



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101960380 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 200980108178.5

H01L 27/14 (2006.01)

(22) 申请日 2009.03.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-059741 2008.03.10 JP

CN 1881081 A, 2006.12.20, 全文.

CN 1496858 A, 2004.05.19, 全文.

CN 1118629 A, 1996.03.13, 全文.

CN 101294015 A, 2008.10.29, 全文.

JP 2009019169 A, 2009.01.29, 权利要求

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.08

1-6, 实施例 1 — 21, .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/054216 2009.03.05

审查员 李彬

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113447 JA 2009.09.17

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 岛田和人 菅崎敦司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 129 页

(54) 发明名称

着色固化性组合物、滤色器和固体摄像元件

(57) 摘要

本发明涉及一种着色固化性组合物，其含有：

(A) 颜料分散液、(B) 脂肪族系引发剂、和 (C) 聚合性化合物，所述 (A) 颜料分散液包含 (a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物和 (a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂。

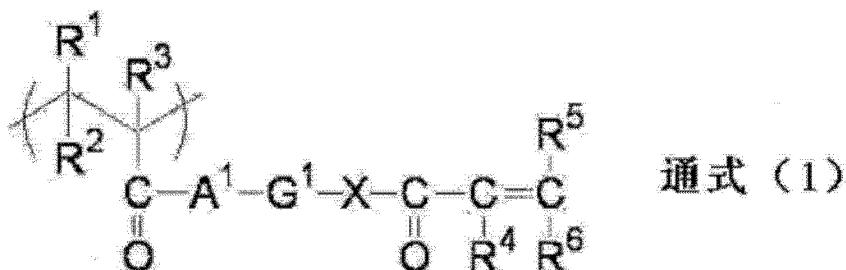
1. 一种着色固化性组合物,其含有:(A) 颜料分散液、(B) 脂酯系引发剂、和(C) 聚合性化合物;所述(A) 颜料分散液包含(a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物和(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂,所述(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物,是具有环状酰胺结构和环状脲结构中的至少1种的化合物;所述颜料母核结构是具有偶氮基的骨架,

其中,所述的(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂为如下的树脂:

作为酸基具有-COOH、-SO₃H、或-PO₃H₂,作为聚合性基团具有来自含有烯键式不饱和基团的环氧化合物的基团的树脂;

作为酸基具有-COOH、-SO₃H、或-PO₃H₂,作为聚合性基团具有下述通式(1)的结构单元的树脂;

或在侧链具有烯键式不饱和键的聚氨酯树脂,



通式(1)中,A¹表示氧原子、硫原子或-N(R²¹)-,R²¹表示可以具有取代基的烷基;G¹表示2价的有机基团;X表示氧原子、硫原子或-N(R²²)-,R²²表示可以具有取代基的烷基;R¹~R⁶各自独立地表示1价的取代基。

2. 如权利要求1所述的着色固化性组合物,其特征在于,所述(a-2)分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物,是具有杂环结构的化合物。

3. 如权利要求1所述的着色固化性组合物,其特征在于,用于形成滤色器的着色区域。

4. 一种滤色器,其特征在于,具有使用权利要求3所述的着色固化性组合物形成的着色区域。

5. 一种固体摄像元件,其特征在于,具有权利要求4所述的滤色器。

着色固化性组合物、滤色器和固体摄像元件

技术领域

[0001] 本发明涉及适合制作液晶显示元件 (LCD)、固体摄像元件 (CCD、CMOS 等) 等中使用的滤色器的着色固化性组合物、具有由该组合物制作的着色区域的滤色器和具有该滤色器的固体摄像元件。

背景技术

[0002] 滤色器是液晶显示器、固体摄像元件不可缺少的构成部件。

[0003] 液晶显示器作为显示装置与 CRT 相比, 小型且在性能方面为同等以上, 因此作为电视画面、电脑画面、其他显示装置, 逐步替代 CRT。此外, 近年来, 关于液晶显示器的开发动向, 由画面面积比较小的以往的监视器用途逐步向画面大型且要求高度画质 TV 用途发展。

