108、109、111、112、116、130、140、142、162、163、164、166、167、170、171、174、176、180、182、2000、2001、2050、2150(BYK-Chemie Japan(股)製)。此外，可舉出丙烯酸系共聚物等在分子末端或側鏈具有極性基之

低聚物或聚合物。

顏料分散劑在感光性著色組成物中之含量，係相對於前述的顏料之質量以1～100質量%爲佳，以3～70質量%爲更佳。

[3]顏料衍生物

在本發明的顏料分散組成物，能夠按照必要添加顏料衍生物。藉由使導入與分散劑具有親和性的部分或極性基而成之顏料衍生物吸附於加工顏料表面，並將其利用作爲分散劑的吸附點，能夠使顏料以作爲微細的粒子的方式而分散在光硬化性組成物中，且能夠防止其再凝聚，而且對於構成對比高、透明性優良的彩色濾光片係有效的。

具體上，顏料衍生物係以有機顏料作爲母體骨架，且以酸性基、鹼性或芳基作爲取代基而導入至側鏈而成的化合物。有機顏料的具體例可舉出喹吖酮系顏料、酞菁系顏料、偶氮系顏料、喹啉黃系顏料、異吲哚滿系顏料、異吲哚滿酮系顏料、喹啉顏料、二酮吡咯并吡咯顏料及苯并咪唑酮顏料等。亦包含通常稱爲色素之萘系、蒽醌系、三呫系、喹啉系等的淡黃色芳香族多環化合物。色素衍生物可使用在特開平11-49974號公報、特開平11-189732號公報、特開平10-245501號公報、特開2006-265528號公報、特開平8-295810號公報、特開平11-199796號公報、特開2005-234478號公報、特開2003-240938號公報、特開2001-356210號公報所記載者。

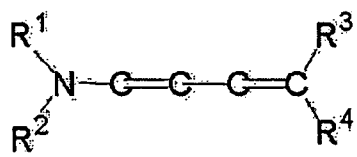
在本發明之顏料衍生物的顏料分散組成物之含量，係

相對於加工顏料的質量以 1～30 質量%爲佳，以 3～20 質量%爲更佳。該含量係在前述範圍內時，能夠邊降低黏度邊使分散良好地進行，同時能夠提升分散後的分散安定性，能夠得到高透明性且優良的色特性。又，製造彩色濾光片，能夠構成具有良好色特性之高對比。

分散方法能夠藉由例如將預先將顏料及分散劑混合且使用均化器等預先分散而成者，採用使用鋯珠等之珠粒分散機(例如 GETZMANN 公司製的 DESPERMAT)等使其微分散來進行。分散時間以 3～6 小時左右爲佳。

[4]通式(I)所示之化合物

本發明的感光性著色組成物係含有至少 1 種共軛二烯系化合物，亦即下述通式(I)所示化合物作爲紫外線吸收劑。在本發明，藉由使用該共軛二烯系化合物，因爲特別是進行低照度曝光時，能夠抑制其後的顯像性能變動，所以能夠抑制在圖案的線寬、膜厚度、分光光譜等與圖案形成性有關的曝光照度依存性。



通式(I)

在前述通式(I)，R^1 及 R^2 係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1～2 的烷基、或是碳原子數 6～20 的芳基，R^1 與 R^2 互相可相同亦可不同，但是不可以同時表示氫原子。

R^1、R^2 係所示之碳原子數 1～20 的烷基，例如甲基、

乙基、丙基、正丁基、正己基、環己基、正癸基、正十二烷基、正十八烷基、二十烷基、甲氧基乙基、乙氧基丙基、2-乙基己基、羥乙基、氯丙基、N,N-二乙胺基丙基、氰基乙基、苯乙基、苄基、對第三丁基苯乙基、對第三辛基苯氧基乙基、3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基、乙氧基羰基甲基、2-(2-羥基乙氧基)乙基、2-呋喃基乙基等。以甲基、乙基、丙基、正丁基、正己基爲佳。

R^1、R^2係所示之烷基係亦可具有取代基，具有取代基之烷基的取代基可舉出例如烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯氧基、鹵素原子、醯胺基、醯基、烷硫基、芳硫基、羥基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、取代胺基甲醯基、取代胺磺醯基、硝基、取代胺基、烷基磺醯基、芳基磺醯基等。

R^1、R^2所示之碳原子數6～20的芳基可以是單環亦可以是稠環，亦可以是具有取代基之取代芳基、未取代芳基之任一者。可舉出例如苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、菲基、茚基、芘基、茀基等。

又，具有取代基之取代芳基的取代基可舉出例如烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯氧基、鹵素原子、醯胺基、醯基、烷硫基、芳硫基、羥基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、取代胺基甲醯基、取代胺磺醯基、硝基、取代胺基、烷基磺醯基、芳基磺醯基等。其中以取代或未取代的苯基、1-萘基、2-萘基爲佳。

又，R^1及R^2亦可與氮原子共同形成環狀胺基。環狀胺

基可舉出例如 1-哌啶基、味啉基、吡咯啶基、六氫吖庚因基、哌咁基等。

又，R^1 及 R^2 係以碳原子數 1～8 的低級烷基(例如甲基、乙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、第三戊基、己基、辛基、2-乙基己基、第三辛基等)、或取代或未取代的苯基(例如，甲苯基、苯基、茴香基、萊基、氯苯基、2,4-二第三戊基苯基等)爲佳。又，R^1 與 R^2 鍵結而形成含有式中 N 所示的氮原子之環(例如，哌啶環、吡咯啶(pyrrolidine)環、味啉環等)亦佳。

在前述通式(I)，R^3 及 R^4 係表示電子吸引基。在此，電子吸引基係哈曼特(Hammett's)的取代基常數 σ_p 值(以下簡稱「σ_p 值」)爲 0.20 以上、1.0 以下的電子吸引基。以 σ_p 值爲 0.30 以上、0.80 以下的電子吸引基爲佳。

哈曼特法則係用以定量性地論述取代基對苯衍生物的反應或平衡所造成的影響，1935 年由 L. P. Hammett 所提唱的經驗法則。目前該法則被廣泛地認爲具有合理性。依照哈曼特法則所求得的取代基常數有 σ_p 值及 σm 值，該等值被記載在許多通常的出版著作中，例如在 J.A. Dean 編「Lange's Handbook of Chemistry(化學手冊)」第 12 版、1979 年(Mc Graw-Hill)或「化學領域增刊」、第 122 期、第 96～103 頁、1979 年(南江堂)、Chemical Reviews(化學回顧)，91 卷、第 165 頁～195 頁、1991 年有詳細地記載。在本發明，並不是意味著只有限定於該等成書所記載之具有文獻已知值的取代基，即便該值係文獻未知，只要是基於

哈曼特法則測定時係被包含在上述範圍內，當然亦被包含在前述電子吸引基。

前述 σ_p 值爲 0.2 以上、1.0 以下的電子吸引基之具體例可舉出醯基、醯氧基、胺基甲醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、硝基、二烷基膦酸基、二芳基膦酸基、二芳基氧膦基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、磺醯氧基、醯硫(acylthio)基、胺磺醯基、硫氰酸鹽、硫羰基、被至少 2 個以上的鹵素原子取代之烷基、被至少 2 個以上的鹵素原子取代之烷氧基、被至少 2 個以上的鹵素原子取代之芳氧基、被至少 2 個以上的鹵素原子取代之烷胺基、被至少 2 個以上的鹵素原子取代之烷硫基、被 σ_p 值爲 0.20 以上的其他電子吸引基取代之芳基、雜環基、氯原子、溴原子、偶氮基或硒氰酸酯基。該等取代基之中，能夠更具有取代基之基亦可以更具有如前面所舉出的取代基。

上述之中，在本發明，R^3 以選自氰基、$-COOR^5$、$-CONHR^5$、$-COR^5$、$-SO_2R^5$ 之基爲佳，又，R^4 以選自氰基、$-COOR^6$、$-CONHR^6$、$-COR^6$、$-SO_2R^6$ 之基爲佳。R^5 及 R^6 係各自獨立地表示碳原子數 1～20 的烷基、或碳原子數 6～20 的芳基。R^5、R^6 所示之碳原子數 1～20 的烷基、碳原子數 6～20 的芳基係與前述 R^1、R^2 時同義，較佳態樣亦同樣。

該等之中，R^3 及 R^4 以醯基、胺基甲醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、硝基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、磺

醯氧基、胺磺醯基爲佳，以醯基、胺基甲醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氰基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、磺醯氧基、胺磺醯基爲特佳。

