

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成22年6月24日 (2010.6.24)

【公開番号】特開2008-179611(P2008-179611A)

【公開日】平成20年8月7日 (2008.8.7)

【年通号数】公開・登録公報2008-031

【出願番号】特願2007-316038(P2007-316038)

【国際特許分類】

C 0 7 D 209/86 (2006.01)

C 0 7 D 409/06 (2006.01)

C 0 8 F 290/00 (2006.01)

G 0 2 B 5/20 (2006.01)

C 0 8 F 2/50 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 209/86

C 0 7 D 409/06

C 0 8 F 290/00

G 0 2 B 5/20 1 0 1

C 0 8 F 2/50

【手続補正書】

【提出日】平成22年5月7日 (2010.5.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

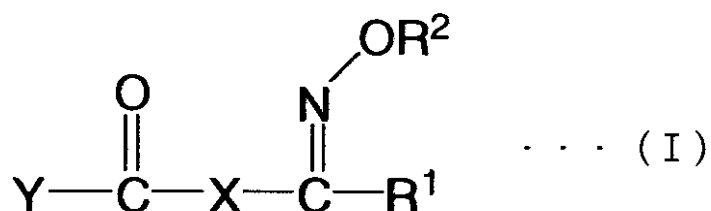
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されるオキシムエステル系化合物から成る光重合開始剤。

【化 1】



〔式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 25 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 のヘテロアリール基または炭素数 4 ~ 25 のヘテロアリールアルキル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。あるいは、R<sup>1</sup>は X または Y と結合し、環を形成してもよい。〕

R<sup>2</sup>は、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基、炭素数 3 ~ 25 のアルケノイル基、炭素数 4 ~ 8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7 ~ 20 のアリーロイル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 20 のアリールオキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のヘテロアリール基、炭素数 3 ~ 20 のヘテロアリーロイル基または炭素数 2 ~ 20 のアルキルアミノカルボニル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。〕

X は、置換基を有していてもよい、2 個以上の環が縮合してなる、2 価の芳香族炭化水素基および / または芳香族複素基を示す。

Y は、フェニル基または芳香族複素環単環由来の 1 価の基に、1 以上の環が縮合してなる縮合環基を表し、該縮合環基は置換基を有していてもよい。]

【請求項 2】

前記一般式 (I) において、Y が、フェニル基に 1 以上の環が縮合してなる縮合環基であり、該縮合環基は置換基を有していてもよい、請求項 1 に記載の光重合開始剤。

【請求項 3】

前記一般式 (I) において、Y が、フェニル基の 2, 3 - 位、3, 4 - 位および 4, 5 - 位から選ばれた少なくとも 1 箇所に、5 または 6 員環が 1 ~ 3 個縮合してなる 2 ~ 4 縮合環由来の基であり、該基は置換基を有していてもよい、請求項 2 に記載の光重合開始剤。

【請求項 4】

前記一般式 (I) において、Y におけるフェニル基に縮合する環が炭化水素環である、請求項 2 または 3 に記載の光重合開始剤。

【請求項 5】

前記一般式 (I) において、Y におけるフェニル基に縮合する環が芳香族炭化水素環および / または芳香族複素環である、請求項 2 または 3 に記載の光重合開始剤。

【請求項 6】

前記一般式 (I) において、Y が、芳香族複素環由来の 1 価の基に、1 以上の環が縮合してなる縮合環基であり、該基は置換基を有していてもよい、請求項 1 に記載の光重合開始剤。

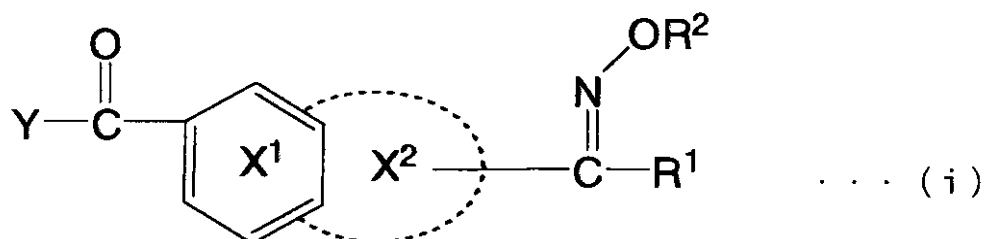
【請求項 7】

前記一般式 (I) において、Y が、置換基を有していてもよい 2 ~ 4 縮合環基である、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の光重合開始剤。

【請求項 8】

前記一般式 (I) で表される化合物が、下記構造式 (i) で表される化合物である、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の光重合開始剤。

【化 2】



[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および Y は、前記一般式 (I) におけると同義である。環 X<sup>2</sup> は、ベンゼン環 X<sup>1</sup> に縮合した環を表し、単環でも、2 以上の環からなる縮合環でもよい。また環 X<sup>2</sup> は、ベンゼン環 X<sup>1</sup> のどの位置に縮合していてもよい。ベンゼン環 X<sup>1</sup> およびこれに縮合する環 X<sup>2</sup> は、さらに置換基を有していてもよい。]

【請求項 9】

前記一般式 (i) において、環 X<sup>2</sup> が複素環である、請求項 8 に記載の光重合開始剤。

【請求項 10】

前記一般式 (i) における、ベンゼン環 X<sup>1</sup> および環 X<sup>2</sup> からなる縮合環基が、2 または 3 縮合環由来の 2 価の基である、請求項 8 または 9 に記載の光重合開始剤。

【請求項 11】

(A) 有機結合剤、(B) 光重合開始剤、および (C) 光重合性単量体を含有する光重

合性組成物において、(B)光重合開始剤が、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の光重合開始剤を含有する、光重合性組成物。

【請求項12】

前記一般式(I)で表されるオキシムエステル系化合物の含有量が、(A)有機結合剤と(C)光重合性単量体の総量100重量部に対して5重量部以上である、請求項11に記載の光重合性組成物。

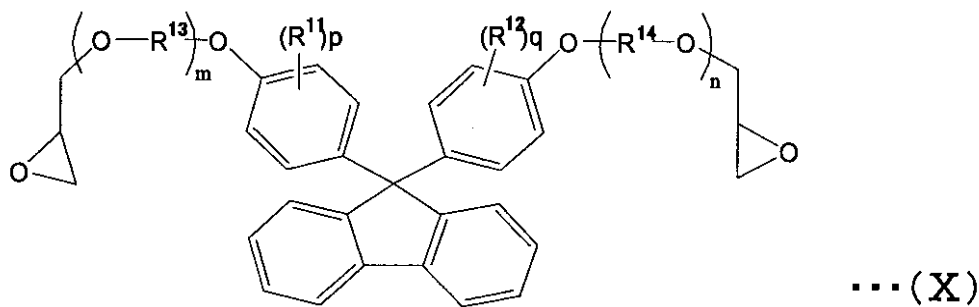
【請求項13】

(A)有機結合剤が、カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂である請求項11または12に記載の光重合性組成物。

【請求項14】

カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂であるか、或いは下記一般式(X)で表されるエポキシ樹脂(a)と、  
 $\text{HOOC}-\text{R}^1-\text{COOH}$  - 不飽和モノカルボン酸および/またはエステル部分にカルボキシル基を有する  
 $\text{HOOC}-\text{R}^2-\text{COOH}$  - 不飽和モノカルボン酸エステル(b)との反応生成物に、多塩基酸無水物(c)を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂である、請求項13に記載の光重合性組成物。

【化3】



〔式中、pおよびqは各々独立に0～4の整数を表し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は各々独立してアルキル基またはハロゲン基を表す。R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は各々独立してアルキレン基を表す。mおよびnは各々独立して0以上の整数を表す。〕

【請求項15】

更に(D)色材を含有する、請求項11ないし14のいずれか1項に記載の光重合性組成物。

【請求項16】

更に(E)溶剤を含有する、請求項11ないし15のいずれか1項に記載の光重合性組成物。

【請求項17】

請求項11ないし16のいずれか1項に記載の光重合性組成物により形成された画像を有する、カラーフィルター。

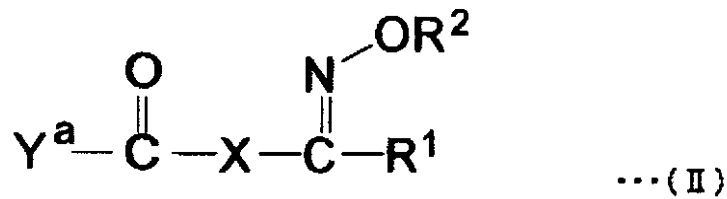
【請求項18】

請求項17に記載のカラーフィルターを用いて形成された、液晶表示装置。

【請求項19】

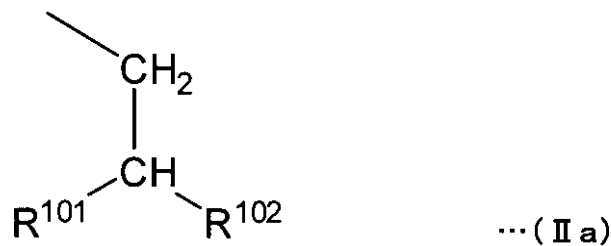
下記一般式(II)の構造を有するオキシムエステル系化合物。

## 【化 4】



〔式中、 $R^1$ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または下記式 (II a) で表される基を表す。〕

## 【化 5】



〔式中、 $R^{101}$ および $R^{102}$ は各々独立に、水素原子、フェニル基または N - アセチル - N - アセトキシアミノ基を表す。〕

$R^2$ は、炭素数 2 ~ 4 のアルカノイル基を示し、X は、窒素原子が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい 2 価のカルバゾリル基を表す。 $Y^a$ は、モルホリノ基で置換されていてもよいナフチル基を示す。〕

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】オキシムエステル系化合物、光重合開始剤、光重合性組成物、カラーフィルターおよび液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合開始剤として有用なオキシムエステル系化合物と、これを含有する光重合開始剤およびその用途に関する。

本発明の光重合開始剤を含む光重合性組成物は、カラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に使用される、光学的カラーフィルターの製造に有用である。本発明の光重合開始剤を含む光重合性組成物は、特に、高感度で解像性に優れるため、高精細で高遮光性のブラックマトリックス (Black Matrix。以下「BM」と略称することがある。) を製造することができる。またこのような光重合性組成物を使用することにより、高精細で高品質なカラーフィルターおよび液晶表示装置を実現することができる。

【0002】

なお本発明のオキシムエステル系化合物は、高感度の光重合開始剤であるため、BM用やカラーフィルターの画素形成用途などに限定されることなく、フォトスペーサーやリブ (液晶分割配向突起) 等、色材を用いない透明な光重合性組成物にも利用可能であり、その応用技術分野は広範である。

【背景技術】

【0003】

従来、顔料を用いたカラーフィルターの製造法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法などが知られている。

【 0 0 0 4 】

顔料分散法の場合、通常、分散剤などにより顔料を分散してなる顔料分散液に、バインダー樹脂、光重合開始剤、光重合性モノマー等を添加してなる光重合性組成物をガラス基板上に塗布して乾燥後、フォトリソグラフィを用いて露光し、現像を行うことによって着色パターンを形成し、その後これを加熱することによりパターンを固着して画素を形成する。これらの工程を、各色ごとに繰り返してカラーフィルターを形成する。

【 0 0 0 5 】

このような、カラーフィルターの画像形成に用いられる光重合性組成物には、十分な解像性、基板との密着性、低現像残渣などの特性が求められている。更に、近年では、色濃度が高い画素や光学濃度の高い樹脂ブラックマトリックスが要求されており、光重合性組成物中の顔料やカーボンブラックなどの色材の含有量は高くなる傾向にある。色材の含有量が増加すると、上述した解像性、基板との密着性、現像性などが悪化する問題があり、生産性の低下のみならずカラーフィルターに要求される精度、信頼性が得られなくなる。

【 0 0 0 6 】

このような問題を解決する手段の一つとして、光重合性組成物の硬化用照射光に対する感度を向上させるため、様々な光重合開始剤が提案されており、例えば光重合開始剤として特定のオキシムエステル化合物を使用する技術が提案されている（特許文献１～５参照）。しかし、更なる色濃度や遮光性の向上、および製造効率の向上への要求に応じるためには、より一層高感度の光重合開始剤が必要とされている。

【特許文献１】特開２０００－８００６８号公報

【特許文献２】特開２００６－５３５６９号公報

【特許文献３】ＷＯ０２／１００９０３号公報

【特許文献４】ＷＯ２００６／０１８４０５号公報

【特許文献５】特開２００６－３６７５０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は上述の問題点を解決し、薄膜で高遮光性のパターンをフォトリソグラフィで容易に形成することができ、しかも、十分な感度と解像性を有する光重合性組成物を実現できる、特定の光重合開始剤を提供するものである。この光重合開始剤を含む光重合性組成物を用いることにより、カラーフィルターの樹脂ＢＭを高精度にかつ低コストに製造することが可能となる。さらに、本発明の光重合性組成物により製造されたカラーフィルターを使用した液晶表示装置は、コントラスト等の表示能力に優れたものである。

【 0 0 0 8 】

また、近年、カラーフィルターに要求される「高濃度」、すなわち高い色濃度や遮光性を達成するためは、使用する着色組成物中の色材濃度を上げる必要があったが、反面、着色組成物中の色材濃度を上げると着色組成物の光透過性が下がるため、画像形成性能を維持、向上するためには、更に高感度の光重合性材料が求められている。本発明はこの課題を解決するものである。

【 0 0 0 9 】

さらに、液晶表示装置の製造に用いられる、フォトリソグラフィ用感光性組成物、さらには光重合性材料を用いた光重合性組成物一般においても同様に、高精度、低コストな製造技術の要求が高まり、さらなる高感度な光重合性画像形成材料が求められている。本発明はこの課題をも解決するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、光重合開始剤として、より光重合効率を向上させる特定構造のオキシムエステル系化合物を用いること、さらには、

有機結合剤としてカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂を組み合わせること  
で、かかる目的を達成できることを見出した。

【 0 0 1 1 】

更に、かかる特定のオキシムエステル系化合物は、それ自体新規な化合物であり、かつ  
優れた光重合開始剤として、色材の存在の有無にかかわらず有効であることを見出した。

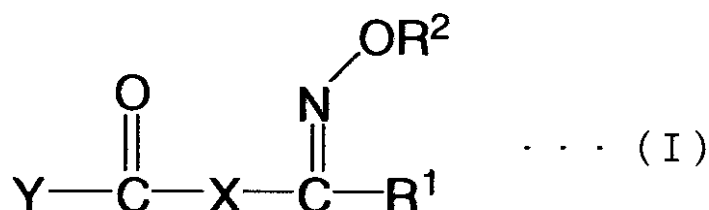
【 0 0 1 2 】

本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり以下を要旨とするものである。

【 0 0 1 3 】

[ 1 ] 下記一般式 ( I ) で表されるオキシムエステル系化合物から成る光重合開始剤。

【 化 6 】



〔式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 25 のアルケニル  
基、炭素数 3 ~ 20 のヘテロアリール基または炭素数 4 ~ 25 のヘテロアリールアルキル  
基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。あるいは、 $\text{R}^1$ は X または Y と  
結合し、環を形成してもよい。〕

$\text{R}^2$ は、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基、炭素数 3 ~ 25 のアルケノイル基、炭素数  
4 ~ 8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7 ~ 20 のアリーロイル基、炭素数 2 ~ 10 のア  
ルコキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 20 のアリーロキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20  
のヘテロアリール基、炭素数 3 ~ 20 のヘテロアリーロイル基または炭素数 2 ~ 20 のア  
ルキルアミノカルボニル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。

X は、置換基を有していてもよい、2 個以上の環が縮合してなる、2 価の芳香族炭化水  
素基および / または芳香族複素基を示す。

Y は、フェニル基または芳香族複素環単環由来の 1 価の基に、1 以上の環が縮合してな  
る縮合環基を表し、該縮合環基は置換基を有していてもよい。〕

【 0 0 1 4 】

[ 2 ] 前記一般式 ( I ) において、Y が、フェニル基に 1 以上の環が縮合してなる縮合  
環基であり、該縮合環基は置換基を有していてもよい、[ 1 ] に記載の光重合開始剤。

【 0 0 1 5 】

[ 3 ] 前記一般式 ( I ) において、Y が、フェニル基の 2 , 3 - 位、3 , 4 - 位および  
4 , 5 - 位から選ばれた少なくとも 1 箇所に、5 または 6 員環が 1 ~ 3 個縮合してなる 2  
~ 4 縮合環由来の基であり、該基は置換基を有していてもよい、[ 2 ] に記載の光重合開  
始剤。

【 0 0 1 6 】

[ 4 ] 前記一般式 ( I ) において、Y におけるフェニル基に縮合する環が炭化水素環で  
ある、[ 2 ] または [ 3 ] に記載の光重合開始剤。

【 0 0 1 7 】

[ 5 ] 前記一般式 ( I ) において、Y におけるフェニル基に縮合する環が芳香族炭化水  
素環および / または芳香族複素環である、[ 2 ] または [ 3 ] に記載の光重合開始剤。