[0004] 在液晶显示器 (LCD) 用滤色器用途中, 为了生产大型 TV, 基板尺寸在扩大, 为了提高使用了大型基板时的生产率, 希望以低能量固化。此外, 对于 TV 用途的液晶显示器, 与以往的监视器用途相比, 要求更高度的画质。即, 对比度和色纯度提高。为了提高对比度, 关于制作滤色器中使用的固化性组合物, 作为使用的着色剂 (有机颜料等) 的粒子尺寸, 要求更微小的粒子 (例如, 参照特开 2006-30541 号公报。)。与其相伴随, 用于颜料分散的分散剂添加量倾向于增加。此外, 为了提高色纯度, 作为着色剂 (有机颜料) 在固化性组合物的固态成分中所占的含有率, 要求更高。因此, 光聚合引发剂和光聚合性单体在固化性组合物中的固态成分中所占的含有率倾向于减少。

[0005] 另一方面, 在固体摄像元件用滤色器用途中, 希望以低能量固化。此外, 图形的薄膜化在发展, 与其相伴随, 组合物中的颜料浓度在增加。此外, 在颜料系滤色器中, 随着颜料的微细化, 组合物中的颜料分散剂的比例倾向于增加。此外, 由于颜料是比较粗大的粒子, 因此为了应对产生的色斑等问题, 提出了代替颜料而使用有机溶剂可溶性的染料作为着色剂的技术 (例如, 参照特开平 2-127602 号公报)。但是, 在染料系滤色器中, 随着染料浓度的增加, 来自染料的阻聚效果的问题也逐渐变得显著。

[0006] 由于这样的要因, 在液晶显示器用、固体摄像元件用的任何情况下, 使固化性组合物固化所必需的成分即光聚合引发剂和光聚合性单体的含量受到限制, 因此着色剂浓度升高, 薄层化困难, 此外, 聚合成分比率低, 难以实现所希望的感度, 而且不存在加入显影调节剂等的余地, 难以确保所希望的显影性。

[0007] 即, 伴随着着色区域、特别是着色图形的薄层化, 固化性组合物中的颜料和颜料分散剂的比率增加, 固化成分 (聚合材料) 的含有比率相对降低, 维持高感度变得困难, 而且与着色或者固化无关的其他成分、例如为了确保显影性而加入的酸值高的聚合物、显影促进剂等的添加量也必然受到抑制, 因此还产生引起显影不良的问题。

[0008] 为了在不使着色性降低的情况下确保感度, 也尝试了在维持颜料的含量的同时减少颜料分散剂的添加量, 但颜料分散液的稳定性降低, 随时间推移引起粘度上升, 产生难以形成均一的涂膜的新问题。

[0009] 这样, 将着色固化性组合物用于形成滤色器、特别是固体摄像元件用滤色器中的

着色区域时,必须满足薄膜化和色数这两者。迫切希望颜料浓度高并且能够实现感度、显影性兼顾的着色固化性组合物。

发明内容

[0010] 本发明是考虑到与滤色器中着色区域的薄层化相伴随的上述问题而完成的发明,本发明的目的在于,提供一种即使在颜料的含有率高的情况下也能以高感度固化同时显影性优异、能以高清晰度形成色相良好的薄层着色区域的着色固化性组合物,特别是提供一种可以用于形成滤色器的着色区域的着色固化性组合物。

[0011] 本发明另外的目的在于,提供一种具有由上述着色固化性组合物形成的薄层且颜色特性优异的高清晰的着色区域的滤色器和具有颜色特性优异的滤色器的固体摄像元件。

[0012] 本发明人进行了深入研究,结果发现通过将下述颜料分散组合物与肟酯系引发剂组合,能够解决上述问题,从而完成了本发明,所述颜料分散组合物通过将具有颜料母核结构和氨基的化合物与具有酸基和聚合性基团的树脂组合而得到,且颜料的高分散稳定性得到确保。