又，R^3及R^4亦可互相鍵結而形成環(惟，形成酸性核之情形除外)。

又，上述R^1、R^2、R^3及R^4的至少1個亦可透過連結基而成爲由與烯基鍵結而成的單體所引導之聚合物形式。又，亦可是與其他單體的共聚物。

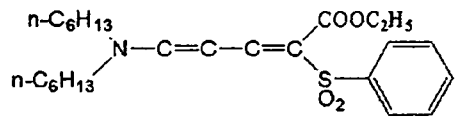
前述共聚物時，其他單體有例如丙烯酸、α-氯丙烯酸、α-烷基丙烯酸(例如，由甲基丙烯酸等的丙烯酸類所衍生之酯、較佳是低級烷基酯及醯胺(例如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、第三丁基丙烯醯胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸辛酯及甲基丙烯酸月桂酯、亞甲基雙丙醯胺等))、乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及月桂酸乙烯酯等)、丙烯腈、甲基丙烯腈、芳香族乙烯系化合物(例如，苯乙烯及其衍生物、例如乙烯基甲苯、二乙烯基苯、乙烯基乙醯苯、磺酸基苯乙烯及苯乙烯亞磺酸等)、伊康酸、檸康酸、巴豆酸、二氯乙烯、乙烯基烷基醚(例如，乙烯基乙基醚等)、順丁烯二酸酯、N-乙烯基-2-吡咯啶酮、N-乙烯基吡啶、2-及4-乙烯基吡啶等。

該等之中，以丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、芳香族乙烯系化合物爲特佳。

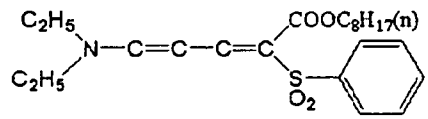
亦可以一同使用2種以上的共聚物化合物。例如，能

夠使用丙烯酸正丁酯與乙烯基苯、苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸等。

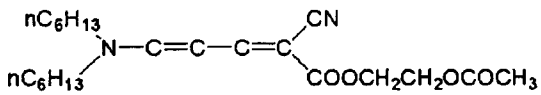
以下，顯示前述通式(I)所示化合物之較佳具體例[例示化合物(1)～(14)]。但是，本發明未限定於該等。



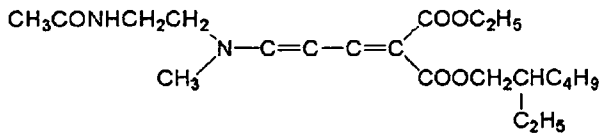
(1)



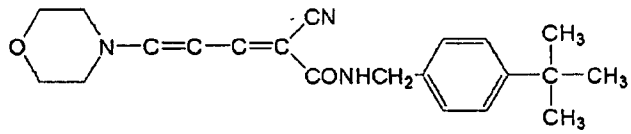
(2)



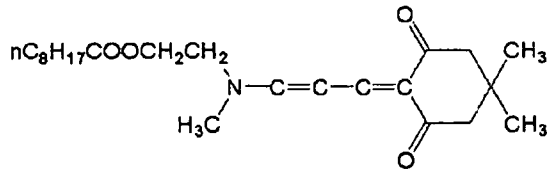
(3)



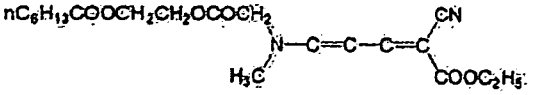
(4)



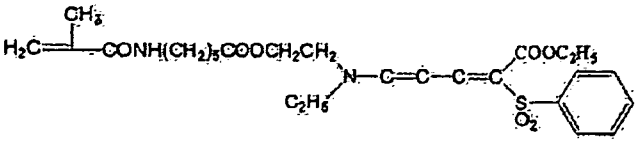
(5)



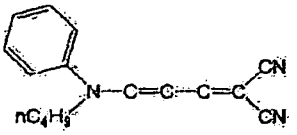
(6)



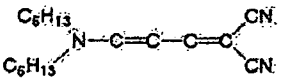
(7)



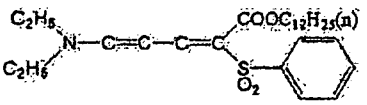
(8)



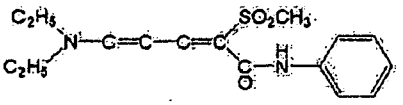
(9)



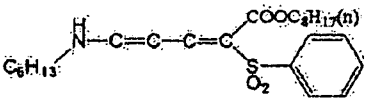
(10)



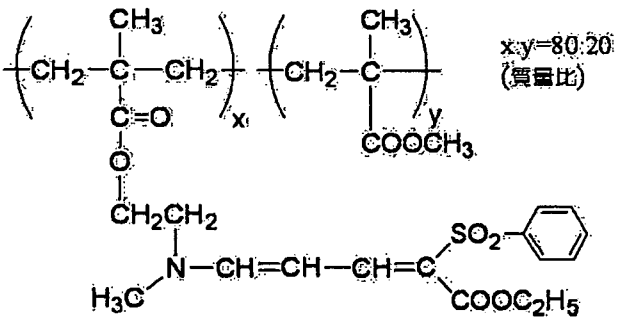
(11)



(12)



(13)



x:y=80:20
(質量比)

(14)

在本發明之通式(I)所示之化合物，能夠藉由特公昭44-29620平號公報、特開53-128333號公報、特開昭61-169831號公報、特開昭63-53543號公報、特開昭63-53544號公報、特開昭63-56651號公報所記載之方法來合成。

以下，敘述本發明的代表性化合物之具體的合成方法。

-例示化合物(1)的合成法-

將13.3克3-苯胺基丙烯醛縮苯胺、14.3克苯基磺醯基乙酸乙酯在40毫升乙酸酐中，於85～90℃加熱2小時。在減壓乾燥下除去乙酸酐，添加40毫升乙醇及24.1克二正己胺並回流2小時。除去乙醇，並將殘渣放置在柱色譜儀來進行精製，從乙醇再結晶而得到目標物(熔點=95～96℃)。

前述通式(I)所示之化合物(共軛二烯系化合物)在本發明的感光性著色組成物中之含量，係相對於組成物的總固體成分以0.01質量%～10質量%爲佳，以0.01質量%～7.5質量%爲更佳，以0.01質量%～5質量%爲特佳。該共軛二烯系化合物(紫外線吸收劑)的含量爲0.01質量%以上時，曝光時的光遮蔽能力良好，能夠防止因聚合過度進展致使圖案線寬的粗大，而容易得到希望的線寬且亦能夠抑制產生周邊殘渣。又，共軛二烯系化合物的含量小於10質量%以下時，因爲曝光時的光遮蔽能力不會太強，聚合能夠更良好地進行。

如上述之圖案線寬的變化，對於曝光光源亦即g射

線、h射線、i射線等的紫外線，光吸收較小的品紅色或紅色的感光性著色組成物時變爲顯著。因此，前述通式(I)所示之化合物(共軛二烯系化合物)係構成品紅色或紅色的感光性著色組成物時，特別別有效。

[5]光聚合引發劑

本發明的感光性著色組成物係含有至少1種光聚合引發劑。

本發明之光聚合引發劑的例子，可舉出例如特開平57-6096號公報所記載之鹵甲基噁二唑、特公昭59-1281號公報、特開昭53-133428號公報等所記載之鹵甲基-s-三哄等活性鹵素化合物、美國專利USP-4318791、歐洲專利公開EP-88050A等的各說明書所記載之縮酮、縮醛或苯偶姻烷基醚類等的芳香族羰基化合物、美國專利USP-4199420說明書所記載之二苯基酮類等的芳香族酮化合物、Fr-2456741說明書所記載之(噻)呫噸酮系或吖啶系化合物、特開平10-62986號公報所記載之香豆素系或咯吩二聚物(lophin dimer)化合物、特開平8-015521號公報等的銃有機硼錯合物等。

前述光聚合引發劑以乙醯苯(acetonphenone)系、縮酮系、二苯基酮系、苯偶姻系、苯甲醯系、呫噸酮系、三哄系、鹵甲基噁二唑系、吖啶系、香豆素類系、咯吩二聚物類系、二咪唑系及肟酯(oxime ester)系等爲佳。

前述乙醯苯系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如2,2-二乙氧基乙醯苯、對二甲胺基乙醯苯、2-羥基-2-甲基