【 0 0 1 8 】

[ 6 ] 前記一般式 ( I ) において、Y が、芳香族複素環由来の 1 価の基に、1 以上の環  
が縮合してなる縮合環基であり、該基は置換基を有していてもよい、[ 1 ] に記載の光重  
合開始剤。

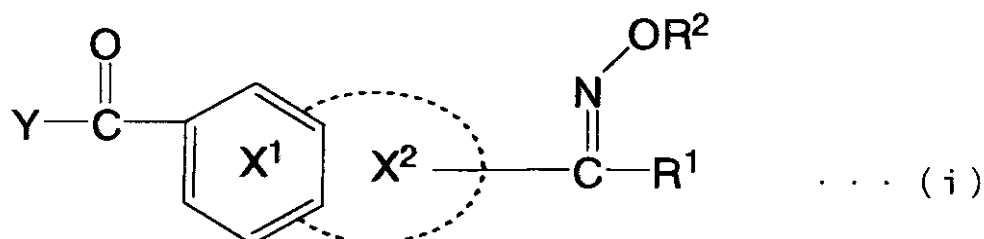
【 0 0 1 9 】

[ 7 ] 前記一般式 ( I ) において、Y が、置換基を有していてもよい 2 ~ 4 縮合環基である、[ 1 ] ないし [ 6 ] のいずれかに記載の光重合開始剤。

【 0 0 2 0 】

[ 8 ] 前記一般式 ( I ) で表される化合物が、下記構造式 ( i ) で表される化合物である、[ 1 ] ないし [ 7 ] のいずれかに記載の光重合開始剤。

【化 7】



[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および Y は、前記一般式 ( I ) におけると同義である。環 X<sup>2</sup> は、ベンゼン環 X<sup>1</sup> に縮合した環を表し、単環でも、2 以上の環からなる縮合環でもよい。また環 X<sup>2</sup> は、ベンゼン環 X<sup>1</sup> のどの位置に縮合していてもよい。ベンゼン環 X<sup>1</sup> およびこれに縮合する環 X<sup>2</sup> は、さらに置換基を有していてもよい。]

【 0 0 2 1 】

[ 9 ] 前記一般式 ( i ) において、環 X<sup>2</sup> が複素環である、[ 8 ] に記載の光重合開始剤。

【 0 0 2 2 】

[ 1 0 ] 前記一般式 ( i ) における、ベンゼン環 X<sup>1</sup> および環 X<sup>2</sup> からなる縮合環基が、2 または 3 縮合環由来の 2 価の基である、[ 8 ] または [ 9 ] に記載の光重合開始剤。

【 0 0 2 3 】

[ 1 1 ] ( A ) 有機結合剤、( B ) 光重合開始剤、および ( C ) 光重合性単量体を含有する光重合性組成物において、( B ) 光重合開始剤が、[ 1 ] ないし [ 1 0 ] のいずれかに記載の光重合開始剤を含有する、光重合性組成物。

【 0 0 2 4 】

[ 1 2 ] 前記一般式 ( I ) で表されるオキシムエステル系化合物の含有量が、( A ) 有機結合剤と ( C ) 光重合性単量体の総量 1 0 0 重量部に対して 5 重量部以上である、[ 1 1 ] に記載の光重合性組成物。

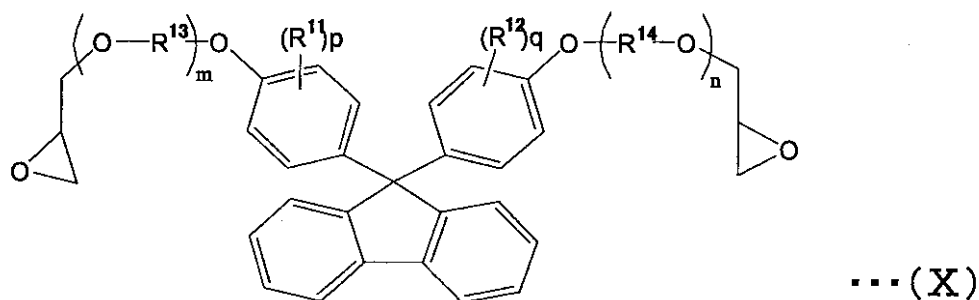
【 0 0 2 5 】

[ 1 3 ] ( A ) 有機結合剤が、カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂である [ 1 1 ] または [ 1 2 ] に記載の光重合性組成物。

【 0 0 2 6 】

[ 1 4 ] カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂であるか、或いは下記一般式 ( X ) で表されるエポキシ樹脂 ( a ) と、  
 - 不飽和モノカルボン酸および / またはエステル部分にカルボキシル基を有する、  
 - 不飽和モノカルボン酸エステル ( b ) との反応生成物に、多塩基酸無水物 ( c ) を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂である、[ 1 3 ] に記載の光重合性組成物。

【化 8】



〔式中、 $p$  および  $q$  は各々独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は各々独立してアルキル基またはハロゲン基を表す。 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は各々独立してアルキレン基を表す。 $m$  および  $n$  は各々独立して 0 以上の整数を表す。〕

【0027】

〔15〕 更に (D) 色材を含有する、〔11〕ないし〔14〕のいずれかに記載の光重合性組成物。

【0028】

〔16〕 更に (E) 溶剤を含有する、〔11〕ないし〔15〕のいずれかに記載の光重合性組成物。

【0029】

〔17〕 〔11〕ないし〔16〕のいずれかに記載の光重合性組成物により形成された画像を有する、カラーフィルター。

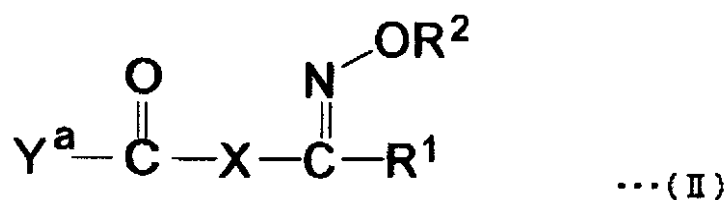
【0030】

〔18〕 〔17〕に記載のカラーフィルターを用いて形成された、液晶表示装置。

【0031】

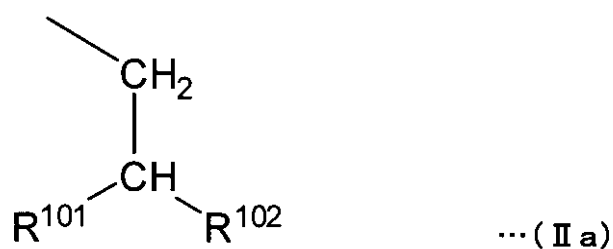
〔19〕 下記一般式 (II) の構造を有するオキシムエステル系化合物。

【化 9】



〔式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または下記式 (IIa) で表される基を表す。〕

【化 10】



〔式中、 $R^{101}$  および  $R^{102}$  は各々独立に、水素原子、フェニル基または N - アセチル - N - アセトキシアミノ基を表す。〕

$R^2$  は、炭素数 2 ~ 4 のアルカノイル基を示し、 $X$  は、窒素原子が炭素数 1 ~ 4 のアル



キル基で置換されていてもよい２価のカルバゾリル基を表す。Y<sup>a</sup>は、モルホリノ基で置換されていてもよいナフチル基を示す。]

【発明の効果】

【００３２】

本発明のオキシムエステル系化合物は、新規かつ高感度な光重合開始剤として利用することができる。このオキシムエステル系化合物を有機結合剤および色材と組み合わせることによりカラーフィルター用途に有用な光重合性組成物を構成することができる。特に、このオキシムエステル系化合物を光重合開始剤として黒色顔料と組合わせて用いた光重合性組成物は、薄膜において高遮光性でありながら感度、解像性に優れるため、低コストで高品質の樹脂ＢＭを形成することができる。

【００３３】

本発明の光重合性組成物を用いて樹脂ＢＭを形成したカラーフィルターは、精度、平坦性、耐久性において優れるため、液晶素子の表示品位を向上させることができる。また、製造工程およびカラーフィルター自体にも有害な物質を含まないため、人体に対する危険性を低減し環境安全性が向上する。

【００３４】

本発明の光重合開始剤および光重合性組成物は、ＢＭ用に限定されることなく、フォトスプレーヤーやリブ（液晶分割配向突起）等、色材を用いない透明な光重合性組成物にも利用可能であり、その応用技術分野は極めて広範である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３５】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

【００３６】

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリロイル」についても同様である。また、「（ポリ）ヒドロキシ」とは「ヒドロキシおよび／またはポリヒドロキシ」を意味する。

【００３７】

また本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分１ｇあたりの塩基量と当量のＫＯＨの重量で表される値である。なお測定方法については後述する。

【００３８】

[光重合性組成物]

まず、本発明の光重合性組成物（以下、「レジスト」または「レジスト液」と称することがある。）について説明する。

【００３９】

本発明の光重合性組成物は、（Ａ）有機結合剤、（Ｂ）光重合開始剤、および（Ｃ）光重合性単量体を含む光重合性組成物において、（Ｂ）光重合開始剤として特定の化合物を含むものである。

【００４０】

{配合成分}

（Ａ）有機結合剤

本発明の光重合性組成物に用いる有機結合剤は特に限定されるものではないが、特にカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂が好ましく用いられる。

【００４１】

上記エポキシアクリレート樹脂は、エポキシ樹脂（ａ）に、  
、  
-不飽和モノカルボン酸および／またはエステル部分にカルボキシル基を有する  
、  
-不飽和モノカルボン酸エステル（ｂ）を付加させ、さらに、多塩基酸無水物（ｃ）を反応させることにより合成される。かかる反応生成物は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さず、かつ「アクリレート」に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が原料であり、かつ「アクリレート

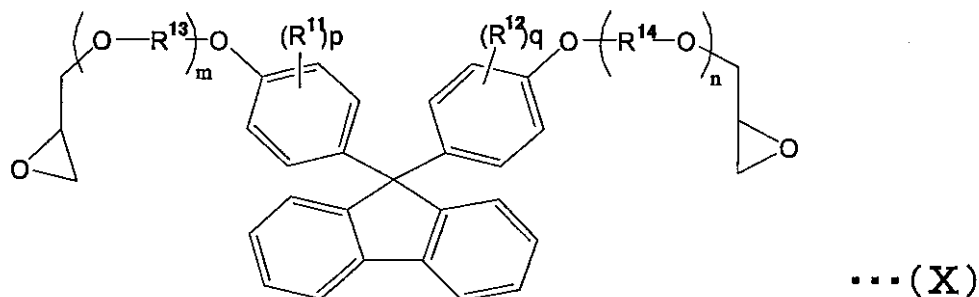
」が代表例であるので、慣用に従いこのように命名したものである。

【 0 0 4 2 】

原料となるエポキシ樹脂 ( a ) として、( o , m , p - ) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、下記一般式 ( X ) で示されるエポキシ樹脂等を好適に用いることができる。

【 0 0 4 3 】

【 化 1 1 】



〔式中、p および q は各々独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は各々独立してアルキル基またはハロゲン基を表す。 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は各々独立してアルキレン基を表す。m および n は各々独立して 0 以上の整数を表す。〕

【 0 0 4 4 】

中でも、ノボラック型エポキシ樹脂であるか、或いは前記一般式 ( X ) で表されるエポキシ樹脂が好ましく、特に耐アルカリ現像液適性と現像性のバランスの観点から、不飽和結合濃度が高く、また、カルボン酸濃度が適性で、母核の堅牢な樹脂が好ましく、上記一般式 ( X ) で表されるエポキシ樹脂が特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

上記一般式 ( X ) において、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、ハロゲン基としては Cl、Br、F 等が挙げられる。 $R^{11}$  および  $R^{12}$  としては、各々独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が特に好ましい。

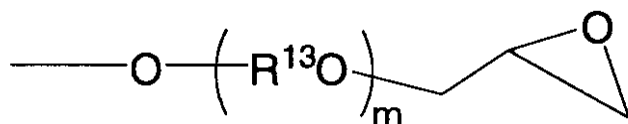
$R^{11}$  および  $R^{12}$  のアルキル基、ハロゲン基の作用機構の詳細は明らかではないが、3 次元構造に影響を与え、現像液に対しての溶解しやすさを制御しているものと推測される。

従って上記観点からは、前記一般式 ( X ) における p および q は各々独立して 0 ~ 4 の整数を表すが、好ましくは 1 または 2 である。

【 0 0 4 6 】

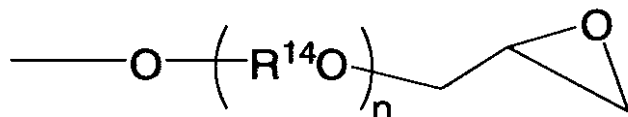
$R^{11}$  および  $R^{12}$  のベンゼン環への結合位置は、特に制限は無いが、

【 化 1 2 】



または

【 化 1 3 】



に対して o - 位が好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

なお、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は同じ基であっても異なる基であっても良いが、製造上のコストの点から、同じ基であることが好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

$R^{13}$ および $R^{14}$ のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が挙げられ、特に各々独立してエチレン基またはプロピレン基である場合が好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

mおよびnは、各々独立して0以上の整数を表すが、通常0 ~ 6程度であり、好ましくは0 ~ 3程度である。一般にmおよびnは大きいほど溶解性が高いが、大きすぎる場合には、感度が低下する可能性がある。

## 【 0 0 5 0 】

なお、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は同じ基であっても異なる基であっても良いが、製造上のコストの点から、同じ基であることが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

これらのエポキシ樹脂(a)の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量として、通常200 ~ 20万、好ましくは300 ~ 100000の範囲である。分子量が上記範囲未満であると皮膜形成性に問題を生じる場合が多く、逆に、上記範囲を超えた樹脂では、-不飽和モノカルボン酸の付加反応時にゲル化が起こりやすく製造が困難となるおそれがある。

## 【 0 0 5 2 】

、-不飽和モノカルボン酸としては、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられ、好ましくは、アクリル酸およびメタクリル酸であり、特にアクリル酸が反応性に富むため好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

エステル部分にカルボキシル基を有する、-不飽和モノカルボン酸エステルとしては、アクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、アクリル酸-2-マレイノイルオキシエチル、アクリル酸-2-フタロイルオキシエチル、アクリル酸-2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、メタクリル酸-2-サクシノイルオキシエチル、メタクリル酸-2-マレイノイルオキシエチル、メタクリル酸-2-フタロイルオキシエチル、メタクリル酸-2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル、クロトン酸-2-サクシノイルオキシエチル等を挙げられ、好ましくは、アクリル酸-2-マレイノイルオキシエチルおよびアクリル酸-2-フタロイルオキシエチルであり、特にアクリル酸-2-マレイノイルオキシエチルが好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

、-不飽和モノカルボン酸および/またはそのエステル(b)とエポキシ樹脂(a)との付加反応は、公知の手法を用いることができる。例えば、エステル化触媒の存在下、50 ~ 150 の温度で、-不飽和モノカルボン酸および/またはそのエステル(b)とエポキシ樹脂(a)とを反応させることができる。ここで用いるエステル化触媒としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩等を用いることができる。

## 【 0 0 5 5 】

なお、エポキシ樹脂(a)、-不飽和モノカルボン酸および/またはそのエステル部分にカルボキシル基を有する、-不飽和モノカルボン酸エステル(b)、エステル化触媒は、いずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 5 6 】

、-不飽和モノカルボン酸および/またはそのエステル(b)の使用量は、原料エポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対し0.5 ~ 1.2当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.7 ~ 1.1当量の範囲である。、-不飽和モノカルボン酸および/

またはそのエステル (b) の使用量が少ないと不飽和基の導入量が不足し、引き続く多塩基酸無水物 (c) との反応も不十分となる。また、多量のエポキシ基が残存することもあり利ではない。一方、該使用量が多いと、 - 不飽和モノカルボン酸および / またはそのエステルが未反応物として残存する。いずれの場合も硬化特性が悪化する傾向が認められる。

【 0 0 5 7 】

、 - 不飽和カルボン酸および / またはそのエステル (b) が付加したエポキシ樹脂 (a) に、さらに付加させる多塩基酸無水物 (c) としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等の 1 種または 2 種以上が挙げられ、好ましくは、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましい化合物は、無水テトラヒドロフタル酸およびビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

【 0 0 5 8 】

多塩基酸無水物 (c) の付加反応に関しても公知の手法を用いることができ、エポキシ樹脂 (a) への、 - 不飽和カルボン酸および / またはそのエステル (b) の付加反応と同様な条件下で継続反応させることにより得ることができる。多塩基酸無水物 (c) の付加量は、生成するエポキシアクリレート樹脂の酸価が 10 ~ 150 mg - KOH / g の範囲となるような程度であることが好ましく、さらに 20 ~ 140 mg - KOH / g が特に好ましい。樹脂酸価が上記範囲未満であるとアルカリ現像性に乏しくなり、また、上記範囲を超えると硬化性能に劣る傾向が認められる。