[0013] 即,本发明的构成如下所示。

[0014] <1> 着色固化性组合物,其含有:(A) 颜料分散液、(B) 脲酯系引发剂、和(C) 聚合性化合物,所述颜料分散液包含(a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物和(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂。

[0015] <2> 上述<1>所述的着色固化性组合物,其特征在于,上述(a-2)分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物,是具有酰胺结构和脲结构中的至少1种的化合物。

[0016] <3> 上述<1>或<2>所述的着色固化性组合物,其特征在于,上述(a-2)分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物,是具有杂环结构的化合物。

[0017] <4> 上述<1>~<3>任一项所述的着色固化性组合物,其特征在于,用于形成滤色器的着色区域。

[0018] <5> 滤色器,其特征在于,具有使用上述<4>所述的着色固化性组合物形成的着色区域。

[0019] <6> 固体摄像元件,其特征在于,具有上述<5>所述的滤色器。

[0020] 本发明的作用尚不清楚,但推测以下。

[0021] 在调制本发明的固化性组合物时,首先,得到含有(a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物和(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂而成的(A) 颜料分散液,将该(A) 颜料分散液与(B) 脲酯系引发剂和(C) 聚合性化合物混合而形成着色固化性组合物。

[0022] 颜料分散液中所含的(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物[以下适当称为(a-2) 特定颜料衍生物]中的颜料母核结构,与具有类似母核结构的(a-1) 颜料之间形成相互作用,(a-2) 特定颜料衍生物吸附于(a-1) 颜料表面。此外,该(a-2) 特定颜料衍生物中的氨基与共存的(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂[以下适当称为(a-3) 特定分散树脂]之间形成相互作用,因此在(A) 颜料分散液中,(a-3) 特定分散树脂通过(a-2) 特定颜料衍生物牢固地结合于(a-1) 颜料表面,因此(a-3) 特定分散树脂难以从颜料的表面脱离,长期抑制微细的颜料的凝集。

[0023] 以往,在一般使用的颜料分散液的调制中,为了显现高分散稳定性,必须使具有氨基的分散剂为大量,以便与分散树脂具有的酸基和 / 或颜料母核之间显现出相互作用性,并且为了确保碱显影性,也必须使含有酸基的树脂为规定量,所以难以提高作为颜料分散液中的着色成分的颜料浓度,难以实现薄层化。在本发明中,使用通过分子中具有氨基的颜料衍生物和具有酸基和聚合性基团的树脂进行了调整的颜料分散液,在与为了确保碱显影性而使用的具有酸基和聚合性基团的树脂之间,形成酸碱相互作用,容易显现分散稳定性。因此,与以往使用了通用的具有酸基的颜料衍生物的情况相比,有助于分散的化合物的含量少就足矣。此外,可以使用高酸值的树脂,在以高感度制作高清晰图形时,通过与肟酯系引发剂(肟酯化合物)组合,即使提高颜料分散液中的颜料浓度,认为也能够有效地抑制通常担心的感度的降低。肟酯化合物为中性,因此认为与感光层的聚合性化合物、分散剂的相容性好,特别在本体系中感度变得良好。

[0024] 此外,在感光层中的颜料浓度升高的情况下,为了控制为所希望的色数、膜厚,不能在组合物中大量添加聚合性化合物,引起感度降低,但在本发明中,通过在对颜料进行分散的树脂中使用具有聚合性基团的树脂,高感度化成为可能。

[0025] 再有,在本发明中,所谓“颜料母核结构”,是指包含有机颜料中的发色原子团的结构,通常为包含含有氮原子、氧原子、硫原子等的杂环结构、酰胺基、脲结构等的颜料的主骨架结构。此外,本发明中的“颜料母核结构”也包含通过具有与这样的颜料主骨架类似的结构或者颜料主骨架的部分结构而能够在与有机颜料所具有的颜料骨架之间形成相互作用的“颜料骨架的类似结构”和“颜料骨架的部分结构”。