-1-苯基-丙烷-1-酮、對二甲胺基乙醯苯、4'-異丙基-2-羥基-2-甲基-丙醯苯等。

前述縮酮系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如苄基二甲基縮酮、苄基-β-甲氧基乙基縮酮等。

前述二苯基酮系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如二苯基酮、4,4'-(雙二甲胺基)二苯基酮、4,4'-(雙二乙胺基)二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮，1-羥基-環己基-苯基-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-味啉苯基)-丁酮-1、2-甲苯基-2-二甲胺基-1-(4-味啉苯基)-丁酮-1 及 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-味啉丙酮-1 等。

前述苯偶姻系或苯甲醯系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如苯偶姻異丙基醚、苯偶姻異丁基醚、苯偶姻甲基醚及鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯等。

前述呫噸酮系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如二乙基噻噸酮、二異丙基噻噸酮、一異丙基噻噸酮及氯噻噸酮等。

前述三哄系光聚合引發劑可適合舉出例如 2,4-雙(三氯甲基)-6-對甲氧基苯基-s-三哄、2,4-雙(三氯甲基)-6-對甲氧基苯乙烯基-s-三哄、2,4-雙(三氯甲基)-6-(1-對二甲胺基苯基)-1,3-丁二烯基-s-三哄、2,4-雙(三氯甲基)-6-聯苯基-s-三哄、2,4-雙(三氯甲基)-6-(對甲基聯苯基)-s-三哄、對羥基乙氧基苯乙烯基-2,6-二(三氯甲基)-s-三哄、甲氧基苯乙烯基-2,6-二(三氯甲基)-s-三哄、3,4-二甲氧基苯乙烯基-2,6-二(三氯甲基)-s-三哄、4-苯并氧雜戊環-2,6-二(三氯甲

基)-s-三呄、4-(鄰溴-對 N,N-(二乙氧基碳醯胺基)-苯基)-2,6-二(氯甲基)-s-三呄、4-(對 N,N-(二乙氧基碳醯胺基)-苯基)-2,6-二(氯甲基)-s-三呄等。

前述鹵甲基噁二唑系光聚合引發劑可適合舉出例如 2-三氯甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(氰基苯乙烯)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(萘并-1-基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-苯乙烯)苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等。

前述吖啶系光聚合引發劑的例子，可適合舉出例如 9-苯基吖啶、1,7-雙(9-吖啶基)庚烷等。

前述香豆素類光聚合引發劑可適合舉出例如 3-甲基-5-胺基-((s-三呄-2-基)胺基)-3-苯基香豆素，3-氯-5-二乙基胺基-((s-三呄-2-基)胺基)-3-苯基香豆素，3-丁基-5-二甲基胺基-((s-三呄-2-基)胺基)-3-苯基香豆素等。

前述咯吩二聚物類系光聚合引發劑可適合舉出例如 2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等。

前述二咪唑系光聚合引發劑可適合舉出例如 2-氫硫基苯并咪唑、2,2'-苯并噻唑二硫醚等。

前述肟酯系光聚合引發劑可適合舉出例如 2-(O-苯甲醯基肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(O-乙醯基肟)-1-[9-乙基-6-(2-乙基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]乙酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟、O-苯甲醯基-4'-(苯并氫硫基)苯甲醯基-己基-酮肟等。

上述以外，可舉出 2,4,6-三甲基苯基羰基-二苯基膦醯氧及六氟偶磷基(phosphoro)-三烷基苯基鏻鹽等。

本發明未限定於以上的光聚合引發劑，亦可使用其他眾所周知的光聚合引發劑。可舉出例如美國專利第 2,367,660 號說明書所記載之 vicinal polyketaldonyl 化合物、美國專利第 2,367,661 號及 2,367,670 號說明書所記載之 α-羰基化合物、美國專利第 2,448,828 號說明書所記載之偶姻醚(acyloin ether)、美國專利第 2,722,512 號說明書所記載之被 α-烴取代之芳香族偶姻醚化合物、美國專利第 3,046,127 號及 2,951,758 號說明書所記載之多核醌化合物、美國專利第 3,549,367 號說明書所記載之三烯丙基咪唑二聚物/對胺基苯基酮的組合、特公昭 51-48516 號公報所記載之苯并噻唑系化合物/三鹵甲基-s-三哄系化合物、J.C.S. Perkin II(1979)1653-1660、J.C.S. Perkin II(1979)156-162、光聚合物科學及技術期刊(Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開 2000-66385 號公報所記載之肟酯(oxime ester)化合物等。

又，亦可併用該等光聚合引發劑。

上述光聚合引發劑之中，從與前述通式(I)所示共軛二烯系化合物組合使用時能夠少量添加而高敏感度化而言，以肟酯系化合物爲佳，以 2-(O-苯甲醯基肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(O-乙醯基肟)-1-[9-乙基-6-(2-乙基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]乙酮爲最佳。

光聚合引發劑在感光性著色組成物中之含量，係相對

於該組成物的總固體成分以 0.1～10.0 質量%爲佳，以 0.5～5.0 質量%爲更佳。光聚合引發的含量在前述範圍內時，能夠使聚合反應良好地進行而形成強度良好的膜。

在本發明的感光性著色組成物，除了上述成分以外，以進而添加熱聚合抑制劑爲佳。作爲熱聚合抑制劑，例如氫醌、對甲氧基苯酚、二第三丁基對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2-氫硫基苯并咪唑等係有效用。

[6]聚合性單體

本發明的感光性著色組成物係含有至少 1 種聚合性單體。

聚合性單體係以具有至少 1 個能夠加成聚合之乙烯性雙鍵且在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物爲佳。藉由聚合性單體係與前述光聚合引發劑共同含有，能夠負型地構成本發明的感光性著色組成物。

聚合性單體可舉出例如聚乙二醇一(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇一(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能丙烯酸酯或單官能(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三(丙烯醯氧基丙基)異三聚氰酸

酯、在甘油或三羥甲基乙烷等的多官能醇加添環氧乙烷或環氧丙烷後(甲基)丙烯酸酯化而成者；特公昭 48-41708 號公報、特公昭 50-6034 號公報及特開昭 51-37193 號公報所記載之丙烯酸胺基甲酸酯類；特開昭 48-64183 號公報、特公昭 49-43191 號公報及特公昭 52-30490 號公報所記載之聚酯型丙烯酸酯類；環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應生成物之環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及該等的混合物。

而且，亦可舉出在日本接著協會刊物第 20 卷、第 7 期、第 300～308 頁介紹作爲光硬化性單體及低聚物之物。其中，聚合性單體以多官能(甲基)丙烯酸化合物爲佳。

聚合性單體在感光性著色組成物中之含量，係相對於組成物的總固體成分以 10～80 質量%爲佳，以 10～40 質量%爲更佳。該含量在上述範圍內時，能夠保持充分的硬化度及未曝光部的溶出性，能夠充分地維持曝光部的硬化度，且能夠防止未曝光部的溶出性顯著降低。

[7]鹼可溶性樹脂

在本發明的感光性著色組成物，能夠使用鹼可溶性樹脂而構成。鹼可溶性樹脂若是鹼可溶性時沒有特別限制，能夠從耐熱性、顯像性、取得容易性之觀點來選擇。

鹼可溶性樹脂係以線狀有機高分子聚合物且可溶於有機溶劑而且使用弱鹼性水溶液能夠顯像者爲佳。此種線狀有機高分子聚合物以在側鏈具有羧酸之聚合物爲佳。可舉出例如特開昭 59-44615 號、特公昭 54-34327 號、特公昭

58-12577 號、特公昭 54-25957 號、特開昭 59-53836 號、特開昭 59-71048 號的各公報所記載之甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、伊康酸共聚物、巴豆酸共聚物、順丁烯二酸共聚物、部分酯化(partially esterified)順丁烯二酸共聚物等，同樣地在側鏈具有羧酸之酸性纖維素衍生物係有用的。

上述以外，作爲鹼可溶性樹脂，在具有羥基之聚合物加添酸酐而成者等，或是聚羥苯乙烯系樹脂、聚矽氧烷系樹脂、聚((甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯)、聚乙烯基吡咯啶酮或聚環氧乙烷、聚乙烯醇等亦是有用的。

又，前述線狀有機高分子聚合物亦可以是共聚合具有親水性的單體而成者。可舉出例如(甲基)丙烯酸烷氧基烷酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯、甘油(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、2 級或 3 級的烷基丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸二烷胺基烷酯、味啉(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺、乙烯基咪唑、乙烯基三唑、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、分枝或直鏈的(甲基)丙烯酸丙酯、分枝或直鏈的(甲基)丙烯酸丁酯、或(甲基)丙烯酸苯氧基羥基丙酯等。