【 0 0 5 9 】

なお、この多塩基酸無水物の付加反応時に、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多官能アルコールを添加し、多分岐構造を導入したものとしてもよい。

【 0 0 6 0 】

(A) 有機結合剤として用いられるカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 1,000 以上、好ましくは 1,500 以上であり、通常 30,000 以下、好ましくは 20,000 以下、さらに好ましくは 10,000 以下、特に好ましくは 8,000 以下である。分子量が大きすぎると現像性が悪化するおそれがあり、逆に小さすぎると耐アルカリ性に劣る可能性がある。

【 0 0 6 1 】

(A) 有機結合剤としては、上述のようにして得られるカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂以外に、次のような樹脂も使用することができる。なお、以下に説明する樹脂にはエポキシアクリレート樹脂に属するものも一部重複的に含んでおり、完全に異なる別物質という分類ではない。

【 0 0 6 2 】

即ち、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独重合体または共重合体、またはカルボキシル基含有ビニル系樹脂、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース等も好適に挙げられる。

中でも、アルカリ現像性と画像形成性の面から、上記カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂およびカルボキシル基含有ビニル系樹脂が好ましく、カルボキシル基を

有するエポキシアクリレート樹脂がさらに好ましい。

【0063】

そのカルボキシル基含有ビニル系樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸と、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、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、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

【0064】

上記の共重合体の中では、スチレン-(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸共重合体が好ましく、スチレン3~30モル%、(メタ)アクリレート10~70モル%、(メタ)アクリル酸10~60モル%からなる共重合体さらに好ましく、スチレン5~25モル%、(メタ)アクリレート20~60モル%、(メタ)アクリル酸15~55モル%からなる共重合体特に好ましい。また、これらカルボキシル基含有ビニル系樹脂の酸価は通常30~250mg-KOH/g、好ましくは50~200mg-KOH/g、さらに好ましくは70~150mg-KOH/gである。

【0065】

さらに、上記カルボキシル基含有ビニル系樹脂として、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものが好適であり、例えば、カルボキシル基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、または、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2,3-エポキシシクロペンチルメチル(メタ)アクリレート、7,8-エポキシ[トリシクロ[5.2.1.0]デシ-2-イル]オキシメチル(メタ)アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物を、カルボキシル基含有重合体の有するカルボキシル基の5~90モル%、好ましくは30~70モル%程度を反応させて得られた反応生成物、および、アリル(メタ)アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シンナミル(メタ)アクリレート、クロトニル(メタ)アクリレート、メタリル(メタ)アクリレート、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物、または、ビニル(メタ)アクリレート、1-クロロビニル(メタ)アクリレート、2-フェニルビニル(メタ)アクリレート、1-プロペニル(メタ)アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル(メタ)アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、またはさらに不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を10~90モル%、好ましくは30~80モル%程度となるように共重合させて得られた反応生成物等が挙げられる。

【0066】

カルボキシル基含有ビニル系樹脂のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常1,000以上、好ましくは1,500以上、さらに好ましくは2,000以上であり、通常100,000以下、好ましくは50,000以下、さらに好ましくは20,000以下、特に好ましくは10,000

0 以下である。分子量が大きすぎると現像性が悪化するおそれがあり、逆に小さすぎると耐アルカリ性が不十分となる可能性がある。

【 0 0 6 7 】

なお、本発明の光重合性化合物を液晶分割配向突起の形成に用いる場合、( A ) 有機結合剤としてのカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 1 , 0 0 0 以上、好ましくは 1 , 5 0 0 以上であり、通常 3 0 , 0 0 0 以下、好ましくは 2 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 0 , 0 0 0 以下、特に好ましくは 5 , 0 0 0 以下である。また、カルボキシル基含有ビニル系樹脂のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー ( G P C ) 測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 1 , 0 0 0 以上、好ましくは 1 5 0 0 以上、さらに好ましくは 2 0 0 0 以上であり、通常 1 0 0 , 0 0 0 以下、好ましくは 5 0 , 0 0 0 以下、さらに好ましくは 2 0 , 0 0 0 以下、特に好ましくは 1 0 , 0 0 0 以下である。

上記分子量範囲の有機結合剤を含有する場合は、光重合性組成物の加熱時の変形が大きいため、液晶分割配向突起の良好な形状であるアーチ状の突起が形成されるので好ましい。

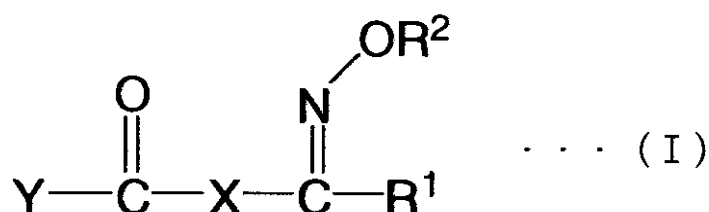
【 0 0 6 8 】

( B ) 光重合開始剤

本発明の光重合性組成物は、光重合開始剤として下記一般式 ( I ) で表されるオキシムエステル系化合物 ( 以下「オキシムエステル系化合物 ( I ) 」と称す場合がある。 ) を含有する。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 4 】



【 0 0 7 0 】

[ 式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、炭素数 2 ~ 2 5 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 2 0 のヘテロアリール基または炭素数 4 ~ 2 5 のヘテロアリールアルキル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。あるいは、 $\text{R}^1$  は X または Y と結合し、環を形成してもよい。

$\text{R}^2$  は、炭素数 2 ~ 2 0 のアルカノイル基、炭素数 3 ~ 2 5 のアルケノイル基、炭素数 4 ~ 8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7 ~ 2 0 のアリーロイル基、炭素数 2 ~ 1 0 のアルコキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 2 0 のアリーロキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 2 0 のヘテロアリール基、炭素数 3 ~ 2 0 のヘテロアリーロイル基または炭素数 2 ~ 2 0 のアルキルアミノカルボニル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。

X は、置換基を有していてもよい、2 個以上の環が縮合してなる、2 価の芳香族炭化水素基および / または芳香族複素基を示す。

Y は、フェニル基または芳香族複素環単環由来の 1 価の基に、1 以上の環が縮合してなる縮合環基を表し、該縮合環基は置換基を有していてもよい。]

【 0 0 7 1 】

上記オキシムエステル系化合物 ( I ) において、Y - C ( = O ) - X 部分は吸光部を形成し、オキシム構造部： - C ( -  $\text{R}^1$  ) = N - O  $\text{R}^2$  部分がラジカル発生部位となる。吸光部：Y - C ( = O ) - X が効率よく光を吸収し、吸収したエネルギーをオキシム構造部に

効率的に移動させることにより高感度が達成される。Y - C(=O) - X 部分で表されるような吸光部は、特に組成物中に高濃度で添加される場合には、分子同士が会合し、見かけ上複数分子が単分子として振る舞うことにより、吸光度および吸収効率が低下する傾向があると考えられる。本発明のオキシムエステル系化合物(I)は、Yの部分を高高い基とすることにより、高濃度で添加した場合にも高い吸光度を有することができる。

【0072】

また、オキシム構造部でラジカル発生に活用しやすい三重項エネルギーを、Y - C(=O) - X 部分が高効率で生成することが重要であり、分子内での効率的なエネルギー移動を達成するべく、なるべくY - C(=O) - X 部分とオキシム構造部を空間的に近接させることが重要である。

【0073】

前記一般式(I)で表される化合物は、Y - C(=O) - X 部分に、一重項状態から三重項状態への状態変化の効率の高いベンゾフェノン構造またはこれに類似の構造を含有するため、吸収した光を効率よく三重項エネルギーに変換することができる。

さらに前記一般式(I)で表される化合物は、ベンゾフェノン構造またはこれに類似の構造が、分子内での空間的回転により、オキシム構造部とオーバーラップしやすい化合物であるため、分子内での効率的なエネルギー移動が可能となり、より高感度を達成することができる。

【0074】

一般式(I)において、Xは置換基を有していてもよい、2個以上の環が縮合してなる、2価の芳香族炭化水素基および/または芳香族複素基の基を表す。

Xとして、具体的には、ナフタレン環、アントラセン環、クリセン環、フェナントレン環、アズレン環、フルオレン環、アセナフチレン環、インデン環等の芳香族炭化水素環からなる縮合環由来の基；アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、カルバゾール環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、ベンゾチアゾール環等の芳香族炭化水素環と芳香族複素環からなる縮合環由来の基などが挙げられる。

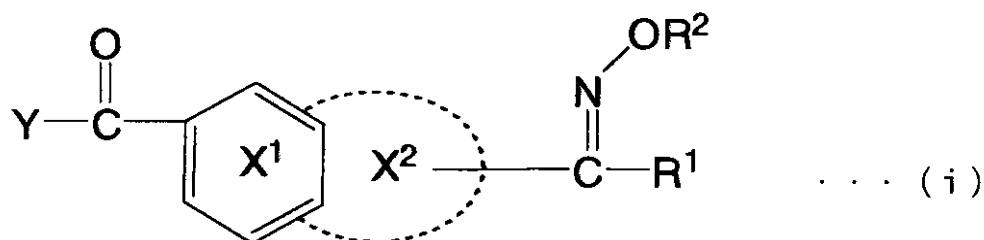
これらはいずれも、任意の置換基を有していてもよい。この「任意の置換基」については後述する。

【0075】

一般式(I)で表される化合物の中でも、特に下記一般式(i)で表される化合物、すなわち一般式(I)におけるX基が、一般式(i)におけるベンゼン環X<sup>1</sup>およびこれに縮合する環X<sup>2</sup>で表される構造である化合物が好ましい。

【0076】

【化15】



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびYは、前記一般式(I)におけると同義である。環X<sup>2</sup>は、ベンゼン環X<sup>1</sup>に縮合した環を表し、単環でも、2以上の環からなる縮合環でもよい。また環X<sup>2</sup>は、ベンゼン環X<sup>1</sup>のどの位置に縮合していてもよい。ベンゼン環X<sup>1</sup>およびこれに縮合する環X<sup>2</sup>は、さらに置換基を有していてもよい。〕

【0077】

一般式(i)で表される化合物は、ベンゼン環X<sup>1</sup>が - C(=O) - Y と共にベンゾフ

エノン構造またはその類似構造を形成しうるため、吸光度が高いと共に、一重項状態から三重項状態への励起効率が高いので好ましい。

【0078】

一般式(I)におけるXとしては芳香族複素環を含む基が好ましく、特に一般式(i)においてベンゼン環 $X^1$ に縮合する環 $X^2$ が複素環である場合が好ましい。

【0079】

また、Xは通常2～4縮合環由来の2価の基であり、分子量が比較的小さくなる点から2または3縮合環由来の2価の基が好ましく、後述する光重合性組成物の光硬化に使用する照射光の波長に適合しやすい点からは、3縮合環由来の2価の基がより好ましい。

【0080】

一般式(I)におけるX、および一般式(i)においてベンゼン環 $X^1$ および環 $X^2$ が形成する構造として、特に好ましいのはカルバゾール環由来の基である。Xがカルバゾール基由来の基である場合は、露光時の照射光への適合性に加えて、堅牢な骨格であるため、好ましい。

【0081】

一般式(I)において、 $R^1$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～25のアルケニル基、炭素数3～20のヘテロアリール基または炭素数4～25のヘテロアリールアルキル基を示し、これらのアルキル基、アルケニル基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基はいずれも置換基を有していてもよい。 $R^1$ をこのような基とすることにより、 $R^1$ がフェニル基等である化合物に比べて、光に対する感度が高くなる。また化合物の合成も容易であるため、工業的な観点からも好ましい。

【0082】

$R^1$ の炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1～12、より好ましくは1～6のアルキル基である。

$R^1$ の炭素数2～25のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられ、好ましくはプロペニル基等の炭素数3～12のアルケニル基、より好ましくは2～5のアルケニル基である。

$R^1$ の炭素数3～20のヘテロアリール基としては、チオニル基、フリル基、イミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基などが挙げられ、好ましくは炭素数3～15、より好ましくは炭素数4～10のヘテロアリール基である。

$R^1$ の炭素数4～25のヘテロアリールアルキル基としては、チオニルメチル基、フルフリル基、イミダゾリルメチル基、ベンズチアゾリルメチル基、ベンズオキサゾリルメチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数4～18、より好ましくは炭素数4～10のヘテロアリールアルキル基である。

【0083】

なお、上述した各基はいずれも置換基を有していてもよい。該置換基については後述する。

【0084】

$R^1$ としては、置換基を有していてもよいアルキル基が特に好ましい。中でも、製造上の容易さの点からは、無置換のアルキル基が好ましい。また、後述するように一般式(I)で表される化合物を光重合性組成物に使用した場合、該組成物の基板への密着性の観点からは、置換アミノ基で置換されたアルキル基が好ましく、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基で置換されたアルキル基が最も好ましい。

【0085】

一般式(I)における $R^2$ の炭素数2～20のアルカノイル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基等が挙げられ、好ましくはアセチル等の炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～7のアルカノイル基である。

$R^2$ の炭素数3～25のアルケノイル基としては、クロトノイル基、アクリロイル基等が挙げられ、好ましくはクロトノイル等の炭素数3～12、より好ましくは炭素数3～7



のアルケノイル基である。

$R^2$ の炭素数4～8のシクロアルカノイル基としては、シクロヘキシルカルボニル基、メチルシクロヘキシルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基等が挙げられ、好ましくはシクロヘキシルカルボニル等の炭素数4～8、より好ましくは炭素数4～7のシクロアルカノイル基である。

$R^2$ の炭素数7～20のアリーロイル基としては、ベンゾイル基、メチルベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられ、好ましくはナフトイル等の炭素数7～12、より好ましくは炭素数7～10のアリーロイル基である。

$R^2$ の炭素数2～10のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等が挙げられ、好ましくはメトキシカルボニル基等の炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～8のアルコキシカルボニル基である。

$R^2$ の炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、p-メチルフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等が挙げられ、好ましくはナフトキシカルボニル基等の炭素数7～15、より好ましくは炭素数7～10のアリールオキシカルボニル基である。

$R^2$ の炭素数2～20のヘテロアリール基としては、チオフェニル基、ピロリル基、ピリジル基等が挙げられ、好ましくはチオフェニル基等の炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～7のヘテロアリール基である。

$R^2$ の炭素数3～20のヘテロアリーロイル基としては、チオフェンカルボニル基、ピロリルカルボニル基、ピリジンカルボニル基等が挙げられ、好ましくはチオフェンカルボニル基等の炭素数5～15、より好ましくは炭素数7～10のヘテロアリーロイル基である。

$R^2$ の炭素数2～20のアルキルアミノカルボニル基としては、モルホリノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基等が挙げられ、好ましくはジメチルアミノカルボニル等の炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～10のアルキルアミノカルボニル基である。

#### 【0086】

上述した各基のうち、露光感度の点から、 $R^2$ としてはアルカノイル基、シクロアルカノイル、アリーロイル基が好ましく、アカノイル基、アリーロイル基がより好ましい。

#### 【0087】

なお、 $R^2$ として上述した各基が有しうる置換基については後述するが、上述した各基としては、置換基を有さないものが特に好ましい。

#### 【0088】

一般式(I)において、Yはフェニル基または芳香族複素環単環由来の1価の基に、1以上の環が縮合してなる縮合環基を表し、該縮合環基は置換基を有していてもよい。一般式(I)で表される化合物は、前述したように、-(C=O)-基を介してYに含まれるフェニル基または芳香族複素環の部分とXの一部とで、ベンゾフェノン構造またはその類似構造を形成するため、好ましい。

#### 【0089】

また前述したように、一般式(I)で表される化合物は、ベンゾフェノン構造またはこれに類似の構造が、分子内での空間的回転により、オキシム構造部とオーバーラップしやすい化合物であるため、分子内での効率的なエネルギー移動が可能となり、より高感度を達成することができるので好ましい。

#### 【0090】

Yが、フェニル基に1以上の環が縮合してなる縮合環基である場合、該フェニル基の2, 3-位、3, 4-位および4, 5-位から選ばれた少なくとも1箇所に、5または6員環が1～3個縮合してなる2～4縮合環由来の基であることが好ましい。また、Yにおけるフェニル基に縮合する環は、炭化水素環であるか、芳香族炭化水素環および/または芳香族複素環であることが好ましい。Yにおけるフェニル基に縮合する環は、量子収率が高

い点からは、炭化水素環であることが好ましく、また吸光波長が幅広くなる点からは芳香族環であることが好ましい。

【0091】

Yの具体例としては、ナフタレン環、アントラセン環、クリセン環、フェナントレン環、アズレン環、フルオレン環、アセナフチレン環、インデン環等の2縮合環以上の芳香族炭化水素環由来の基、またはアクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、カルバゾール環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、ベンゾチアゾール環等の芳香族炭化水素環と芳香族複素環からなる縮合環由来の基が挙げられる。

【0092】

またYは、芳香族複素環由来の1価の基に、1以上の環が縮合してなる縮合環基であってもよい。この場合、「芳香族炭化水素環と芳香族複素環からなる縮合環」由来の基であり、芳香族複素環から結合手が伸びている基が挙げられる。

【0093】

Yとしては、2～4縮合環基が好ましく、分子量が大きくなりすぎない点からは、2～3縮合環基がより好ましく、2縮合環基が特に好ましい。なお、Yが3～4縮合環由来の基である場合には、吸収波長域が比較的長波長化し、安価な光源にも適応するため、工業的には好ましい。

Yとしては、2縮合環基の中でも、ナフチル基が最も好ましい。

【0094】

上述したYにおける縮合環基が有していてもよい置換基としては、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1～20のアルキルチオ基； $-SO_3R$ （但し、Rはメチル基、エチル基等の炭素数1～20のアルキル基）で表されるスルホン酸アルキルエステル基；ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数5～20のアルコキシ基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～20のシクロアルキル基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数5～20のシクロアルキルオキシ基；モルホリノ基、ピペリジノ基等の原子数5～20の環状アミノ基；ジイソプロピルアミノ基、ジ-*t*-ブチルアミノ基等の炭素数4～20であるジアルキルアミノ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ピリジル基等のヘテロアリール基；Cl、Br、I、F等のハロゲン原子、等が挙げられる。

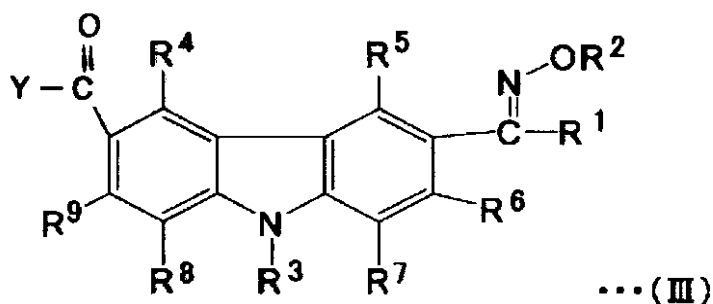
この中でもアルコキシ基、 $-SO_3R$ 、環状アミノ基またはジアルキルアミノ基が好ましく、より感度が向上する点から、環状アミノ基またはジアルキルアミノ基が特に好ましい。

【0095】

一般式(I)で表される化合物のうち特に好ましい形態である、Xが置換基を有していてもよいカルバゾール環由来の基である化合物は、例えば下記一般式(III)で表される。

【0096】

【化16】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ およびYは、前記一般式(I)におけると同義である。 $R^3 \sim R^9$ は各々独立に水素原子または後述する任意の置換基Zを表す。〕

【0097】

前述した一般式 (I) における X が有しうる置換基 (一般式 (i) におけるベンゼン環  $X^1$  とこれに縮合する環  $X^2$  が有しうる置換基)、一般式 (I)、(i) および (III) における  $R^1$  および  $R^2$  が有しうる置換基、並びに一般式 (III) における  $R^3 \sim R^9$  としては、各々独立に、次の置換基 Z から選ばれるものが挙げられる。

【0098】

[置換基群 Z]

フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；水酸基；ニトロ基；シアノ基；任意の有機基などを挙げることができる。

その任意の有機基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、t-オクチル基等の炭素数 1～18 の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数 3～18 のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2～18 の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数 3～18 のシクロアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-アミルオキシ基、t-アミルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基等の炭素数 1～18 の直鎖または分岐のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、s-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、n-アミルチオ基、t-アミルチオ基、n-ヘキシルチオ基、n-ヘプチルチオ基、n-オクチルチオ基、t-オクチルチオ基等の炭素数 1～18 の直鎖または分岐のアルキルチオ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数 6～18 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7～18 のアラールキル基；ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基等の炭素数 2～18 の直鎖または分岐のアルケニルオキシ基；ビニルチオ基、プロペニルチオ基、ヘキセニルチオ基等の炭素数 2～18 の直鎖または分岐のアルケニルチオ基； $-COR^{17}$  で表されるアシル基；カルボキシ基； $-OCOR^{18}$  で表されるアシルオキシ基； $-NR^{19}R^{20}$  で表されるアミノ基； $-NHCOR^{21}$  で表されるアシルアミノ基； $-NHCOOR^{22}$  で表されるカーバメート基； $-CONR^{23}R^{24}$  で表されるカルバモイル基； $-COOR^{25}$  で表されるカルボン酸エステル基； $-SO_3NR^{26}R^{27}$  で表されるスルファモイル基； $-SO_3R^{28}$  で表されるスルホン酸エステル基；2-チエニル基、2-ピリジル基、フリル基、オキサゾリル基、ベンゾキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリノ基、ピロリジニル基、テトラヒドロチオフェンジオキサイド基等の飽和もしくは不飽和の芳香族複素環基、トリメチルシリル基などのトリアルキルシリル基等が挙げられる。

【0099】

なお、前記の  $R^{17} \sim R^{28}$  は、各々水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルカノイル基、置換されていてもよいアルキルカルボニルオキシ基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアラールキル基を表す。これらの位置関係は特に限定されず、複数の置換基を有する場合、同種でも異なってもよい。

【0100】

上記において、複数の置換基同士が結合して環を形成してもよく、形成された環は飽和あるいは不飽和の芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環であってもよく、環上にさらに各々置換基を有していてもよく、置換基がさらに環を形成してもよい。

【0101】

一般式 (III) において、 $R^3 \sim R^9$  は各々独立に水素原子または上記置換基群 Z から選ばれるものであるが、置換基群 Z のうち、好ましくは、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基等の炭素数 1～20 のアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基等の炭素数 6～20 のアリール基；置換基を有していてもよいピリジル基等の炭素数 3～2

0 のヘテロアリール基；置換基を有していてもよい炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基；置換基を有していてもよいトリアルキルシリル基が挙げられ、特に好ましくは、アルキル基である。

【0102】

なお、前記一般式 (I) における X が有しうる置換基 (一般式 (i) におけるベンゼン環 X<sup>1</sup> とこれに縮合する環 X<sup>2</sup> が有しうる置換基) として好ましいものは、上記 R<sup>3</sup> ～ R<sup>9</sup> として好ましいものと同様である。

【0103】

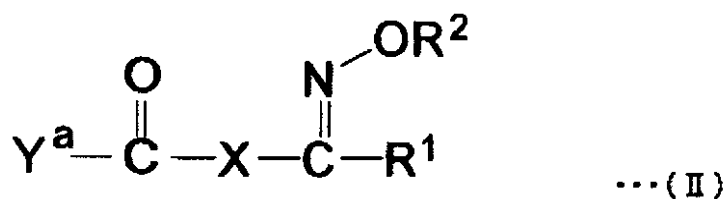
R<sup>1</sup> が有しうる置換基としては、-NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup> で表されるアミノ基およびアリール基が好ましく、R<sup>19</sup> および R<sup>20</sup> としては置換されていてもよいアルカノイル基、置換されていてもよいアルキルカルボニルオキシ基が好ましい。前述したように、組成物の密着性向上にも有効であることから、N - アセチル - N - アセトキシアミノ基などの -NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup> で表されるアミノ基が特に好ましい。

【0104】

本発明の一般式 (I) で表される化合物のうち、最も好ましいのは、下記一般式 (II) で表される化合物である。

【0105】

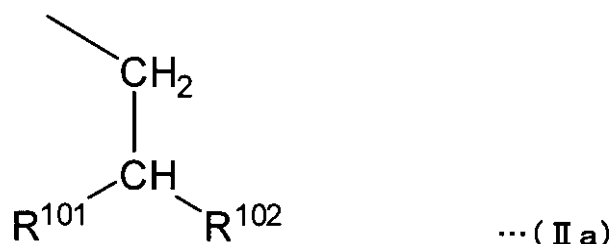
【化17】



【0106】

〔式中、R<sup>1</sup> は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、または下記式 (IIa) で表される基を表す。〕

【化18】



〔式中、R<sup>101</sup> および R<sup>102</sup> は各々独立に、水素原子、フェニル基または N - アセチル - N - アセトキシアミノ基を表す。〕

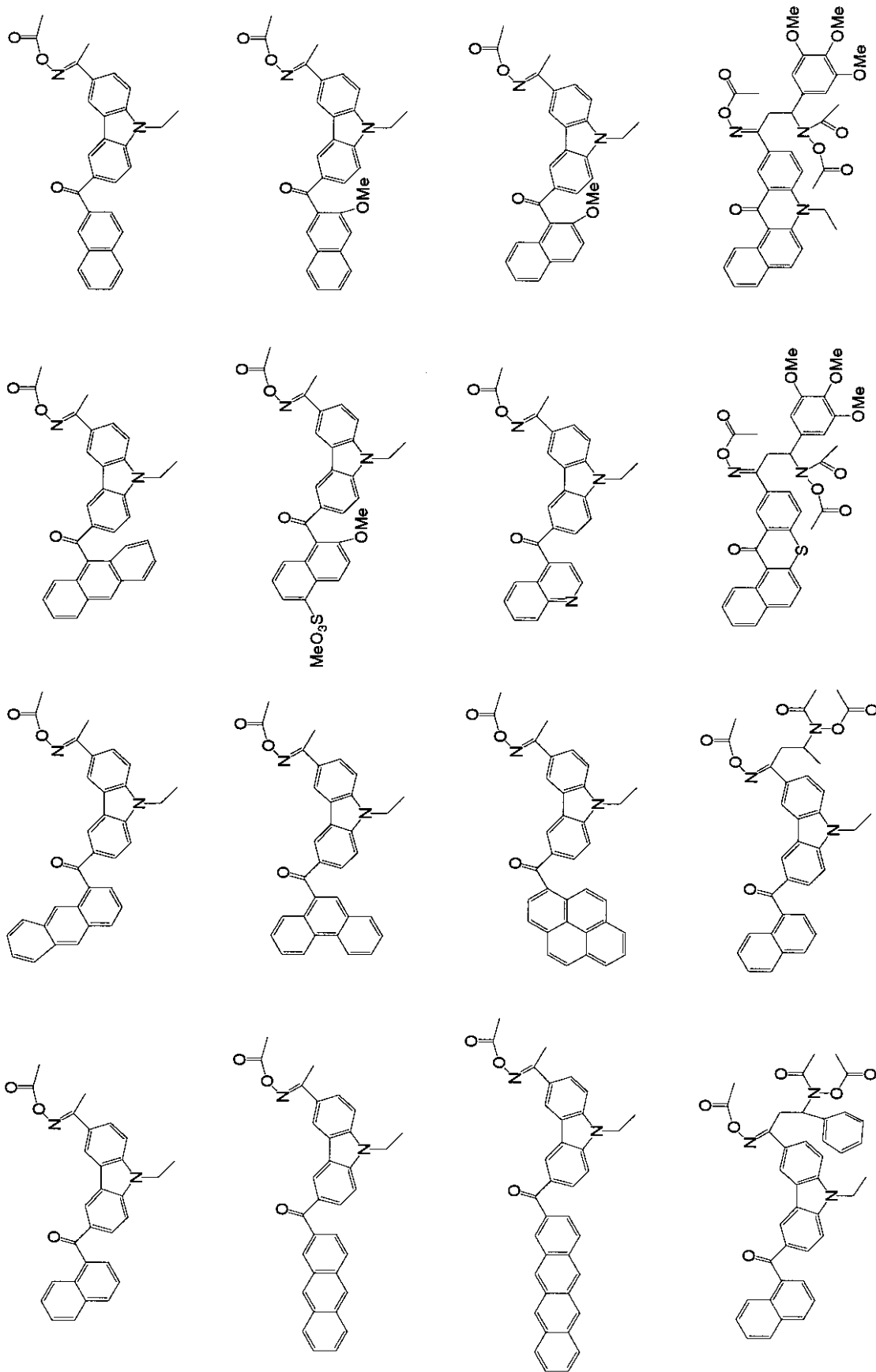
R<sup>2</sup> は、炭素数 2 ～ 4 のアルカノイル基を示し、X は、窒素原子が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい 2 価のカルバゾリル基を表す。Y<sup>a</sup> は、モルホリノ基で置換されていてもよいナフチル基を示す。〕

【0107】

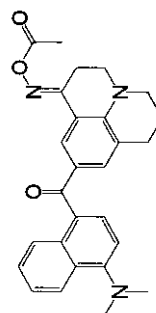
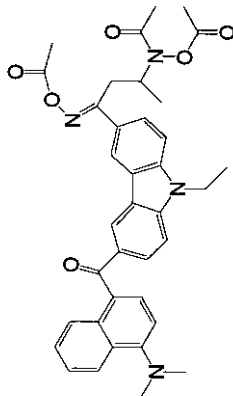
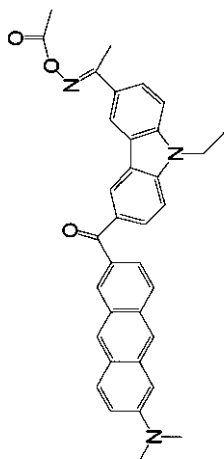
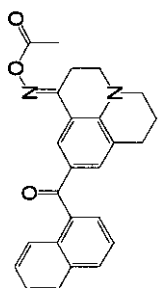
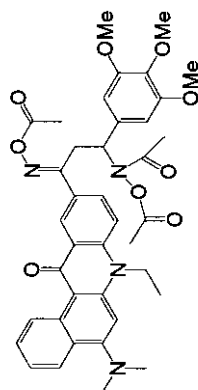
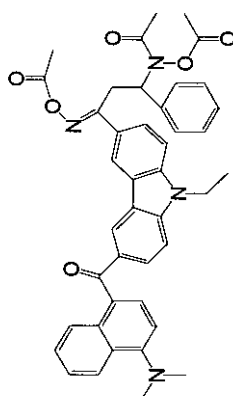
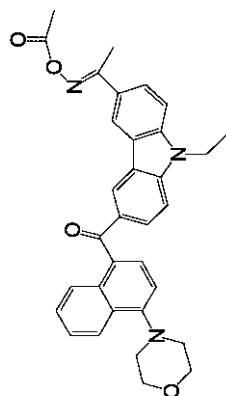
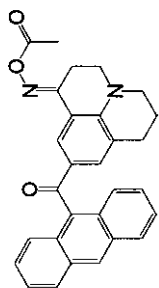
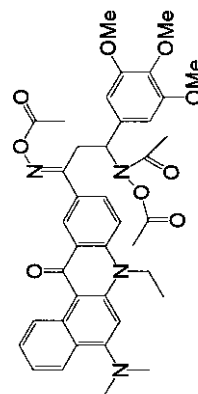
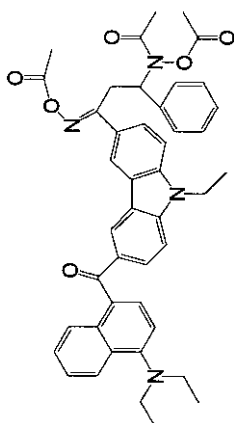
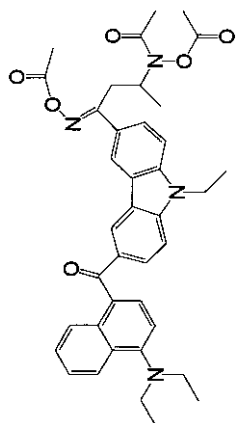
本発明に好適な光重合開始剤の具体例を以下に例示するが、本発明で用いる光重合開始剤は、何ら以下のものに限定するものではない。なお、以下において、Me はメチル基を表す。