此外，作爲具有親水性的單體，含有四氫糠基、磷酸基、磷酸酯基、4 級銨鹽基、伸乙氧基鏈、伸丙氧基鏈、來自磺酸及其鹽之基、味啉乙基等之單體亦是有用的。

又，爲了提升交聯效率，鹼可溶性樹脂亦可在側鏈具有聚合性基，例如在側鏈含有烯丙基、(甲基)丙烯基、烯

丙氧基烷基等之聚合物等亦是有用的。

具有聚合性基之聚合物可舉出例如市售的 KS RESIST-106(大阪有機化學工業(股)製)、CYLCOMER P 系列(DAICEL 化學工業(股)製)等。又，爲了提高硬化皮膜的強度，醇可溶性耐綸或 2,2-雙-(4-羥苯基)-丙烷與表氯醇之聚醚等亦是有用的。

該等各種鹼可溶性樹脂之中，從耐熱性的觀點，以聚羥基苯乙烯系樹脂、聚矽氧烷系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚合樹脂爲佳，從顯像性控制的觀點，以丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚合樹脂爲佳。

前述丙烯酸系樹脂係例如以由選自由(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥基乙酯及(甲基)丙烯醯胺等的單體所聚合得到之共聚物、或市售品之 KS RESIST-106(大阪有機化學工業(股)製)、CYLCOMER P 系列(DAICEL 化學工業(股)製)等爲佳。

從顯像性、液體黏度等的觀點，鹼可溶性樹脂之依照重量平均分子量(GPC 法所測定之換算成聚苯乙烯值)爲 1000～2×10^5 的聚合物爲佳，以 2000～1×10^5 的聚合物爲更佳，以 5000～5×10^4 的聚合物爲特佳。

從顯像性等之觀點，鹼可溶性樹脂在感光性樹脂組成物中之含量，係相對於組成物之總固體成分以 10～90 質量%爲佳，以 20～80 質量%爲更佳，以 30～70 質量%爲特佳。

[8]有機溶劑

本發明的感光性著色組成物通常可使用有機溶劑而構成。

有機溶劑若是能夠滿足各成分的溶解性或感光性著色組成物的塗布性時，基本上沒有特別限制，特別是考慮紫外線吸收劑、黏合劑的溶解性、塗布性、安全性而選擇爲佳。又，在調製本發明的感光性著色組成物時，以含有至少2種類的有機溶劑爲佳。

作爲有機溶劑，酯類有例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、烷酯類、乳酸甲酯、乳酸乙酯、羥基乙酸甲酯、羥基乙酸乙酯、羥基乙酸丁酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等；3-羥基丙酸甲酯、3-羥基丙酸乙酯等的3-羥基丙酸烷酯類；例如3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯及3-乙氧基丙酸乙酯等；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基丙酸丙酯等的2-羥丙酸烷酯類；例如2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等；丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-酮基丙酸甲酯、

2-酮基丙酸乙酯等；

醚類有例如二甘醇二甲基醚、四氫呋喃、乙二醇一甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯(ethyl cellosolve acetate)、二甘醇一甲基醚、二甘醇一乙基醚、二甘醇一丁基醚、丙二醇一甲基醚丙二醇一甲基醚乙酸酯、丙二醇一乙基醚乙酸酯、丙二醇一丙基醚乙酸酯等；

酮類有例如甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等；芳香族烴類係例如以甲苯、二甲苯等爲佳。

如上述，從改良紫外線吸收劑及鹼可溶性樹脂的溶解性、塗布面狀等之觀點，該等有機溶劑亦可混合2種以上，特別是適合使用選自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二甘醇二甲基醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲基醚及丙二醇甲基醚乙酸酯之2種以上所構成的混合溶劑。

從塗布性的觀點，有機溶劑在感光性著色組成物中之含量以組成物的總固體成分成爲5～80質量%的量爲佳，以5～60質量%爲更佳，以10～50質量%爲特佳。

[9]其他的添加物

在本發明的感光性著色組成物，按照必要可調配各種添加劑、例如填料、上述以外的高分子化合物、界面活性劑、黏附促進劑、抗氧化劑、抗凝聚劑等。

該等添加劑的具體例可舉出例如玻璃、氧化鋁等的填

料；聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙二醇一烷基醚、聚丙烯酸氟烷酯等黏合樹脂以外的高分子化合物；非離子系、陽離子系、陰離子系等的界面活性劑；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-乙氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯丙基三氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷等的黏附促進劑；2,2-硫代雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,6-二第三丁基苯酚等的抗氧化劑；及聚丙烯酸鈉等的抗凝聚劑。

又，爲了促進感光性著色組成物之紫外線未照射部的鹼溶解性，謀求更提升顯像性時，本發明的感光性著色組成物可含有機羧酸、較佳是分子量1000以下之低分子量有機羧酸。

有機羧酸的具體例可舉出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸(enanthic acid)、辛酸等的脂肪族一羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸(suberic acid)、壬二酸(azelaic acid)、癸二酸(sebacic acid)、十三烷二酸(brassylic acid)、甲基丙二酸(methylmalonic acid)、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基琥珀酸、四甲基琥珀酸、檸康酸等脂肪

族二羧酸；1,2,3-丙三甲酸(tricaballylic acid)、烏頭酸(aconitic acid)、降樟腦三酸(camphoronic acid)等脂肪族三羧酸；苯甲酸、苯乙酸(toulic acid)、異丙苯酸(cuminic acid)、2,3-二甲苯甲酸(hemellitic acid)、3,5-二甲基苯甲酸等芳香族一羧酸；酞酸、異酞酸、對酞酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,3,5-苯四甲酸(mellophanic acid)、焦蜜石酸(pyromellitic acid)等芳香族聚羧酸；苯基乙酸、氫阿托酸(hydratropic acid)、氫桂皮酸、苦杏仁酸(mandelic acid)、苯基琥珀酸、阿托酸(atropic acid)、桂皮酸、桂皮酸甲酯、桂皮酸苄酯、亞桂皮基乙酸、香豆酸、繖形酸(umbellic acid)等其他的羧酸。

本發明的感光性著色組成物可適合使用作爲液晶顯示裝置(LCD)或固體攝像元件(例如，CCD、CMOS 等)所使用的彩色濾光片、電致發光用彩色濾光片等的著色像素形成用，或作爲製造印刷用印墨、噴墨用印墨及塗料等的用途。

<<彩色濾光片及其製法>>

本發明的彩色濾光片係在基板上配列形成複數個著色或未著色的圖案而構成者，且係使用前述本發明的感光性著色組成物所製成者。本發明的彩色濾光片係以藉由使用本發明的感光性著色組成物之本發明的彩色濾光片之製法來製造爲最佳，具體上，係藉由將感光性著色組成物例如直接或使其他層介於中間而塗布在基板上(較佳是隨後使其乾燥)來形成塗布層(以下會有將其稱爲「塗膜形成步驟」之情形)，並透過光罩(例如至少使用紫外線)將塗布所形成

的塗布層曝光成爲圖案樣式(以下會有將其稱爲「曝光步驟」之情形)，且使用顯像液(例如鹼性顯像液)將已曝光的前述塗布層顯像(以下會有將其稱爲「顯像步驟」之情形)，能夠形成圖案來製作。又，在本發明，可按照必要更設置對顯像處理後的塗布層、亦即圖案施行加熱處理之步驟(以下會有將其稱爲「後烘烤步驟」之情形)。

又，在本發明的彩色濾光片之製法，可按照必要更設置硬化步驟，藉由進一步將曝光、顯像後的圖案加熱或/及曝光來使其硬化。

前述塗膜形成步驟，係將感光性著色組成物藉由旋轉塗布、流延塗布、輥塗布、狹縫塗布等的塗布方法塗布在基板上(較佳是隨後使其乾燥)來形成感放射線性的著色組成物層(塗布層)。

前述基板可舉出例如液晶顯示元件等所使用的鈉鈣玻璃、派勒斯(PYREX、註冊商標)玻璃、石英玻璃及在該等黏附透明導電膜而成之物，或用於攝像元件等之光電轉換元件基板、例如矽基板等、或互補性金屬氧化膜半導體(CMOS)等。在該等基板上，通常係形成有黑色矩陣(black matrix)用以將各像素隔離。