【0108】

【化 1 9】

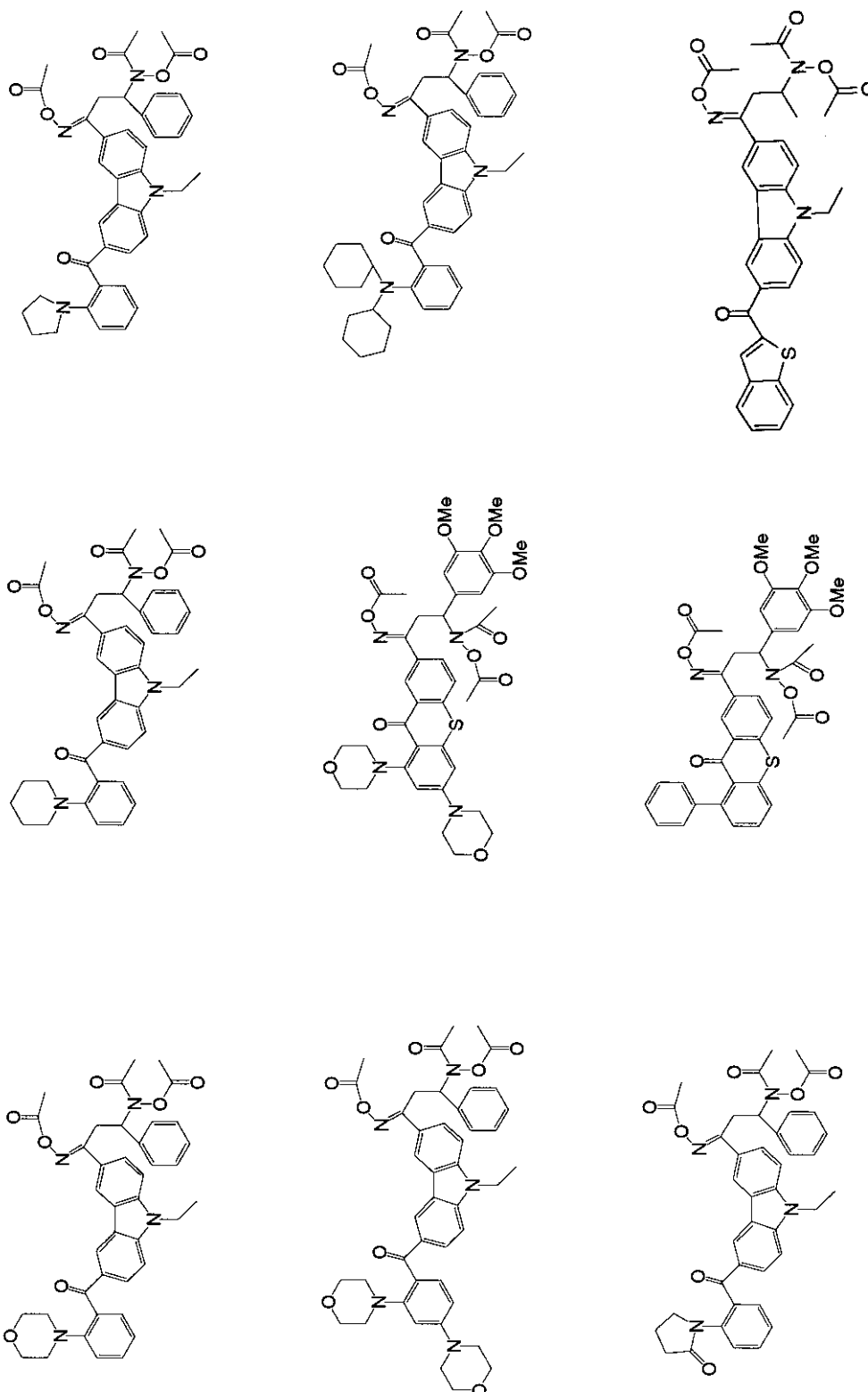


【 0 1 0 9】

CC(=O)OC(C)(C)C(=O)N1C(=O)c2cc3c(cc21)ccc(cc3C(=O)c4ccccc4N5CCOCC5)c6ccccc6

**【 0 1 1 0 】**

## 【化 2 1】



## 【0111】

本発明の光重合開始剤としては、前記一般式（I）で表されるオキシムエステル系化合物の1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また、これらのオキシムエステル系化合物（I）と、他の光重合開始剤とを併用することもでき、場合によっては併用による高感度化が期待できる。本発明に係るオキシムエステル系化合物（I）と

併用し得る他の光重合開始剤化合物としては、以下のような化合物を挙げることができる。

【0112】

例えば、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 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシカルボニルナフチル) - 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化トリアジン誘導体、2 - トリクロロメチル - 5 - (2 - ベンゾフリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - [(2 - ベンゾフリル)ビニル] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - [(2 - (6 - ベンゾフリル)ビニル)] - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - フリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール誘導体、2 - (2 - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール2量体、2 - (2 - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス(3 - メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2 - (2 - フルオロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール2量体、2 - (2 - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール2量体、(4 - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾール誘導体、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - プロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル)ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル)ケトン、2 - メチル - (4 - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、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等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体、9 - フェニルアクリジン、9 - (p - メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体、9, 10 - ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - ジクロライド、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル)、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル)、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - (2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル)、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ビス - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル)、ビス - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - (2, 6 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル)、ビス - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジ - フルオロ - 3 - (ビル - 1 - イル) - フェニ - 1 - イル等のチタノセン誘導体等が挙げられる。

【0113】

本発明の光重合性組成物には、上記光重合開始剤成分以外に、さらに増感色素を加えることもできる。高遮光性の樹脂組成物中で光重合反応を起こさせるためには、増感色素を添加するのは好ましい。



## 【 0 1 1 4 】

このような増感色素としては、例えば特開平 3 - 2 3 9 7 0 3 号公報、特開平 5 - 2 8 9 3 3 5 号公報に記載の複素環を有するクマリン化合物、特開昭 6 3 - 2 2 1 1 1 0 号公報に記載の 3 - ケトクマリン化合物、特開平 4 - 2 2 1 9 5 8 号公報、特開平 4 - 2 1 9 7 5 6 号公報に記載のキサンテン色素、特開平 6 - 1 9 2 4 0 号公報に記載のピロメテン色素、特開昭 4 7 - 2 5 2 8 号公報、特開昭 5 4 - 1 5 5 2 9 2 号公報、特開昭 5 6 - 1 6 6 1 5 4 号公報、特開昭 5 9 - 5 6 4 0 3 号公報に記載の ( p - ジアルキルアミノベンジリデン ) ケトン、スチリル系色素、特開平 6 - 2 9 5 0 6 1 号公報に記載のジュロリジル基を有する増感色素、特開平 1 1 - 3 2 6 6 2 4 号公報に記載のジアミノベンゼン化合物等を挙げることができる。

## 【 0 1 1 5 】

これらの増感色素のなかで特に好ましいのは、アミノ基含有増感色素およびキサンテン色素である。

## 【 0 1 1 6 】

## ( C ) 光重合性単量体

本発明で用いる光重合性単量体としては、エチレン性不飽和基を一個以上有する化合物 ( 以下、エチレン性化合物という ) が使用される。具体的には、脂肪族 ( ポリ ) ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族 ( ポリ ) ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物により得られるエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物と不飽和カルボン酸とのエステル化反応物、脂肪族ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシド、カプロラクトン変性多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル、多価アルコールと多価イソシアナートと不飽和カルボン酸との反応物、スチリル末端化合物、含リン酸不飽和化合物、ポリエポキシと不飽和カルボン酸との付加物等が挙げられる。

## 【 0 1 1 7 】

これらのうち、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては具体的には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

## 【 0 1 1 8 】

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

## 【 0 1 1 9 】

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物との反応により得られるエステルの、代表的な具体例としては、( メタ ) アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、( メタ ) アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、( メタ ) アクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、( メタ ) アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物等が挙げられる。これらは、必ずしも単一物では無く、複数の類似構造をもつ化合物の混合物である場合もある。

## 【 0 1 2 0 】

その他、本発明に用いられるエチレン性化合物の例としては、エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物なども有用である。

【0121】

以上挙げたエチレン性化合物の中で好ましいものは、(メタ)アクリロイル基、さらに好ましくはアクリロイル基を有するものである。このような化合物としてトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0122】

これらの光重合性単量体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0123】

(D) 色材

本発明の光重合性組成物において色材は必須の成分ではないが、多くの用途において色材を組合わせて利用する。ここで、色材とは光重合性組成物を着色する成分をいう。

【0124】

色材としては、染顔料が使用できるが、耐熱性、耐光性等の点から顔料が好ましい。顔料としては青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料、黒色顔料等各種の色の顔料を使用することができる。また、その構造としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料の他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「C.I.ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0125】

赤色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276を挙げることができる。この中でも、好ましくはC.I.ピグメントレッド48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254、さらに好ましくはC.I.ピグメントレッド177、209、224、254を挙げることができる。

【0126】

青色顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79を挙げることができる。この中でも、好ましくはC.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、

15 : 4、15 : 6、さらに好ましくはC . I . ピグメントブルー 15 : 6を挙げることができる。

【0127】

緑色顔料としては、C . I . ピグメントグリーン 1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55を挙げることができる。この中でも、好ましくはC . I . ピグメントグリーン 7、36を挙げることができる。

【0128】

黄色顔料としては、C . I . ピグメントイエロー 1、1 : 1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35 : 1、36、36 : 1、37、37 : 1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62 : 1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127 : 1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191 : 1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208を挙げることができる。この中でも、好ましくはC . I . ピグメントイエロー 83、117、129、138、139、150、154、155、180、185、さらに好ましくはC . I . ピグメントイエロー 83、138、139、150、180を挙げることができる。

【0129】

オレンジ顔料としては、C . I . ピグメントオレンジ 1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79を挙げることができる。この中でも、好ましくは、C . I . ピグメントオレンジ 38、71を挙げることができる。

【0130】

紫色顔料としては、C . I . ピグメントバイオレット 1、1 : 1、2、2 : 2、3、3 : 1、3 : 3、5、5 : 1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50を挙げることができる。この中でも、好ましくはC . I . ピグメントバイオレット 19、23、さらに好ましくはC . I . ピグメントバイオレット 23を挙げることができる。

【0131】

黒色顔料としては、単独の黒色顔料、または赤、緑、青色等の混合による黒色顔料が使用可能である。これら黒色顔料は、無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択することができ、単独使用もしくは複数種混合して使用することができる。

【0132】

単独の黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。これらの中で、特にカーボンブラック、チタンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの市販品の例としては、以下のような銘柄が挙げられる。

【0133】

三菱化学社製：MA 7、MA 8、MA 11、MA 100、MA 220、MA 230、# 52、# 50、# 47、# 45、# 2700、# 2650、# 2200、# 1000、# 990、# 900等。

【0134】

デグサ社製：Printex 95、Printex 90、Printex 85、Printex 75、Printex 55、Printex 45、Printex 40、Printex 30、Printex 3、Printex A、Printex G、Special Black 550、Special Black 350、Special Black 250、Special Black 100 等。

【0135】

キャボット社製：Monarch 460、Monarch 430、Monarch 280、Monarch 120、Monarch 800、Monarch 4630、REGAL 99、REGAL 99R、REGAL 415、REGAL 415R、REGAL 250、REGAL 250R、REGAL 330、BLACK PEARLS 480、PEARLS 130 等。

【0136】

コロニヤンカーボン社製：RAVEN 11、RAVEN 15、RAVEN 30、RAVEN 35、RAVEN 40、RAVEN 410、RAVEN 420、RAVEN 450、RAVEN 500、RAVEN 780、RAVEN 850、RAVEN 890H、RAVEN 1000、RAVEN 1020、RAVEN 1040 等。

【0137】

次に、混合による黒色顔料について説明する。混合のベースとなる色材の具体例としては、ピクトリアピュアブルー（42595）、オーラミンO（41000）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック13）、ローダミン6GCP（45160）、ローダミンB（45170）、サフラニンOK70：100（50240）、エリオグラウシンX（42080）、No. 120/リオノールイエロー（21090）、リオノールイエローGRO（21090）、シムラーファーストイエロー8GF（21105）、ベンジジンイエロー4T-564D（21095）、シムラーファーストレッド4015（12355）、リオノールレッド7B4401（15850）、ファーストゲンブルーTGR-L（74160）、リオノールブルーSM（26150）、リオノールブルーES（ピグメントブルー15：6）、リオノーゲンレッドGD（ピグメントレッド168）、リオノールグリーン2YS（ピグメントグリーン36）等が挙げられる（なお、上記の（ ）内の数字は、カラーインデックス（C.I.）を意味する）。

【0138】

また、さらに他の混合使用可能な顔料についてC.I. ナンバーにて示すと、例えば、C.I. 黄色顔料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I. オレンジ顔料36、43、51、55、59、61、C.I. 赤色顔料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I. バイオレット顔料19、23、29、30、37、40、50、C.I. 青色顔料15、15：1、15：4、22、60、64、C.I. 緑色顔料7、C.I. ブラウン顔料23、25、26等を挙げることができる。

【0139】

なお、上記のカーボンブラックは、他の黒色または有色の無機、有機顔料と併用してもよい。他の顔料は、カーボンブラックより遮光性または画像特性が低いため自ずと混合比率は制限される。

【0140】

チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法（特開昭49-5432号公報）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法（特開昭57-205322号公報）、二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報）、二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭61-201610号公報）などがあるが、これらに限定されるものでは

ない。

【 0 1 4 1 】

チタンブラックの市販品の例としては、三菱マテリアル社製チタンブラック 1 0 S、1 2 S、1 3 R、1 3 M、1 3 M - C などが挙げられる。

【 0 1 4 2 】

これらの色材は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 4 3 】

本発明の光重合性組成物は、前述したように様々な用途に使用することができるが、その照射光に対する高い感度や、優れた画像形成性は、カラーフィルター用ブラックマトリックスの形成に使用した場合に、特に効果的である。ブラックマトリックス形成に使用する場合には、( D ) 色材として、前述したカーボンブラックやチタンブラック等の黒色顔料を使用するか、黒色以外の顔料を複数種類混合し、黒色に調整して使用すればよい。

【 0 1 4 4 】

( E ) 溶剤

本発明の光重合性組成物は、通常、( A ) 有機結合剤、( B ) 光重合開始剤、( C ) 光重合性単量体と、必要に応じて配合される ( D ) 色材や後述する任意成分を ( E ) 溶剤に溶かした状態で使用される。

【 0 1 4 5 】

( E ) 溶剤としては、組成物を構成する各成分を溶解または分散させることができるもので、沸点が 1 0 0 ~ 2 0 0 の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは 1 2 0 ~ 1 7 0 の沸点をもつものである。

【 0 1 4 6 】

このような溶剤としては、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プロピルエーテル、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モノメチルエーテル、プロピレングリコール - t - 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、メトキシメチルペンタノール、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテルのようなグリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

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、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテートのようなグリコールアルキルエーテルアセテート類；

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテルのようなエーテル類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトンのようなケトン類；

エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンのような 1 価または多価アルコール類；

n - ペンタン、n - オクタン、ジイソブチレン、n - ヘキサン、ヘキセン、イソブレン、ジペンテン、ドデカンのような脂肪族炭化水素類；

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビスシクロヘキシルのような脂環式炭化水素類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；

アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、ブチルステアレート、エチルベンゾエート、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 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、 $\gamma$  - ブチロラクトンのような鎖状または環状エステル類；

3 - メトキシプロピオン酸、3 - エトキシプロピオン酸のようなアルコキシカルボン酸類；

ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類；

等が挙げられる。

#### 【0147】

上記に該当する溶剤としては、ミネラルスピリット、バルソル#2、アブコ#18ソルベント、アブコシンナー、ソーカルソルベントNo. 1およびNo. 2、ソルベッソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジグライムのような商品名の市販品が挙げられる。

#### 【0148】

上述した各種溶剤の中でも、揮発性、安定性、各成分の溶解性などの点から、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、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、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、メチルイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、ブチルステアレート、エチルベンゾエート、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 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、 $\gamma$  - ブチロラクトンが好ましく、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、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、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、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 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、 $\gamma$  - ブチロラクトンがより好ましい。

#### 【0149】

これらの溶剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0150】

(F) その他の成分 (任意成分)

本発明の光重合性組成物は、(A)有機結合剤、(B)光重合開始剤、および(C)光

重合性単量体、必要に応じて含有される（Ｄ）色材の他、さらに必要に応じて任意成分が加えられるが、該任意成分としては、例えば顔料分散剤、密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤等が挙げられる。特に、本発明の組成物では黒色顔料等の色材を微細に分散し、且つ、その分散状態を安定化させることが品質安定上重要なため顔料分散剤を配合するのが望ましい。

#### 【０１５１】

顔料分散剤は、（Ｄ）黒色顔料等の色材および（Ａ）有機結合剤の双方に親和性を有するものであり、ノニオン、カチオン、アニオン等の界面活性剤、高分子分散剤等が挙げられる。中でも高分子分散剤が好ましく、特に１級、２級、若しくは３級アミノ基や、ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環等の、塩基性官能基を有する高分子分散剤が有利に使用される。

#### 【０１５２】

塩基性官能基を有する高分子分散剤として好ましい化学構造を具体的に例示するならば、例えば、ポリイソシアネート化合物、分子内に水酸基を１個または２個有する化合物、および同一分子内に活性水素と３級アミノ基を有する化合物を反応させることによって得られる樹脂等が挙げられる。

#### 【０１５３】

上記のポリイソシアネート化合物の例としては、パラフェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４－ジフェニルメタレンジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、 $\alpha$ ， $\omega$ －ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ， $\omega$ －テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、１，８－ジイソシアネート－４－イソシアネートメチルオクタン、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等のトリイソシアネート、およびこれらの三量体、水素付加物、およびこれらのポリオール付加物等が挙げられる。ポリイソシアネートとして好ましいのは有機ジイソシアネートの三量体で、最も好ましいのはトリレンジイソシアネートの三量体とイソホロンジイソシアネートの三量体である。これらは単独で用いても、併用してもよい。

#### 【０１５４】

イソシアネートの三量体の製造方法としては、前記ポリイソシアネート類を適当な三量化触媒、例えば第３級アミン類、ホスフィン類、アルコキシド類、金属酸化物、カルボン酸塩類等を用いてイソシアネート基の部分的な三量化を行い、触媒毒の添加により三量化を停止させた後、未反応のポリイソシアネートを溶剤抽出、薄膜蒸留により除去して目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法が挙げられる。

#### 【０１５５】

同一分子内に水酸基を１個または２個有する化合物としては、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリオレフィングリコール等、およびこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数１～２５のアルキル基でアルコキシ化されたものなどが挙げられる。また、これらの２種類以上の混合物も挙げられる。

#### 【０１５６】

ポリエーテルグリコールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、およびこれら２種類以上の混合物が挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては、アルキレンオキシドを単独または共重合させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン－ブ

ロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキシオクタメチレングリコールおよびそれらの２種以上の混合物が挙げられる。

【０１５７】

ポリエーテルエステルジオールとしては、エーテル基含有ジオールもしくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸とまたはそれらの無水物と反応させるか、またはポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによって得られるもの、例えばポリ（ポリオキシテトラメチレン）アジペート等が挙げられる。

ポリエーテルグリコールとして最も好ましいのはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールまたはこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数１～２５のアルキル基でアルコキシ化された化合物である。

【０１５８】

ポリエステルグリコールとしては、ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等）またはそれらの無水物とグリコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサジオール、１，８－オクタメチレングリコール、２－メチル－１，８－オクタメチレングリコール、１，９－ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、Ｎ－メチルジエタノールアミン等のＮ－アルキルジアルカノールアミン等）とを重縮合させて得られたもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレン／プロピレンアジペート等、または前記ジオール類または炭素数１～２５の１価アルコールを開始剤として用いて得られるポリラクトンジオールまたはポリラクトンモノオール、例えばポリカプロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトンおよびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。

ポリエステルグリコールとして最も好ましいのはポリカプロラクトングリコールまたは炭素数１～２５のアルコールを開始剤としたポリカプロラクトンである。

【０１５９】

ポリカーボネートグリコールとしては、ポリ（１，６－ヘキシレン）カーボネート、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレン）カーボネート等が挙げられ、ポリオレフィングリコールとしてはポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。

同一分子内に水酸基を１個または２個有する化合物の数平均分子量は３００～１０，０００、好ましくは５００～６，０００、さらに好ましくは１，０００～４，０００である。

【０１６０】

本発明に用いられる、同一分子内に活性水素と３級アミノ基を有する化合物について説明する。

活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子に直接結合している水素原子としては、水酸基、アミノ基、チオール基等の官能基中の水素原子が挙げられ、中でもアミノ基、特に１級アミノ基の水素原子が好ましい。３級アミノ基は、特に限定されないが、例えば炭素数１～４のアルキル基を有するアミノ基、またはヘテロ環構造、より具体的にはイミダゾール環またはトリアゾール環、などが挙げられる。



## 【 0 1 6 1 】

このような、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を例示するならば、N, N - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジエチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジプロピル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジブチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N - ジエチルエチレンジアミン、N, N - ジプロピルエチレンジアミン、N, N - ジブチルエチレンジアミン、N, N - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N - ジエチル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N - ジプロピル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N - ジブチル - 1, 4 - ブタンジアミン等が挙げられる。

## 【 0 1 6 2 】

また、3級アミノ基がN含有ヘテロ環であるものとして、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環等のN含有ヘテロ5員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、アクリジン環、イソキノリン環、等のN含有ヘテロ6員環が挙げられる。これらのN含有ヘテロ環として好ましいものはイミダゾール環またはトリアゾール環である。

## 【 0 1 6 3 】

これらのイミダゾール環とアミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、1 - (3 - アミノプロピル)イミダゾール、ヒスチジン、2 - アミノイミダゾール、1 - (2 - アミノエチル)イミダゾール等が挙げられる。また、トリアゾール環とアミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - (2 - アミノ - 5 - クロロフェニル) - 3 - フェニル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3, 5 - ジオール、3 - アミノ - 5 - フェニル - 1 H - 1, 3, 4 - トリアゾール、5 - アミノ - 1, 4 - ジフェニル - 1, 2, 3 - トリアゾール、3 - アミノ - 1 - ベンジル - 1 H - 2, 4 - トリアゾール等が挙げられる。

## 【 0 1 6 4 】

なかでも、N, N - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N - ジエチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1 - (3 - アミノプロピル)イミダゾール、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールが好ましい。

## 【 0 1 6 5 】

分散剤原料の好ましい配合比率はポリイソシアネート化合物100重量部に対し、同一分子内に水酸基を1個または2個有する数平均分子量300～10,000の化合物が10～200重量部、好ましくは20～190重量部、さらに好ましくは30～180重量部、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物は0.2～25重量部、好ましくは0.3～24重量部である。

## 【 0 1 6 6 】

塩基性官能基を有する高分子分散剤のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は1,000～200,000、好ましくは2,000～100,000、より好ましくは3,000～50,000の範囲である。塩基性官能基を有する高分子分散剤の分子量が1,000未満では分散性および分散安定性が劣り、200,000を超えると溶解性が低下し分散性が劣ると同時に反応の制御が困難となる。高分子分散剤の製造はポリウレタン樹脂製造の公知の方法に従って行われる。

## 【 0 1 6 7 】

塩基性官能基を有する高分子分散剤を製造する際の溶媒としては、通常、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、ダイアセトンアルコール、イソブ

ロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキサイド等の非プロトン性極性溶媒等が用いられる。

【0168】

上記製造に際して、通常、ウレタン化反応触媒が用いられる。ウレタン化反応触媒としては例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系、鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン系等が挙げられる。

【0169】

同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の導入量は反応後のアミン価で1 ~ 100 mg - KOH / g の範囲に制御するのが好ましい。より好ましくは5 ~ 95 mg - KOH / g の範囲である。アミン価は、塩基性アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてKOHのmg数で表した値である。アミン価が上記範囲未満であると分散能力が低下する傾向があり、また、上記範囲を超えると現像性が低下しやすくなる。

なお、以上の反応で高分子分散剤にイソシアネート基が残存する場合にはさらに、アルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を漬すと生成物の経時安定性が高くなるので好ましい。

【0170】

{ 配合割合 }

本発明の光重合性組成物において、(B)光重合開始剤は、(A)有機結合剤100重量部に対して通常0.1 ~ 50重量部、好ましくは1 ~ 45重量部、(C)光重合性単量体は(A)有機結合剤100重量部に対して通常0 ~ 200重量部、好ましくは3 ~ 180重量部の範囲で用いられるが、特に、本発明では、前記オキシムエステル系化合物(I)を(A)有機結合剤と(C)光重合性単量体の合計100重量部に対して5重量部以上、特に8 ~ 20重量部含むことが好ましい。

【0171】

また、黒色顔料等の(D)色材の配合量は、(E)溶剤を除いた全固形分中、通常30 ~ 70重量%、好ましくは35 ~ 65重量%である。

さらに前述の増感色素の配合量は、(A)有機結合剤100重量部に対して通常0 ~ 30重量部、好ましくは0 ~ 10重量部である。

また、顔料分散剤として高分子分散剤を使用する場合、その使用割合は(D)色材に対して0.1 ~ 30重量%が好ましく、特に0.5 ~ 25重量%が好ましい。

【0172】

(B)光重合開始剤が上記範囲未満であると低感度となり作業効率の点で劣る場合があり、また、上記範囲を超えると塗膜形成機能に悪影響を与えやすい。

(C)光重合性単量体が上記範囲未満であると架橋密度低下による耐久性、耐熱性等に問題が出やすく、また、上記範囲を超えると現像性が低下する問題が発生することがある。

(D)色材が上記範囲未満であると、遮光性等の着色性が低下するため、特にBM用光重合性組成物の場合には、十分な光学濃度を有する樹脂BMを形成するのが困難となる場合がある。逆に、上記範囲を超えると感度、解像性、現像性等の低下が激しくなるため画像形成が困難となる傾向がある。

【0173】

なお、本発明の光重合性組成物は、前述の(E)溶剤を用いて、その固形分濃度が5 ~ 50重量%、好ましくは10 ~ 30重量%の範囲となるように調液されることが望ましい。

【0174】

{ 製造方法 }

次に本発明の光重合性組成物の製造方法について説明する。

本発明の光重合性組成物が色材として顔料を含有する場合、通常、色材はあらかじめペ

イントコンディショナー、サンドグライnder、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理するのが好ましい。分散処理により色材が微粒子化されるためレジストの塗布特性の向上が達成される。また、色材として黒色顔料を使用した場合は遮光能力の向上に寄与する。

【0175】

分散処理においては黒色顔料と溶剤または分散機能を有する有機結合剤、あるいは前記した顔料分散剤をさらに併用した系にて処理するのが好ましい。特に高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。また、レジスト液として配合する全成分を同時に混合した液での分散処理は、分散時に生じる発熱のため高反応性の成分が変性するおそれがあるので好ましくない。

【0176】

サンドグライnderで分散させる場合には、0.1～8mm径のガラスビーズまたはジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散させる条件は、通常、温度は0 から100 であり、好ましくは、室温から80 の範囲である。分散時間はインキの組成（色材、溶剤、分散剤）およびサンドグライnderの装置サイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。レジストの20度光沢値が100～200の範囲となるようにインキの光沢を制御するのが分散の目安である。レジスト光沢が低い場合には分散処理が十分でなく荒い顔料粒子が残っていることが多く、現像性、密着性、解像性等の点で不十分である。また、光沢値を上記範囲を超えるまで分散処理すると超微粒子が多数生じるために却って分散安定性が損なわれることになりやすい。

【0177】

次に上記分散処理により得られたインキとレジスト成分として必要な上記の他の成分を添加、混合し均一な溶液とする。製造工程においては微細なゴミが感光液に混じることが多いため、得られたレジスト感光液はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。

【0178】

[カラーフィルター]

次に、本発明の光重合性組成物を用いたカラーフィルターについて、その製造方法に従って説明する。

なお、本発明の光重合性組成物は、カラーフィルターにおけるブラックマトリックスのみならず、画素の形成にも用いることができ、また液晶表示装置におけるフォトスペーサーやリブ（液晶分割配向突起）等の形成に使用することもできる。

以下の説明は、本発明の光重合性組成物を、カラーフィルターにおけるブラックマトリックスの形成に使用する場合を例に説明する。

【0179】

本発明のカラーフィルターを製造するには、まず、透明基板上に、本発明の光重合性組成物を塗布して乾燥した後、該試料の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化により遮光用樹脂BM画像を形成し、さらにこの操作をRGB3色について各々繰り返し、カラーフィルター画像を形成する。

【0180】

{透明基板}

ここで用いる透明基板は、カラーフィルター用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン等の熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックシートが好ましく用いられる。

【0181】

このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、予め、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処

理等を行うこともできる。

【0182】

{ 光重合性組成物の塗布および乾燥 }

透明基板への光重合性組成物の塗布方法は特に限定されないが、通常、スピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置を用いて行われる。

塗布後の乾燥においてはホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができ、好ましい乾燥条件は40～150、乾燥時間は10秒～60分の範囲である。

【0183】

塗布、乾燥後の樹脂BMの膜厚は、0.1～2μm、好ましくは0.1～1.5μm、さらに好ましくは0.1～1μmの範囲とするのがよい。なお、本発明のカラーフィルターの樹脂BMは、遮光性の点から膜厚1μmにおいて、光学濃度が3.0以上であるのが好ましい。また、顔料等の固型分の分散状態の指標として、BMの20度光沢値が100～200であるのが有利である。

【0184】

{ 露光および現像 }

露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【0185】

現像処理に用いる溶剤は、未露光部のレジスト膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けない。例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用することができる。しかしながら、有機溶剤は環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などをもつものが多いため、このような危険性の無いアルカリ現像液を使用するのが好ましい。

【0186】

このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機のアルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩等の有機のアルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。

アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、水酸基またはカルボキシル基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。

【0187】

例えば、現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0188】

現像処理方法については特に制限は無いが、通常、10～50、好ましくは15～45の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

【0189】

上記光重合性組成物の塗布、乾燥、露光、現像をBMおよびRGB3色について行って、カラーフィルターを作製する。この際、本発明の光重合性組成物はBMの形成にもRGBの画素形成にも用いることができる。

なお、本発明の光重合性組成物を用いてカラーフィルターの画素を形成する場合には、

非常に高感度、高解像力であるため、ポリビニルアルコール等の酸素遮断層を設けることなく露光、現像して画像を形成することが可能である。

#### 【0190】

##### [ 液晶表示装置 ( パネル ) ]

本発明の液晶表示装置は、前記のカラーフィルターを使用して、次の様にして製造することができる。

まず、カラーフィルター上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサーを配置した後、対向基板と貼り合わせて液晶セルを形成する。次いで、形成した液晶セルに液晶を注入し、対向電極に結線して完成する。

#### 【0191】

配向膜は、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法やフレキソ印刷法が採用され、配向膜の厚さは、通常、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ とされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行った後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調節し得る表面状態に加工される。

#### 【0192】

スペーサーは、対向基板とのギャップ ( 隙間 ) に応じた大きさのものが使用され、通常  $2 \sim 8 \mu\text{m}$  のものが好適である。カラーフィルター基板上に、フォトリソグラフィー法によって透明樹脂膜のフォトスペーサー ( PS ) を形成し、これをスペーサーの代わりに活用することもできる。対向基板としては、通常、アレイ基板が使用され、特に TFT ( 薄膜トランジスター ) 基板が好適である。

#### 【0193】

対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常  $2 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂などのシール材によって封止する。シール材は、UV照射および/または加熱によって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

#### 【0194】

周辺がシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記の液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶セル内に液晶を注入する。液晶セル内の減圧度は、通常  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 、好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  である。また、減圧時に液晶セルを加温するのが好ましく、加温温度は、通常  $30 \sim 100$ 、好ましくは  $50 \sim 90$  である。減圧時の加温保持は、通常  $10 \sim 60$  分間の範囲とされ、その後に液晶中に浸漬される。液晶が注入された液晶セルは、UV硬化樹脂の硬化により、液晶注入口を封止することによって、液晶表示装置 ( パネル ) が完成する。

#### 【0195】

液晶の種類は、特に制限されず、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物など、従来公知の液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶などの何れでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメクティック液晶、コレステリック液晶などが知られているが、これらの何れであってもよい。

#### 【0196】

##### [ その他の用途 ]

本発明の光重合性組成物は、上述のようなカラーフィルターの樹脂BMやRGB3色素以外に、フォトスペーサーやリブ ( 液晶分割配向突起 ) の形成にも用いることができる。

以下、この使用形態について説明する。

#### 【0197】

##### < フォトスペーサー >

フォトスペーサーは、本発明の光重合性組成物を基板に塗布、乾燥、露光、現像、熱硬化処理することにより形成される。

フォトスペーサーの形成に当たり、本発明の光重合性組成物は、通常溶剤に溶解或いは

分散された状態で、基板上へ供給される。その供給方法としては、従来公知の方法、例えば、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法などによって行うことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピンコート法によった際に付着するミストなどの影響が全くない、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

塗布量は、乾燥膜厚として、通常  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲である。また乾燥膜厚あるいは最終的に形成されたスペーサーの高さが、基板全域に渡って均一であることが重要である。ばらつきが大きい場合には、液晶パネルにムラ欠陥を生ずることとなる。またインクジェット法や印刷法などにより、パターン状に供給されてもよい。

#### 【0198】

基板上に光重合性組成物を供給した後の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥法によるのが好ましい。また温度を高めず、減圧チャンパー内で乾燥を行う、減圧乾燥法を組み合わせてもよい。乾燥の条件は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて適宜選択することができる。乾燥条件は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて、通常は、 $40 \sim 100$  の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは  $50 \sim 90$  の温度で30秒～3分間の範囲で選ばれる。

#### 【0199】

露光は、光重合性組成物の塗布膜上に、ネガのマスクパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線または可視光線の光源を照射して行う。またレーザー光による走査露光方式によってもよい。この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、光重合性層上にポリビニルアルコール層などの酸素遮断層を形成した後に露光を行ってもよい。上記の露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプなどのランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、青紫色半導体レーザー、近赤外半導体レーザーなどのレーザー光源などが挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルターを利用することもできる。

#### 【0200】

上記の露光を行った後、アルカリ性化合物と界面活性剤とを含む水溶液、または有機溶剤を用いる現象によって、基板上に画像パターンを形成することができる。この水溶液には、さらに有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料または顔料を含ませることができる。

#### 【0201】

アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウムなどの無機アルカリ性化合物や、モノ・ジ・またはトリエタノールアミン、モノ・ジ・またはトリメチルアミン、モノ・ジ・またはトリエチルアミン、モノ・またはジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノ・ジ・またはトリエイソプロパノールアミン、エチレンジイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、コリンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0202】