又，在該基板上，亦可按照必要而設置底塗層，用以改良與設置在基板上的層之黏附性、防止物質的擴散、或是使基板表面平坦化。

前述曝光步驟係透過光罩並藉由特定的圖案，對在前述塗膜形成步驟所形成的塗布層照射活性光線或放射線而

曝光成爲圖案樣式。活性光線或放射線可舉出紅外線、可見光線、紫外線、遠紫外線、X 射線、電子射線等，以至少是紫外線爲佳，以使用 g 射線、h 射線、i 射線等的紫外線爲特佳。固體攝像元件用的彩色濾光片時，曝光係以步進式曝光機爲主且以使用 i 線曝光爲佳。

製造液晶顯示裝置用的彩色濾光片所使用的接近型曝光機及鏡面投影曝光機時，從生產量的觀點，曝光照度以 10mW/cm^2 爲佳，以 20 mW/cm^2 爲更佳，以 30 mW/cm^2 爲特佳。同樣地從生產量的觀點，製造固體攝像元件用的彩色濾光片所使用的步進式曝光機時，以 300 mW/cm^2 爲佳，以 500 mW/cm^2 爲更佳，以 1000 mW/cm^2 爲特佳。又，同樣地從生產量的觀點，曝光量通常以 1000mJ/cm^2 以下爲佳，以 500 mJ/cm^2 以下爲更佳，以 300 mJ/cm^2 以下爲特佳。

前述曝光步驟係使用顯像液將經曝光的塗布層進行顯像處理，來使圖案顯在化。

顯像液若是能夠將感光性組成物的未曝光部溶解且難以溶解曝光部(放射線照射部)者時，可使用任何物。具體上，能夠使用各種有機溶劑及其組合、鹼性水溶液。

前述有機溶劑可舉出調製感光性著色組成物時能夠使用之前述的溶劑。

前述鹼性水溶液可舉出例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯等。

顯像液係以使用將鹼濃度調整爲較佳是 pH11～13、更佳是 pH11.5～12.5 而成的鹼性水溶液爲佳。鹼濃度爲 pH13 以下時，能夠避免圖案粗糙或剝離、殘膜率降低，pH11 以上時，顯像速度變佳而能夠防止產生殘渣。

顯像步驟係使用鹼性水溶液等的顯像液來進行顯像處理，顯像方法有例如浸漬法、噴霧法、攪煉(puddle)法等。顯像溫度以在 15～40℃進行爲佳。又，顯像後通常係使用流水進行洗淨。

而且，爲了使顯像後的塗布層充分地硬化，在本發明的彩色濾光片之製法，以設置後烘烤步驟，來施行加熱處理爲佳。在後烘烤步驟之加熱溫度以 100～300℃爲佳，以 150～250℃爲更佳。又，加熱時間以 10 分鐘～1 小時左右爲佳，以 5 分鐘～30 分鐘爲更佳。

本發明的彩色濾光片係在基材上，能夠具有複數圖案，例如著色像素或黑色矩陣等例如規則地配列而成之圖案，構成彩色濾光片之著色像素通常係構成四邊形，此時其一邊(最大邊)通常係在 1.5～200 微米的範圍形成。其中，從基板的有效利用、使用固體攝像元件之元件的小型化、固體攝像元件的高速動作之觀點，以 5 微米以下爲佳，以 4 微米以下爲更佳，以 3 微米以下爲特佳。

又，在彩色濾光片之著色像素的厚度沒有特別限制，從晶圓等基板的有效利用、使用固體攝像元件之元件的遮光(shading)之觀點，有薄化的傾向，具體上係以 2 微米以下爲佳，以 1.5 微米以下爲更佳，以 1.0 微米以下爲特佳。

構成彩色濾光片的著色像素之顏料的含有率係沒有特別限制，從色分離的觀點，相對於組成物的總固體成分，以25質量%以上爲佳，以30質量%以上爲更佳，以40質量%以上爲特佳。

本發明的彩色濾光片能夠使用作爲液晶顯示裝置(LCD)用的彩色濾光片，以使用於CCD、CMOS等的圖像傳感器，特別是超過100萬像素之高解像度的CCD元件或CMOS元件等爲佳。本發明的彩色濾光片以使用作爲例如配置在構成CCD的各著色像素之受光部與用以聚光的微透鏡之間之彩色濾光片爲最佳。

實施例

以下，藉由實施例來更具體地說明本發明，但是只要未超越其主旨，未限定於以下的實施例。又，若未特別預先告知，「份」係質量基準。

-顏料分散組成物的調製-

(品紅顏料分散組成物R-1的調製)

混合下述組成的成分，並使用均化器以轉數3,000rpm混合攪拌3小時，來調製含有顏料之混合溶液。

<組成>

・顏料紅 122(顏料)・・・10份

・Disperbyk-163(分散劑)・・・2.3份

(BYK-Chemie公司製、嵌段共聚物系分散劑)

・甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=70/30[莫耳比])共聚物的丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液(45%、重量平均分子量

30000、藤倉化成(股)製、製品名：ACRYBASE FF-187)

・・・4.4份

・丙二醇一甲基醚乙酸酯(DAICEL化學工業(股)製、製品名：MMPGAC)・・・83.3份

接著，將上述所得到的混合溶液，進而藉由使用0.3毫米Φ鋯顆粒之顆粒分散機DESPERMAT(GETZMANN公司製)進行分散處理6小時。隨後，進而用附帶減壓機構的高壓分散機NANO-3000-10(日本Bee-e-e(股)製)，在2,000公斤/立方公分的壓力下且流量爲500克/分鐘進行分散處理。重複該分散處理10次，來得到品紅顏料分散組成物R-1。

(紅色顏料分散組成物R-2的調製)

混合下述組成的成分，並使用均化器以轉數3,000rpm混合攪拌3小時，來調製含有顏料之混合溶液。

<組成>

・顏料紅 254(顏料)・・・10份

・AJISPER-PB821(Ajinomoto-Finechemical公司製；分散劑)・・・2.3份

・甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=70/30[莫耳比])共聚物的丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液(45%、重量平均分子量30000、藤倉化成(股)製、製品名：ACRYBASE FF-187)

・・・4.4份

・丙二醇一甲基醚乙酸酯(DAICEL化學工業(股)製、製品名：MMPGAC)・・・83.3份

接著，將上述所得到的混合溶液，進而藉由使用 0.3 毫米Φ鋯顆粒之顆粒分散機 DESPERMAT(GETZMANN公司製)進行分散處理 6 小時。隨後，進而用附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10(日本 Bee-e-e(股)製，在 2,000 公斤/立方公分的壓力下且流量爲 500 克/分鐘進行分散處理。重複該分散處理 10 次，來得到紅色顏料分散組成物 R-2。

(實施例 1)：固體攝像元件用彩色濾光片的製造

-平坦化膜用光阻液的調製-

使用均化攪拌器混合、攪拌下述各成分，來調製平坦化膜用光阻液。

<平坦化膜用光阻液的組成>

・甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=70/30[莫耳比])共聚物的丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液(45%、重量平均分子量 30000、藤倉化成(股)製、製品名：ACRYBASE FF-187)

・・・22 份

・二新戊四醇五丙烯酸酯・・・6.5 份

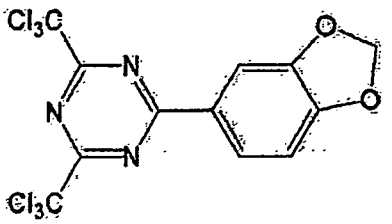
(日本化藥公司製、製品名：KAYARAD DPHA)

・丙二醇一甲基醚乙酸酯(DAICEL 化學工業(股)製、製品名：MMPGAC)・・・13.8 份

・3-乙氧基丙酸乙酯(長瀨產業(股)製、製品名：ETHYL-3-ETHOXYPROPIONATE)・・・12.3 份

・鹵甲基三哄化合物(下述化合物)(PANCHIM 公司製、製品名 TRIAZINE PP)・・・0.3 份

化合物 I



-平坦化膜的製造-

在 6 英吋的矽晶圓上使用旋轉塗布器塗布所得到的平坦化膜用光阻液。接著，以塗布膜面的表面溫度爲 120℃使用熱板加熱處理 120 秒，來得到在矽晶圓上之約 2 微米膜厚度的均勻塗布膜。接著，在 220℃的條件下使用烘箱將該塗布膜硬化處理 1 小時，來形成平坦化膜。