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸

塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤が挙げられる。

【0203】

有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用することもできる。

【0204】

現像の後の基板には、熱硬化処理を施すのが好ましい。この際の熱硬化処理条件は、温度は100～280の範囲、好ましくは150～250の範囲で選ばれ、時間は5～60分間の範囲で選ばれる。

【0205】

<リブ（液晶分割配向突起）>

リブ（液晶分割配向突起）とは、液晶表示装置の視野角を改善するために、透明電極上に形成する突起をいい、前記突起のスロープを利用して液晶を局所的に傾け、一画素内で液晶を多方向に分割させるものである。

【0206】

本発明の光重合性組成物によりリブを形成するには、BMとRGBの3色画素を形成し、カラーフィルター、さらにその上に150nm厚のITOを蒸着した通常0.1～2mm厚の透明基板上に、本発明の光重合性組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置を用いて塗布する。組成物の塗布膜厚は通常0.5～5μmである。該組成物からなる塗布膜を乾燥した後、乾燥塗膜上にフォトリソマスクを置き、該フォトリソマスクを介して画像露光する。露光後、未露光の未硬化部分を現像にて除去することにより、画素を形成する。通常、現像後得られる画像は、5～20μmの巾の細線再現性が求められ、高画質のディスプレイの要求からより高精細な細線再現性が要求される傾向にある。高精細な細線を安定し再現する上で、現像後の細線画像の断面形状は、非画像と画像部のコントラストが明瞭な矩形型が、現像時間、現像液経時、現像シャワーの物理刺激などの現像マージンが広く好ましい。

【0207】

本発明の光重合性組成物を用いた場合、現像後の画像は、矩形型に近い断面形状を有している。リブの形状に必要なアーチ状の形状を得るために、通常150以上、好ましくは180以上、さらに好ましくは200以上、通常400以下、好ましくは300以下、さらに好ましくは280以下で、且つ、通常10分以上、好ましくは15分以上、さらに好ましくは20分以上、通常120分以下、好ましくは60分以下、さらに好ましくは40分以下の加熱処理を施し、矩形の断面形状をアーチ状の形状に変形させ、巾0.5～20μm高さ0.2～5μmのリブを形成させる。

この加熱時の変形の範囲としては光重合性組成物と加熱条件を適宜調整し、加熱前の細線画像（矩形画像断面形状）の側面と基板平面から形成される接触角（W1）が上記加熱処理後の細線画像の側面と基板平面から形成される接触角（W2）を比較した場合、W1/W2が通常1.2以上、好ましくは1.3以上、さらに好ましくは1.5以上、通常1.0以下、好ましくは0.8以下になるようにする。加熱温度が高い程、または加熱時間が長い程変形率が大きく、反対に加熱温度が低い程、または加熱時間が短い程その変形率は低い。

【実施例】

【0208】

以下実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0209】

[合成例1（カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂の合成）]

500mL四つ口フラスコ中に、下記式（a-1）で表されるビスフェノールフルオレ

ン型エポキシ樹脂 245 g (エポキシ当量 245) とテトラメチルアンモニウムクロライド 110 mg、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール 100 mg およびアクリル酸 72.0 g と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 g を仕込み、これに 25 mL / 分の速度で空気を吹き込みながら 90 ~ 100 で加熱溶解した。

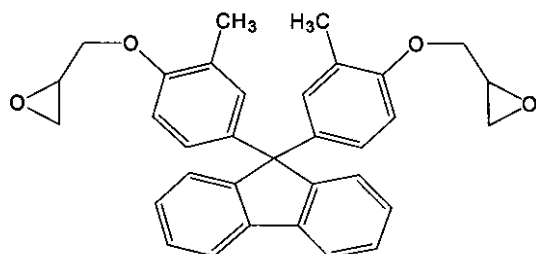
次に、溶液が白濁した状態のまま徐々に昇温し、120 に加熱して完全溶解させた。ここで溶液は次第に透明粘稠になったがそのまま撹拌を継続した。この間、酸価を測定し、1.0 mg - KOH / g 未満になるまで加熱撹拌を続けた。酸価が目標に達するまで 12 時間を要した。そして室温まで冷却し、ビスフェノールフルオレン型エポシアクリレートを得た。

次いで、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポシアクリレート 617.0 g にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 g を加えて溶解した後、ビスフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二酸無水物 73.5 g および臭化テトラエチルアンモニウム 1 g を混合し、徐々に昇温して 110 ~ 115 で 4 時間反応させた。

酸無水物基の消失を確認した後、1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸 38.0 g を混合し、90 で 6 時間反応させ、酸価 100 mg - KOH / g、分子量 (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量、以下同様) 4200 の樹脂を得た。

【0210】

【化22】



(a-1)

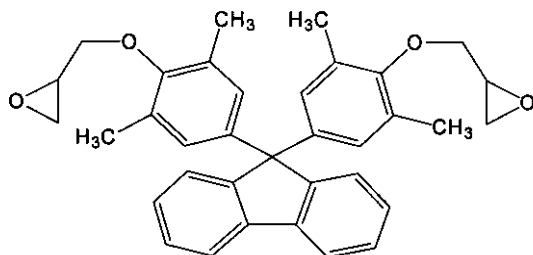
【0211】

[ 合成例 2 (カルボキシル基を有するエポシアクリレート樹脂の合成) ]

式 (a-1) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂の代わりに、下記式 (a-2) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 261) 261 g を用いた以外は、合成例 1 と同様に合成し、酸価 103 mg - KOH / g、分子量 4400 の樹脂を得た。

【0212】

【化23】



(a-2)

【0213】

[ 合成例 3 (カルボキシル基を有するエポシアクリレート樹脂の合成) ]

式 (a-1) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂の代わりに、上記式 (a-2) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 261)



261 g を用い、ピフェニル - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二酸無水物の添加量 73.5 g のところを 28.3 g、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロ無水フタル酸の添加量 38.0 g のところを 117 g と変更した以外は合成例 1 と同様に合成し、酸価 109 mg - KOH / g、分子量 2600 の樹脂を得た。

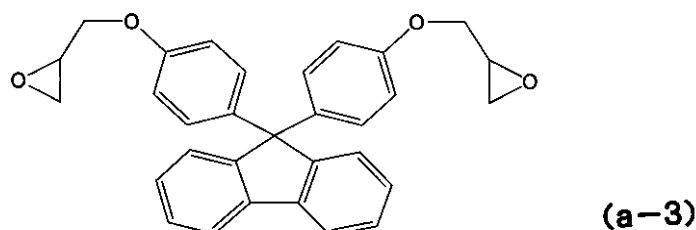
【0214】

[ 合成例 4 ( カルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂の合成 ) ]

式 ( a - 1 ) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂の代わりに、下記式 ( a - 3 ) で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂 ( エポキシ当量 235 ) 235 g を用いた以外は合成例 1 と同様に合成し、酸価 100 mg - KOH / g、分子量 3900 の樹脂を得た。

【0215】

【化 2 4】



【0216】

[ 合成例 5 ( 高分子分散剤溶液の調製 ) ]

トリレンジイソシアネートの三量体 ( 三菱化学社製、マイテック GP750A、樹脂固形分 50 重量%、酢酸ブチル溶液 ) 32 g と触媒としてジブチルチンジラウレート 0.02 g 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 ( PGMEA ) 47 g で希釈溶解した。

攪拌下に、これに、片末端がメトキシ基となっている数平均分子量 1,000 のポリエチレングリコール ( 日本油脂社製、ユニオックス M - 1000 ) 14.4 g と数平均分子量 1,000 のポリプロピレングリコール ( 三洋化成工業社製、サンニックス PP - 1000 ) 9.6 g との混合物を滴下した後、70℃ でさらに 3 時間反応させた。

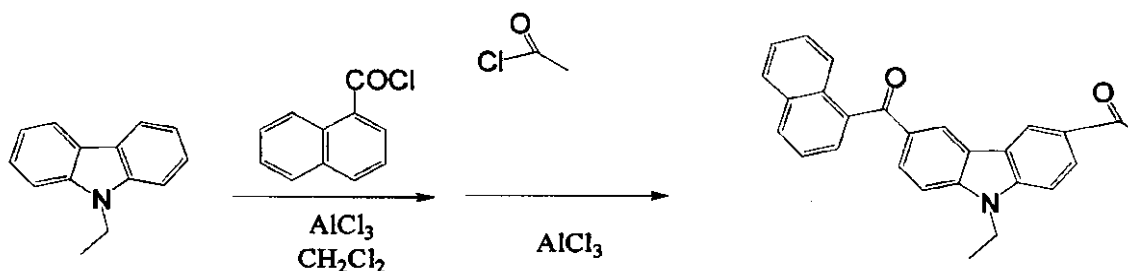
次に、N, N - ジメチルアミノ - 1, 3 - プロパンジアミン 1 g を加え、40℃ でさらに 1 時間反応させた。このようにして得られた高分子分散剤を含有する溶液のアミン価を中和滴定により求めたところ 14 mg - KOH / g であった。また、樹脂含有量をドライアップ法 ( 150℃ で 30 分間、ホットプレート上で溶剤を除去し重量変化量により樹脂濃度を算出 ) により求めたところ 40 重量% であった。

【0217】

[ 合成例 6 ( オキシムエステル系化合物 B - 1 の合成 ) ]

< ジケトン体 >

【化 2 5】



【0218】

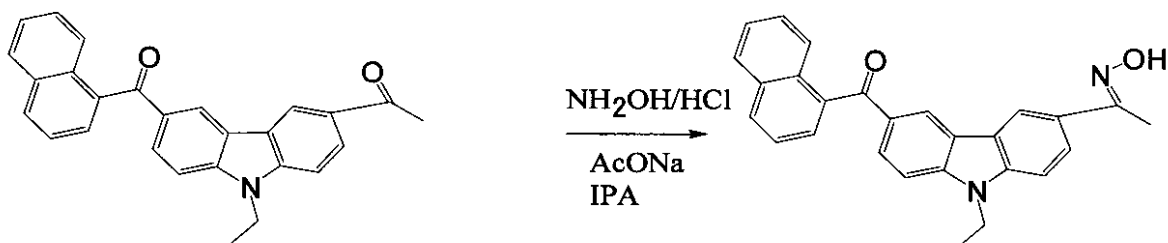
エチルカルバゾール ( 5 g、25.61 mmol ) と 1 - ナフトイルクロリド ( 5.1

3 g、26.89 mmol) を 30 ml のジクロロメタンに溶解し、氷水バスにて 2 に冷却して攪拌し、 $AlCl_3$  (3.41 g、25.61 mmol) を添加した。さらに室温にて 3 時間攪拌後、反応液にアセチルクロリド (2.11 g、26.89 mmol) の 15 ml ジクロロメタン溶液を加え、 $AlCl_3$  (4.1 g、30.73 mmol) を添加し、さらに 1 時間 30 分攪拌した。反応液を氷水 200 ml にあけ、ジクロロメタン 200 ml を添加し有機層を分液した。回収した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートし、白色固体 (10 g) を得た。

【0219】

< オキシム体 >

【化26】



【0220】

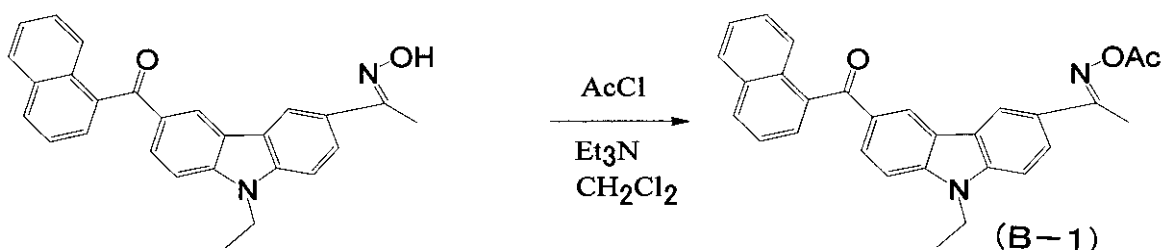
ジケトン体 (1.4 g、3.59 mmol)、 $NH_2OH \cdot HCl$  (0.261 g、3.76 mmol)、および酢酸ナトリウム (0.32 g、3.9 mmol) をイソプロパノール 15 ml に混合し、3 時間還流した。

全体をエバポレートし、酢酸エチル 30 ml を加え、飽和食塩水 30 ml で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートして固体 1.82 g を得た。これをカラムクロマトグラフィーにて精製して、結晶 1.09 g を得た。

【0221】

< オキシムエステル体 >

【化27】



【0222】

オキシム体 (1.09 g、2.67 mmol) とアセチルクロリド (1.04 g、13.4 mmol) をジクロロメタン 20 g に溶解して氷冷し、トリエチルアミン (1.35 g、13.4 mmol) を滴下して、さらに室温で 4 時間反応した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、水を入れジクロロメタン 30 g を入れて有機層を分液し、 $NH_4Cl$  水溶液で 2 回、5%  $Na_2CO_3$  水溶液で 3 回洗浄後、飽和食塩水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレートした。残渣を酢酸エチル/ヘキサン = 2/1 のカラムで精製して 0.79 g の白色結晶を得た。

【0223】

NMR 1.50 (t, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 4.45 (q, 2H), 7.45 - 7.7 (m, 6H), 7.95 - 8.1 (m, 4H), 8.18 (dd, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.63 (d, 1H)

【0224】

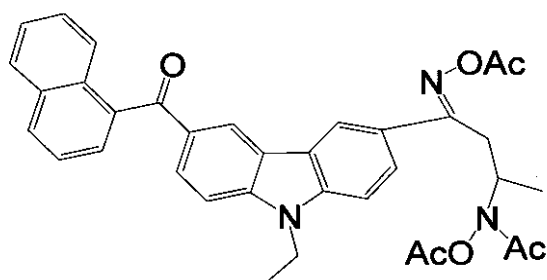
[ 合成例 7 ( オキシムエステル系化合物 B - 2 の合成 ) ]

合成例 6 と同様にして下記オキシムエステル系化合物 (B - 2) を合成した。

NMR 1.20 (t, 3H), 1.51 (t, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.15 - 3.75 (m, 2H), 4.45 (q, 2H), 7.45 - 7.7 (m, 6H), 7.95 - 8.1 (m, 4H), 8.17 (dd, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.67 (d, 1H)

【0225】

【化28】



(B-2)

【0226】

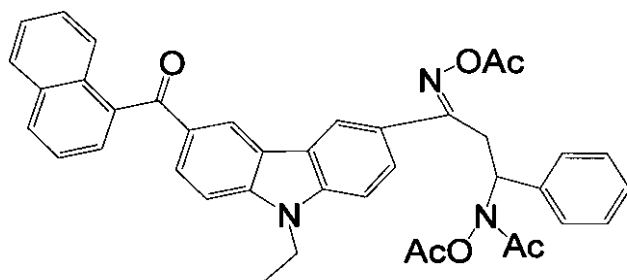
[ 合成例 8 ( オキシムエステル系化合物 B - 7 の合成 ) ]

合成例 6 と同様にして下記オキシムエステル系化合物 (B - 7) を合成した。

NMR 1.50 (t, 3H), 1.18 (d, 3H), 1.50 (t, 3H), 1.83 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.6 - 3.83 (m, 2H), 4.43 (q, 2H), 4.9 (br, 1H), 7.22 - 7.33 (m, 4H), 7.44 - 7.68 (m, 6H), 7.87 - 8.1 (m, 4H), 8.16 (dd, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.60 (d, 1H)

【0227】

【化29】



(B-7)

【0228】

[ 合成例 9 ( オキシムエステル系化合物 B - 10 の合成 ) ]

合成例 6 と同様にして下記オキシムエステル系化合物 (B - 10) を合成した。

NMR 1.21 (d, 3H), 1.51 (t, 3H), 1.84 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.2 - 3.4 (m, 2H), 4.43 (q, 2H), 4.9 (br, 1H), 7.4 - 7.6 (m, 4H), 7.92 - 8.0 (m, 3H), 8.02 (dd, 1H), 8.18 (dd, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.83 (d, 1H)

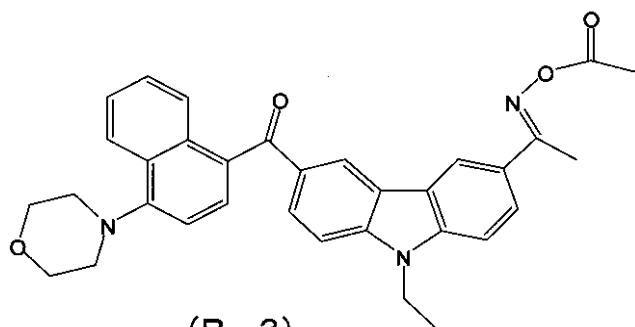
【0229】

CC(=O)ON(C(C)C)C(C)C/N=C/c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2CCc4cc5c(cc4)sc6ccccc65C(=O)c7ccccc7

(B - 10)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.48 (t, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 3.23 (t, 4H), 4.03 (t, 4H), 4.42 (q, 2H), 7.13 (d, 1H), 7.43 - 7.57 (m, 4H), 7.61 (d, 1H), 7.94 - 7.97 (dd, 1H), 8.15 - 8.2 (m, 2H), 8.3 (d, 1H), 8.39 (d, 1H), 8.59 (d, 1H).