-感光性著色組成物的調製-

接著，使用藉由砂磨分散機將前述的品紅顏料分散組成物 R-1 混煉、分散而得到的顏料分散液，並混合下述組合的成分而得到感光性著色組成物。

<感光性著色組成物的組成>

・樹脂 A・・・20.57 份

(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(=70/30[莫耳比])共聚物的丙二醇一甲基醚乙酸酯溶液(30%、重量平均分子量 30000、藤倉化成(股)製、製品名：ACRYBASE FF-187))

・單體 A・・・1.46 份

(二新戊四醇五丙烯酸酯；日本化藥公司製、製品名：KAYARAD DPHA)

・前述品紅顏料分散組成物 R-1・・・55.80 份

・溶劑 A(有機溶劑)・・・16.75 份

(丙二醇一甲基醚乙酸酯；DAICEL 化學工業(股)製、製品名：MMPGAC)

・引發劑 A(下述化合物 II；CIBA SPECIALTY CHEMICALS(股)製、製品名：IRGACURE OXE01)

・・・0.314 份

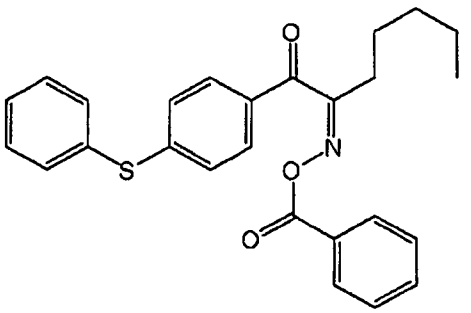
・下述化合物 III(紫外線吸收劑)・・・0.576 份

・界面活性劑 A・・・0.36 份

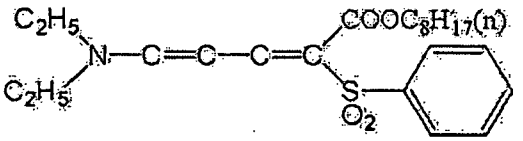
(氟系界面活性劑；大日本 INK 化學工業(股)公司製、製品名：MEGAFAC F-144)

・聚合抑制劑 A(對甲氧基苯酚；關東化學(股)製、製品名：P-METHOXYPHENOL)・・・0.001 份

化合物 II



化合物 III



-塗布膜的製造-

將上述所得到的感光性著色組成物使用旋轉塗布器塗布在前述矽晶圓的平坦化膜上後，以塗布膜面的表面溫度爲 100℃使用熱板加熱處理 120 秒使其乾燥，來形成乾燥

後的膜厚度爲約 1.0 微米的塗布膜。

-彩色濾光片的像素圖案之製造-

接著，對乾燥後的塗布膜，透過 2.0 微米的正方形像素各自配列在基板上的 4 毫米×3 毫米的區域而成之光罩，並使用 i 射線步進機(CANON(股)製的 FPA-3000i5+)，在曝光量爲 100 mJ/cm^2 使用照度爲 1200 mW/cm^2 (高照度)及 600 mW/cm^2 (低照度)的各 2 水準進行曝光。

圖案曝光後的塗布膜係使用有機鹼性顯像液 CD-2000(富士 FILM ELECTRONICS MATERIALS(股)製)的 60%水溶液，在室溫進行攪煉式濕像 60 秒後，進而使用旋轉噴淋以純水進行沖洗 20 秒。隨後，進而使用純水進行水洗。隨後，以高壓空氣吹走水滴，並使基板自然乾燥且於 220℃ 在熱板進行後烘烤處理 300 秒，在矽晶圓上形成著色圖案(著色樹脂被膜)。

以上進行，來製造固體攝像元件用彩色濾光片。

-評價 1-

對上述所得到的固體攝像元件用彩色濾光片，進行下述的評價、測定。評價、測定的結果係如表 2 所示。

(1-1)像素圖案的形狀

將所得到彩色濾光片之 2.0 微米四方的像素圖案的形狀，使用測長度 SEM(S-7800H、日立製作所(股)製)，從矽晶圓上的彩色濾光片更上方以 3 萬倍觀察，依照下述評價基準來評價角的形狀。又，角的形狀變圓者在製造元件時，因爲與鄰接的其他顏色的圖案形狀不同，在畫像認識時會

被計測作爲混色、雜訊，致使元件的性能變差。

<評價基準>

A：角的圓度較小，能夠得到良好的矩形。

B：角雖然變圓，但是在實用上容許的程度。

C：角的圓度成爲扇狀，無法得到矩形。

(1-2)周邊殘渣

將後烘烤後的彩色濾光片之像素圖案，使用測長度SEM(S-7800H、日立製作所(股)製)，從矽晶圓上的彩色濾光片更上方以3萬倍觀察，依照下述評價基準目測來評價有無產生殘渣。

<評價基準>

A：無顯像殘渣。

B：觀察到稍微有顯像殘渣，但是在實用上容許的程度。

C：顯著地產生殘渣。

(1-3)殘膜率

使用觸針式表面形狀測定器(Dektak8、日本VEECO公司製)測定後烘烤(post-bake)後的彩色濾光片的像素圖案之膜厚度D^1、及曝光後且顯像前之膜厚度D^2，將所得到的膜厚度D1除以膜厚度D^2來求取殘膜率(%；$=D^1/D^2\times100$)，並將其作指標依照下述的評價基準進行評價。又，從曝光敏感度而言，殘膜率以較高者爲佳。

<評價基準>

A：曝光敏感度良好且殘膜率爲70%以上。

B：曝光敏感度不充分且殘膜率爲小於70%。

(1-4)線寬

使用測長度SEM(S-7800H、日立製作所(股)製)，從矽晶圓上的彩色濾光片更上方以3萬倍觀察在600 mW/cm^2(低照度)及1200 mW/cm^2(高照度)曝光後，進行顯像、後烘烤後的彩色濾光片的像素圖案之形狀。從與光罩的2.0微米的正方形像素對照而成的適合尺寸之觀點，線寬係依照以下的評價基準進行評價。

<評價基準>

A：線寬爲1.80微米以上、小於2.20微米。

B：線寬爲小於1.80微米或2.20微米以上。

(1-5)曝光照度依存性

～A.線寬｜a-b｜～

對如上述使用2水準(高照度：1200 mW/cm^2、低照度：600 mW/cm^{2}進行曝光各自所得到的像素圖案，比較在前述「(1-4)線寬」的評價所得到之使用低照度的線寬a(微米)與使用高照度的線寬b(微米)雙方，並求取線寬差(=｜a-b｜)作爲指標且依照下述的評價基準進行評價。固體攝像元件用彩色濾光片時，因爲所得到圖案的線寬之一定性係重要的，所以將0.05微米作爲臨界值來評價。又，「｜　｜」的標記係表示絕對值。

<評價基準>

A：線寬差爲小於0.05微米。

B：線寬差爲0.05微米以上。

～B.殘膜率｜c-d｜～

對如上述使用2水準(高照度：1200 mW/cm^2、低照度：600 mW/cm^{2}進行曝光各自所得到的像素圖案，比較在前述「(1-3)殘膜率」的評價所得到之使用低照度的殘膜率c(%)與使用高照度的殘膜率 d(%)雙方，並求取殘膜率的差(=|c-d|)作爲指標且依照下述的評價基準進行評價。固體攝像元件用彩色濾光片時，因爲所得到圖案的膜厚度之一定性係重要的，所以將1.0%作爲臨界值來評價。又，「| |」的標記係表示絕對值。

<評價基準>

A：殘膜率的差爲小於1.0%。

B：殘膜率的差爲1.0%以上。

(實施例2～12)：固體攝像元件用彩色濾光片的製造

在實施例1，除了將感光性著色組成物的組成如下述表1變更以外，與實施例1同樣地進行，來調製感光性著色組成物，並製造彩色濾光片。又，與實施例1同樣地進行評價。評價、測定的結果係如表2所示。

(比較例1～6)：固體攝像元件用彩色濾光片的製造

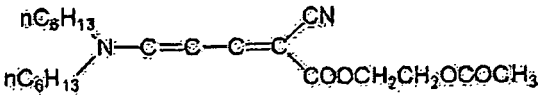
在實施例1，除了將感光性著色組成物的組成如下述表1變更以外，與實施例1同樣地進行，來調製感光性著色組成物，並製造彩色濾光片。又，與實施例1同樣地進行評價。評價、測定的結果係如表2所示。

[表 1]

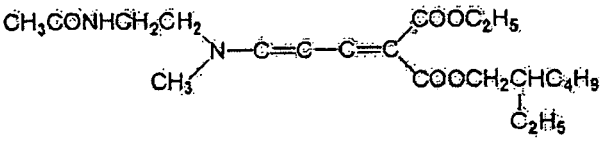
	樹脂	單體	分散組成物	有機溶劑	光聚合引發劑	紫外線吸收劑或抗氧化劑	界面活性劑	聚合抑制劑
實施例 1	樹脂 A (20.57 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 III (0.576 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 2	樹脂 A (18.82 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 IV (1.100 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 3	樹脂 A (16.49 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 V (1.800 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 4	樹脂 A (17.39 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 VI (1.530 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 5	樹脂 A (21.30 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 VII (0.357 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 6	樹脂 A (20.66 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 VIII (0.550 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 7	樹脂 A (16.32 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 IX (1.850 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 8	樹脂 A (22.42 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 III (0.02 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 9	樹脂 A (22.29 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 V (0.06 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 10	樹脂 A (22.42 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 VII (0.02 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 11	樹脂 A (21.89 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 VIII (0.18 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
實施例 12	樹脂 A (22.29 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 IX (0.06 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 1	樹脂 A (17.22 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 X (1.58 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 2	樹脂 A (10.59 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 XI (3.57 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 3	樹脂 A (22.46 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-1 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 XII (0.01 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 4	樹脂 A (22.29 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 X (0.06 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 5	樹脂 A (22.09 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 XI (0.12 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)
比較例 6	樹脂 A (22.47 份)	單體-A (1.46 份)	分散組成物 R-2 (55.80 份)	溶劑 A (16.75 份)	引發劑 A (0.314 份)	化合物 XII (0.005 份)	界面活性劑 A (0.36 份)	聚合抑制劑 A (0.001 份)

以下，顯示在前述表 1 的紫外線吸收劑等的欄所記載化合物之結構。

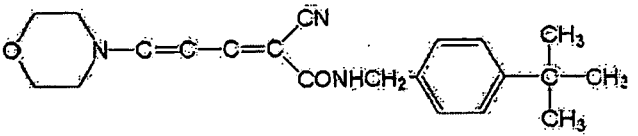
化合物 IV



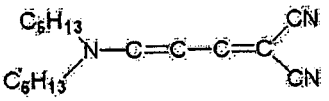
化合物 V



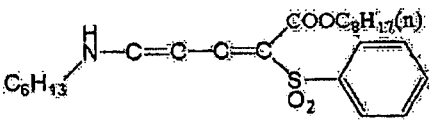
化合物 VI



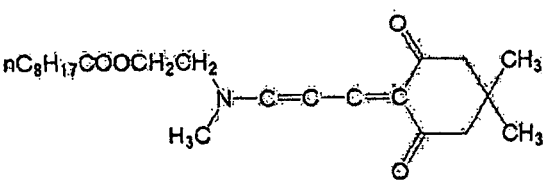
化合物 VII



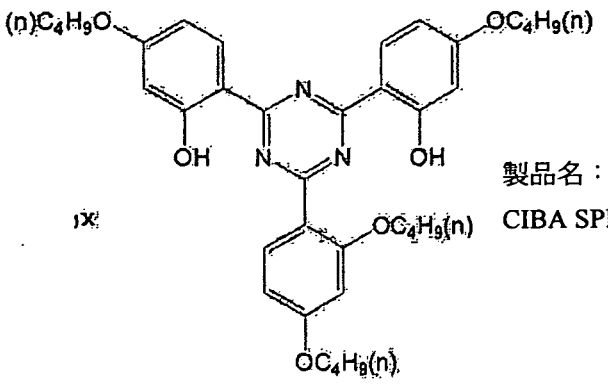
化合物 VIII



化合物 IX

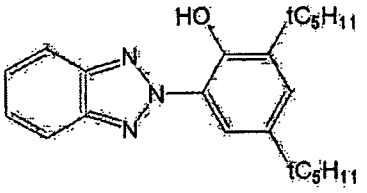


化合物 X



製品名：TINUVIN460
CIBA SPECIALTY

化合物 XI



製品名：Sumisorb350
住友化學(股)製

化合物 XII(抗氧化劑)新戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙烯酸酯

(CIBA-GEIGY 公司製「IRGACURE1010」)

[表 2]

	低照度曝光(600mW/cm^2)				高照度曝光(1200mW/cm^2)				照度依存性	
	a 線寬 [微米]	c 殘膜率 [%]	圖案形狀	殘渣	b 線寬 [微米]	d 殘膜率 [%]	圖案形狀	殘渣	線寬 | a-b | [微米]	殘膜率 | c-d | [%]
實施例 1	2.01A	74.5A	A	A	2.02A	74.9A	A	A	0.01A	0.4A
實施例 2	2.00A	74.4A	A	A	2.01A	74.6A	A	A	0.01A	0.2A
實施例 3	2.02A	74.9A	A	A	2.04A	75.0A	A	A	0.02A	0.1A
實施例 4	1.99A	74.0A	A	A	2.02A	74.5A	A	A	0.03A	0.5A
實施例 5	2.01A	74.5A	A	A	2.04A	75.1A	A	A	0.03A	0.6A
實施例 6	2.00A	74.5A	A	A	2.02A	74.9A	A	A	0.02A	0.4A
實施例 7	2.02A	74.9A	A	A	2.04A	75.0A	A	A	0.02A	0.1A
實施例 8	1.97A	73.9A	A	A	2.01A	74.3A	A	A	0.04A	0.4A
實施例 9	2.02A	74.7A	A	A	2.04A	75.0A	A	A	0.02A	0.3A
實施例 10	1.96A	73.3A	A	A	1.99A	73.8A	A	A	0.03A	0.5A
實施例 11	1.98A	73.9A	A	A	2.01A	74.3A	A	A	0.03A	0.4A
實施例 12	2.02A	74.7A	A	A	2.03A	75.0A	A	A	0.01A	0.3A
比較例 1	1.75B	65.2B	C	A	1.98A	72.2A	A	A	0.23B	7.0B
比較例 2	1.76B	68.0B	C	A	2.01A	74.3A	A	A	0.16B	6.3B
比較例 3	2.00A	74.3A	A	C	2.04A	75.0A	A	C	0.04A	0.7A
比較例 4	1.78B	67.8B	C	A	2.04A	75.1A	A	A	0.19B	7.3B
比較例 5	1.78B	65.3B	C	A	2.04A	73.2A	A	A	0.26B	7.9B
比較例 6	1.95A	73.5A	A	C	2.01A	74.7A	A	C	0.06B	0.3A

※表中的「｜ ｜」之標記係表示絕對值。

如前述表 2 所示，使用通式(1)所示的紫外線吸收劑之實施例係圖案形狀良好且能夠抑制殘渣，而且曝光照度依存性亦小。

相對地，使用其他種類的紫外線吸收劑亦即三吡系、苯并三唑系的紫外線吸收劑(化合物 X、化合物 XI)之比較例時，特別是使用低照度曝光之線寬、殘膜率的變動大，且無抑制曝光照度依存性。又，使用抗氧化劑亦即化合物 XII 之比較例時，雖然曝光照度依存性係某種程度較小，但是無法抑制產生顯像殘渣。

(實施例 13～24、比較例 7～12)：液晶顯示元件用彩色濾光片的製造

準備在實施例 1～12 及比較例 1～6 所使用的感光性著色組成物，將該等各自藉由旋轉塗布以膜厚度 1.5 微米的方式塗布在各自之附帶 Cr 膜的玻璃基板(1737、Corning 公司製、100 毫米×100 毫米)的 CrBM 膜上，來形成塗布膜。

接著，將形成有塗布膜之各附帶 Cr 膜的玻璃基板，在 90℃的烘箱乾燥 60 秒(預烘烤)後，對塗布膜的全面，透過在 4 毫米×3 毫米的區域配列有 100 微米的條紋之光罩圖案，並使用高壓水銀燈以曝光量 100 mJ/cm^2 且照度 20 mW/cm^2 (低照度)及 40 mW/cm^2 (高照度)的各 2 水準進行曝光。接著，對曝光後的塗布膜之上賦予有機鹼性顯像液 CD-2000(富士 FILM ELECTRONICS MATERIALS(股)製)的 60%水溶並在室溫靜止狀態下進行顯像 40 秒。靜止後，以噴淋狀噴撒純水來洗掉顯像液。而且，將如上述施行曝光