## 【化 3 2】

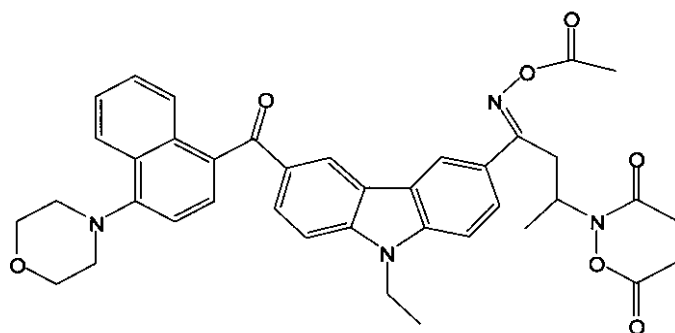


(B-3)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.18 (d, 3H), 1.48 (t, 3H), 1.82 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.22 (t, 4H), 3.29 (m, 1H), 4.03 (t, 4H), 4.41 (q, 2H), 7.12 (d, 1H), 7.43 - 7.56 (m, 4H), 7.61 (d, 1H), 7.93 (dd, 1H), 8.14 (dd, 1H), 8.18 - 8.22 (m, 1H), 8.27 - 8.32 (m, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.64 (d, 1H).

【 0 2 3 3 】

## 【化 3 3】



(B-4)

## 【0234】

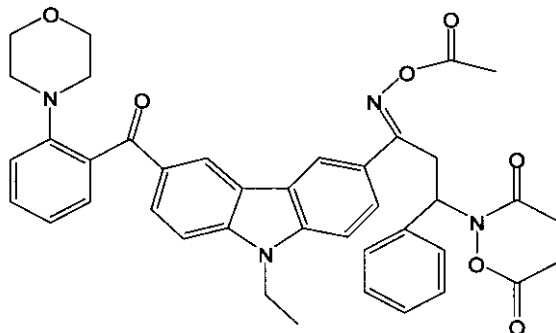
[ 合成例 12 ( オキシムエステル系化合物 B - 6 の合成 ) ]

合成例 6 と同様にして下記オキシムエステル系化合物 ( B - 6 ) を合成した。

NMR 1.48 ( t , 3 H ) , 1.84 ( s , 3 H ) , 2.04 ( s , 3 H ) , 2.26 ( s , 3 H ) , 2.96 ( t , 4 H ) , 3.26 ( t , 4 H ) , 4.6 - 4.8 ( m , 1 H ) , 4.41 ( quartet , 2 H ) , 7.11 ( doublet , 1 H ) , 7.17 ( t , 1 H ) , 7.25 - 7.30 ( m , 5 H ) , 7.39 - 7.52 ( m , 4 H ) , 7.86 ( dd , 1 H ) , 8.00 ( dd , 1 H ) , 8.30 ( d , 1 H ) , 8.56 ( d , 1 H ) .

## 【0235】

## 【化 3 4】



(B-6)

## 【0236】

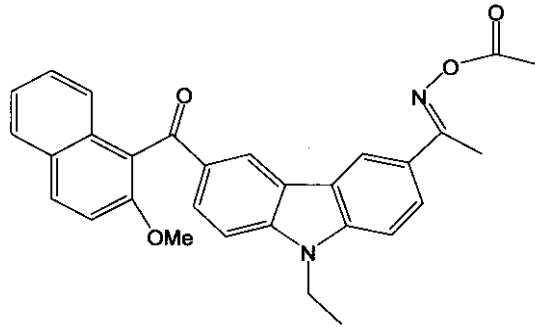
[ 合成例 13 ( オキシムエステル系化合物 B - 5 の合成 ) ]

合成例 6 と同様にして下記オキシムエステル系化合物 ( B - 5 ) を合成した。

NMR 1.46 ( t , 3 H ) , 2.26 ( s , 3 H ) , 2.46 ( s , 3 H ) , 3.87 ( s , 3 H ) , 4.39 ( q , 2 H ) , 7.10 ( s , 1 H ) , 7.3 ( s , 1 H ) , 7.4 - 7.5 ( m , 3 H ) , 7.55 - 7.60 ( m , 1 H ) , 7.84 ( t , 1 H ) , 7.88 ( s , 1 H ) , 8.1 - 8.2 ( dd , 2 H ) , 8.61 ( d , 1 H ) , 8.65 ( d , 1 H ) .

## 【0237】

## 【化 3 5】



(B-5)

## 【 0 2 3 8 】

## [ 有機結合剤の種類 ]

以下の実施例および比較例では、有機結合剤として以下のものを用いた。

## 【 0 2 3 9 】

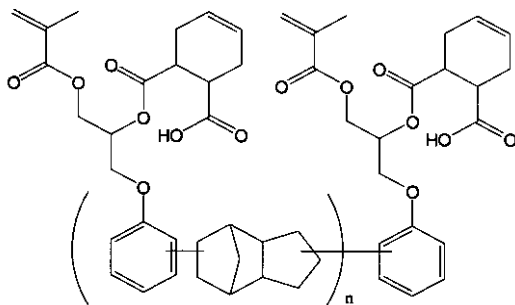
A - 1 ; 合成例 1 で合成したカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂

A - 2 ; 合成例 2 で合成したカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂

A - 3 ; 合成例 1 で合成したカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂と合成例 3 で合成したカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂の 1 : 1 (重量比) 混合物

A - 4 ; 重量平均分子量 2 0 0 0、酸価 1 0 0 m g - K O H / g の下記有機結合剤

## 【化 3 6】



A-4

A - 5 ; A C A 2 0 0 M (ダイセル化学工業社製。アクリル系ポリマーのカルボン酸基に、エポキシ基を有したアクリルモノマーを付加させてなるポリマー。すなわち側鎖にアクリル基を有するアクリル系ポリマー)

A - 6 ; 合成例 4 で合成したカルボキシル基を有するエポキシアクリレート樹脂

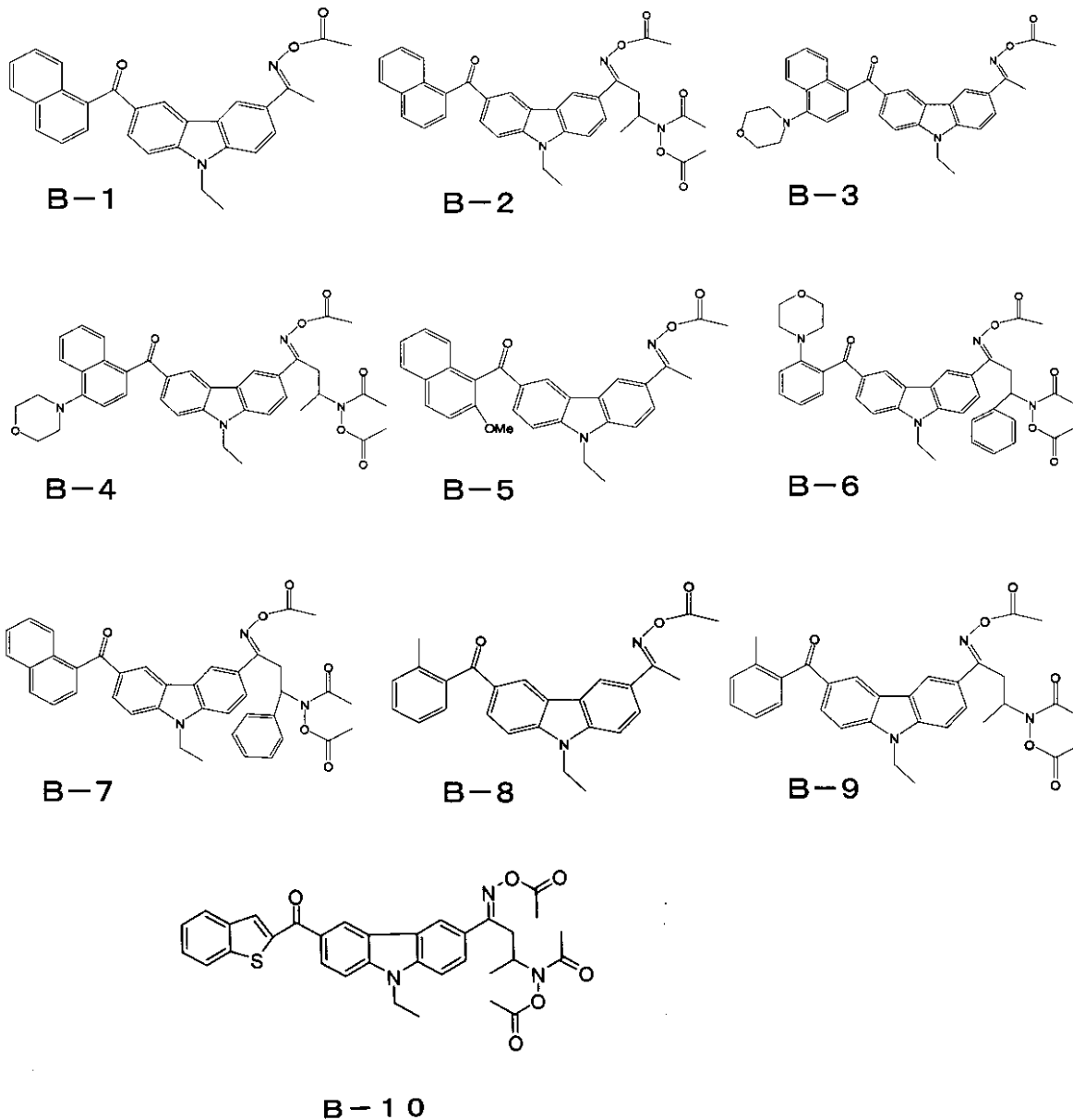
## 【 0 2 4 0 】

## [ 光重合開始剤の種類 ]

以下の実施例および比較例では、光重合開始剤として以下のものを用いた。

## 【 0 2 4 1 】

## 【化 3 7】



## 【0242】

なお、B-8：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「OXE-02」、B-9：特開平2006-36750号公報記載の化合物、である。

## 【0243】

[ 実施例1～12および比較例1～2（ブラックレジストの評価） ]

## &lt; カーボンブラックの分散 &gt;

カラー用カーボンブラック（三菱化学社製、MA-220）50重量部、合成例5で調製した高分子分散剤を固形分として5重量部の割合で、かつ固形分濃度が50重量%となるようにカーボンブラック、高分子分散剤溶液およびPGMEAを加えた。分散液の全重量は50gであった。これを攪拌機によりよく攪拌しプレミキシングを行った。

次に、ペイントシェーカーにより25～45の範囲で6時間分散処理を行った。ビーズは0.5mmのジルコニアビーズを用い、分散液と同じ重量を加えた。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離した。

## 【0244】

## &lt; レジスト液の調合 &gt;

上述したカーボンブラックの分散インキを用いて固形分として下記の配合割合となるように各成分を加えスターラーにより攪拌、溶解させ、ブラックレジスト感光液を調製した。

# 【 0 2 4 5 】

## ( 配合割合 )

### ( 1 ) 黒色顔料

カーボンブラック ( 三菱化学社製、 M A - 2 2 0 ) 5 0 g

### ( 2 ) 有機結合剤

表 1 に記載の化合物 2 5 g

### ( 3 ) 光重合性単量体：エチレン性化合物

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1 4 g

### ( 4 ) 光重合開始剤

表 1 に記載の光重合開始剤 1 4 g

### ( 5 ) 有機溶剤

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 0 0 g

### ( 6 ) 高分子分散剤 ( 合成例 5 で調製したもの )

5 g

### ( 7 ) 界面活性剤 ( 住友 3 M 社製、 F C - 4 3 0 )

1 0 0 p p m

# 【 0 2 4 6 】

## < レジストの評価 >

ブラックレジスト感光液をスピンコーターにてガラス基板 ( コーニング社製、 7 0 5 9 ) に塗布し、ホットプレートで 8 0 、 1 分間乾燥した。乾燥後のレジストの膜厚を触針式膜厚計 ( テンコール社製、 - ステップ ) で測定したところ 1  $\mu$  m であった。次に、このサンプルをマスクを通して高圧水銀灯で露光量を変えて像露光した。温度 2 5 、濃度 0 . 8 重量 % 炭酸ナトリウム水溶液を用いてスプレー現像することによりレジストパターンを得た。

感度、解像力および遮光性を下記の基準で評価し、表 1 に示す結果を得た。

# 【 0 2 4 7 】

## 1 . 感度

2 0  $\mu$  m のマスクパターンを寸法通り形成できる適正露光量 ( m j / c m <sup>2</sup> ) をもって表示した。すなわち、露光量の少ないレジストは低露光量で画像形成が可能であるため高感度であることを示す。

# 【 0 2 4 8 】

## 2 . 残渣

未露光部が溶解する時間において、レジストが完全に現像除去されているべき、未露光部の詳細観察を行い、下記基準で評価した。

完全に膜がみられない。 :

白い膜が薄くみられるが、さらに時間を 2 倍に延長することにより、完全に膜がみられなくなる。 :

白い膜がみられる。時間を 2 倍に延長しても膜は残っている。 : x

# 【 0 2 4 9 】

## 3 . 耐アルカリ性

2 0  $\mu$  m のマスクパターンを忠実に再現する露光量において、現像時間を 8 0 秒とした解像可能なレジスト最小パターン寸法を 2 0 0 倍の倍率で顕微鏡観察し、下記基準で評価した。

最小パターン寸法が 1 0  $\mu$  m 以下 :

最小パターン寸法が 1 0 ~ 1 5  $\mu$  m :

最小パターン寸法が 1 5  $\mu$  m を超える : x

# 【 0 2 5 0 】

## 4 . 遮光性

画線部の光学濃度 ( O D ) をマクベス反射濃度計 ( コルモルゲン社製、 T R 9 2 7 ) で



測定した。なお、OD値は遮光能力を示す数値であり数値が大きい程高遮光性であることを示す。

【 0 2 5 1 】

【 表 1 】

	使用材料		評価結果			
	有機結合剤	光重合開始剤	感度 (mJ)	残渣	耐アルカリ性	遮光性 (OD値)
実施例1	A-1	B-1	7	○	○	3.8
実施例2	A-1	B-2	6	○	◎	3.8
実施例3	A-1	B-3	3	○	○	3.8
実施例4	A-1	B-4	3	○	◎	3.8
実施例5	A-1	B-5	8	○	○	3.8
実施例6	A-1	B-6	15	○	◎	3.8
実施例7	A-1	B-7	5	○	◎	3.8
実施例8	A-2	B-2	4	○	◎	3.8
実施例9	A-3	B-2	4	○	◎	3.8
実施例10	A-4	B-2	7	○	◎	3.8
実施例11	A-6	B-2	6	△	◎	3.8
実施例12	A-1	B-10	3	○	◎	3.8
比較例1	A-1	B-8	20	○	○	3.8
比較例2	A-1	B-9	20	○	◎	3.8

【 0 2 5 2 】

[ 実施例 1 3、1 4、参考例 1、2、および比較例 3～6（クリアレジストの評価）]

固形分として下記の配合割合となるように各成分を加え、スターラーにより攪拌、溶解させ、クリアレジスト感光液を調製した。

【 0 2 5 3 】

( 配合割合 )

有機結合剤 ( A - 4 ) 4 6 . 6 重量部

光重合性単量体 ( ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ) 6 . 5 重量部

クリスタルバイオレット 0 . 1 重量部

フッ素系界面活性剤 ( 大日本インキ社製 ) 0 . 0 0 1 5 重量部

光重合開始剤 ( 表 2 に記載 )

有機溶剤

( プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ) 3 0 0 重量部

【 0 2 5 4 】

上記クリアレジスト感光液をスピンコーターにてガラス基板 ( コーニング社製、7 0 5 9 ) に塗布し、ホットプレートで 8 0 ℃ で 1 分間乾燥した。乾燥後のレジストの膜厚を触針式膜厚計 ( テンコール社製、 - ステップ ) で測定したところ 1 μ m であった。温度 2 5 ℃、濃度 0 . 8 % 炭酸ナトリウム水溶液を用いてスプレー現像することによりレジストパターンを得た。

次に、このサンプルをマスクを通して高圧水銀灯でステップタブレットを用いて 2 0 0

$\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で像露光した。ステップタブレットは0段目を透過率100%とし、2段上がるごとに透過率が50%低下するものを用い、画像が形成される段数で感度を表現した。

【0255】

【表2】

	光重合開始剤		感度 (段数)
	種類	使用量 (重量部)	
実施例13	B-2	35	6.5
実施例14	B-2	7	4.5
参考例1	B-2	4	3.5
参考例2	B-2	1	1.5
比較例3	B-8	35	3.5
比較例4	B-8	7	2.5
比較例5	B-8	4	2
比較例6	B-8	1	1.5