及顯像過的塗布膜在 220℃的烘箱加熱處理(後烘烤)1 小時，在各附帶 Cr 膜的玻璃基板各自形成著色圖案(著色樹脂被膜)。

如以上進行，來製造 18 種類的液晶顯示元件用彩色濾光片。

-評價 2-

如上述所得到 18 種類的液晶顯示元件用彩色濾光片，進行下述的評價，結果如下述表 3 所示。

(2-1)像素圖案的形狀

將所得到各彩色濾光片的 100 微米條紋狀的像素圖案，在與彩色濾光片面正交的面切斷，並使用 SEM (S-4800、日立 High-Technologies 製)以 3 萬倍觀察該切面的形狀，依照下述的評價基準來評價切面形狀。又，切面形狀爲逆錐時，因爲在液晶顯示元件用彩色濾光片之後來附加的 ITO 電極容易產生斷線，液晶胞的電壓保持率降低且會會造成液晶顯示裝置的顯示不良，乃是不佳。

<評價基準>

A：切面的形狀爲順錐時。

B：切面的形狀爲矩形時。

C：切面的形狀爲逆錐時。

(2-2)殘膜率

將如上述使用 2 水準(高照度：40 mW/cm^2、低照度：20 mW/cm^2 進行曝光各自所得到的像素圖案，使用觸針式表面形狀測定器(Dektak8、日本 VEECO 公司製)測定後烘

烤的彩色濾光片的像素圖案之膜厚度 D^1、及曝光後且顯像前之膜厚度 D^2，將所得到的膜厚度 D^1 除以膜厚度 D^2(%；$=D^1/D^2\times100$)來求取殘膜率，並將其作指標依照下述的評價基準進行評價。又，從曝光敏感度而言，殘膜率以較高者爲佳。

<評價基準>

A：曝光敏感度良好且殘膜率爲 70%以上。

B：曝光敏感度不充分且殘膜率爲小於 70%。

(2-3)曝光照度依存性(殘膜率)

對如上述使用 2 水準(高照度：40 mW/cm^2、低照度：20 mW/cm^2 進行曝光各自所得到的像素圖案，比較在前述「(2-2)殘膜率」的評價所得到之使用低照度的殘膜率 e(%)與使用高照度的殘膜率 f(%)雙方，並求取線寬差(=|e-f|)作爲指標且依照下述的評價基準進行評價。固體攝像元件用彩色濾光片時，因爲所得到圖案的線寬之一定性係重要的，所以將 1.0%作爲臨界值來評價。

<評價基準>

A：殘膜率的差爲小於 1.0%。

B：殘膜率的差爲 1.0%以上。

(2-4)周邊殘渣

將後烘烤後的彩色濾光片之像素圖案，使用測長度 SEM(S-7800H、日立製作所(股)製)，從 CrBM 膜附帶玻璃基板上的彩色濾光片更上方以 3 萬倍觀察，依照下述評價基準目測來評價有無產生殘渣。

<評價基準>

A：無顯像殘渣。

B：觀察到稍微有顯像殘渣，但是在實用上容許的程度。

C：顯著地產生殘渣。

[表 3]

	感光性著色組成物	低照度曝光(20mW/cm²)			高照度曝光(40mW/cm²)			照度依存性
		e 殘膜率 [%]	圖案形狀	殘渣	f 殘膜率 [%]	圖案形狀	殘渣	殘膜率 | e-f | [%]
實施例 13	實施例 1 的感光性著色組成物	76.5A	A	A	76.9A	A	A	0.4A
實施例 14	實施例 2 的感光性著色組成物	76.4A	A	A	76.6A	A	A	0.2A
實施例 15	實施例 3 的感光性著色組成物	76.9A	A	A	77.0A	A	A	0.1A
實施例 16	實施例 4 的感光性著色組成物	76.0A	A	A	76.5A	A	A	0.5A
實施例 17	實施例 5 的感光性著色組成物	76.5A	A	A	77.1A	A	A	0.6A
實施例 18	實施例 6 的感光性著色組成物	76.4A	A	A	76.9A	A	A	0.5A
實施例 19	實施例 7 的感光性著色組成物	76.9A	A	A	77.0A	A	A	0.1A
實施例 20	實施例 8 的感光性著色組成物	75.9A	A	A	76.3A	A	A	0.4A
實施例 21	實施例 9 的感光性著色組成物	76.7A	A	A	77.0A	A	A	0.3A
實施例 22	實施例 10 的感光性著色組成物	75.3A	A	A	75.8A	A	A	0.5A
實施例 23	實施例 11 的感光性著色組成物	75.8A	A	A	76.3A	A	A	0.5A
實施例 24	實施例 12 的感光性著色組成物	76.7A	A	A	77.1A	A	A	0.4A
比較例 7	比較例 1 的感光性著色組成物	67.2B	C	A	74.2A	A	A	7.0B
比較例 8	比較例 2 的感光性著色組成物	69.5B	C	A	76.3A	A	A	6.8B
比較例 9	比較例 3 的感光性著色組成物	76.3A	A	C	77.0A	A	C	0.7A
比較例 10	比較例 4 的感光性著色組成物	69.8B	C	A	77.1A	A	A	7.3B
比較例 11	比較例 5 的感光性著色組成物	67.3B	C	A	75.2A	A	A	7.9B
比較例 12	比較例 6 的感光性著色組成物	75.5A	A	C	76.7A	A	C	1.2A

※表中的「｜｜」之標記係表示絕對值。

如前述表3所示，使用通式(1)所示的紫外線吸收劑之實施例係圖案形狀良好且能夠抑制殘渣，而且曝光照度依存性亦小。

相對地，使用其他種類的紫外線吸收劑亦即三吡系、苯并三唑系的紫外線吸收劑(化合物X、化合物XI)之比較例時，特別是使用低照度曝光之線寬、殘膜率的變動大，且無抑制曝光照度依存性。又，使用抗氧化劑亦即化合物XII之比較例時，無法抑制產生顯像殘渣。

日本專利申請(出願)2008-032220及日本專利申請(出願)2008-093839的揭示係全部以參照的方式併入本說明書。

本說明書所記載之全部文獻、專利申請及技術規格，各自的文獻、特許出願及技術規格係以參照的方式併入，該等係具體且與各自所記載的情況同程度地以參照的方式併入本說明書中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

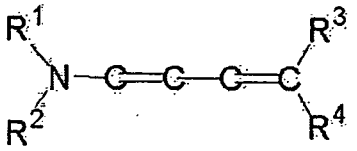
無。

公告本

第098104412號「感光性著色組成物、與彩色濾光片及其製法」專利案

七、申請專利範圍：

1.一種感光性著色組成物，其係至少含有顏料、聚合性單體、光聚合引發劑及通式(I)所示化合物之感光性著色組成物，



通式(I)

[通式(I)中，R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子、碳原子數1～20的烷基、或碳原子數6～20的芳基，R^1及R^2係互相可以相同亦可以不同，但是不可同時表示氫原子，R^1及R^2亦可與氮原子共同形成環狀胺基，R^3及R^4係各自獨立地表示電子吸引基，惟，R^3及R^4互相鍵結不會形成環式的酸性核]。

2.如申請專利範圍第1項之感光性著色組成物，其中該通式(I)所示化合物的含量係在感光性著色組成物的固體成分中爲0.01～10質量%。

3.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該光聚合引發劑的至少1種係肟酯系化合物。

4.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該R^1及該R^2係各自獨立地表示碳原子數1～8的低級烷基或取代或未取代的苯基。

5.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該R^3或R^4所表示的電子吸引基係σ_p值爲0.30以上、0.80

以下的電子吸引基。

6.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該R^3係選自氰基、$-COOR^5$、$-CONHR^5$、$-COR^5$及$-SO_2R^5$之基，且該R^4係選自氰基、$-COOR^6$、$-CONHR^6$、$-COR^6$及$-SO_2R^6$之基，

[R^5及R^6係各自獨立地表示碳原子數1～20的烷基或碳原子數6～20的芳基]。

7.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該光聚合引發劑係肟酯系化合物。

8.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該光聚合引發劑係2-(O-苯甲醯肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、及1-(O-乙醯肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]乙酮之至少一者。

9.如申請專利範圍第1或2項之感光性著色組成物，其中該顏料係紅色用的顏料，且由品紅色或紅色所構成。

10.一種彩色濾光片之製法，其係藉由塗布如申請專利範圍第1至9項中任一項之感光性著色組成物，並透過光罩將塗布形成的塗布層曝光且顯像來形成圖案。

11.一種彩色濾光片，其係依照如申請專利範圍第10項之彩色濾光片之製法所製成。