[0026] 根据本发明,能够提供即使在颜料的含有率高的情况下也能够以高感度固化、同时显影性优异、能够高清晰地形成色相良好的薄层着色区域的着色固化性组合物,特别是提供可以用于滤色器的着色区域形成的着色固化性组合物。

[0027] 此外,还能够提供具有由上述着色固化性组合物形成的薄层且颜色特性优异的高清晰的着色区域的滤色器和具有颜色特性优异的滤色器的固体摄像元件。

具体实施方式

[0028] 以下详细说明本发明。

[0029] 本发明的着色固化性组合物,其特征在于,含有:(A) 颜料分散液、(B) 脲酯系引发剂和(C) 聚合性化合物,所述(A) 颜料分散液包含(a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物和(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂。即,首先,调制特定的颜料的分散稳定性优异的(A) 颜料分散液,再加入(B) 脲酯系引发剂和(C) 聚合性化合物,从而能够形成即使是薄层、颜色特性也优异的着色区域。以下对着色固化性组合物中含有的各成分进行说明。

[0030] [(A) 颜料分散液]

[0031] 本发明的着色固化性组合物中含有的(A) 颜料分散液,含有:(a-1) 颜料、(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物、(a-3) 具有酸基和聚合性基团的树脂以及(a-4) 溶剂。

[0032] <(a-2) 分子内具有颜料母核结构和氨基的化合物 ((a-2) 特定颜料衍生物)>

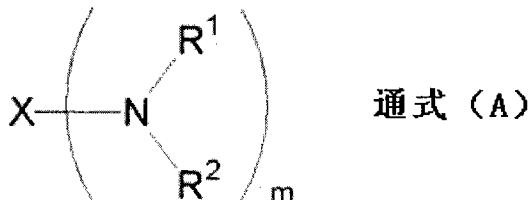
[0033] 通过使用(a-2) 特定颜料衍生物,使颜料母核结构和(a-1) 颜料之间的相互作用

所致的两者的吸附性得到确保,体现出氨基所致的与(a-3)特定分散树脂的相互作用,由此来确保(A)颜料分散液中的颜料的分散稳定性。

[0034] 本发明中使用的(a-2)特定颜料衍生物,优选为具有下述通式(A)作为部分结构的化合物。

[0035] [化1]

[0036]



[0037] 在通式(A)中,R¹和R²各自独立地表示氢原子或1价的有机基团。作为1价的有机基团,优选为碳数1~20的饱和或不饱和烷基、碳数3~20的饱和或不饱和环烷基、或芳基。

[0038] 这些有机基团可以还具有取代基,作为能够导入的取代基,可以举出卤素原子、羟基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、氰基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、羧基、烷氧羰基、磺基、磺酰胺基、脲基、硫脲基、氨基、酰胺基、羰基、硝基或具有这些基团的取代基。

[0039] 此外,R¹和R²可以相互结合形成环。

[0040] 上述通式(A)所示的化合物,优选为分子内具有酰胺结构和脲结构的至少1种的化合物。

[0041] 此外,通式(A)所示的化合物,优选为具有杂环结构的化合物。

[0042] X为包含颜料母核结构的m价基团。

[0043] 在这里,作为颜料母核结构,如上所述可以举出有机颜料中的发色原子团、其类似结构、或部分结构,具体可以举出具有偶氮基的骨架、具有脲结构的骨架、具有酰胺结构的骨架、具有环状酰胺结构的骨架、包含从具有含杂原子的5元环的芳香族环和具有含杂原子的6元环的芳香族环中选择的1种以上的部分结构的结构,X为含有这些颜料母核结构的取代基。

[0044] 作为本发明中的X,优选具有颜料母核结构、或颜料母核结构和芳香环、或含氮芳香环、或含氧芳香环、或含硫芳香环,氨基直接或通过连结基团与颜料母核结构、芳香环、含氮芳香环、含氧芳香环、含硫芳香环的任一个结合。

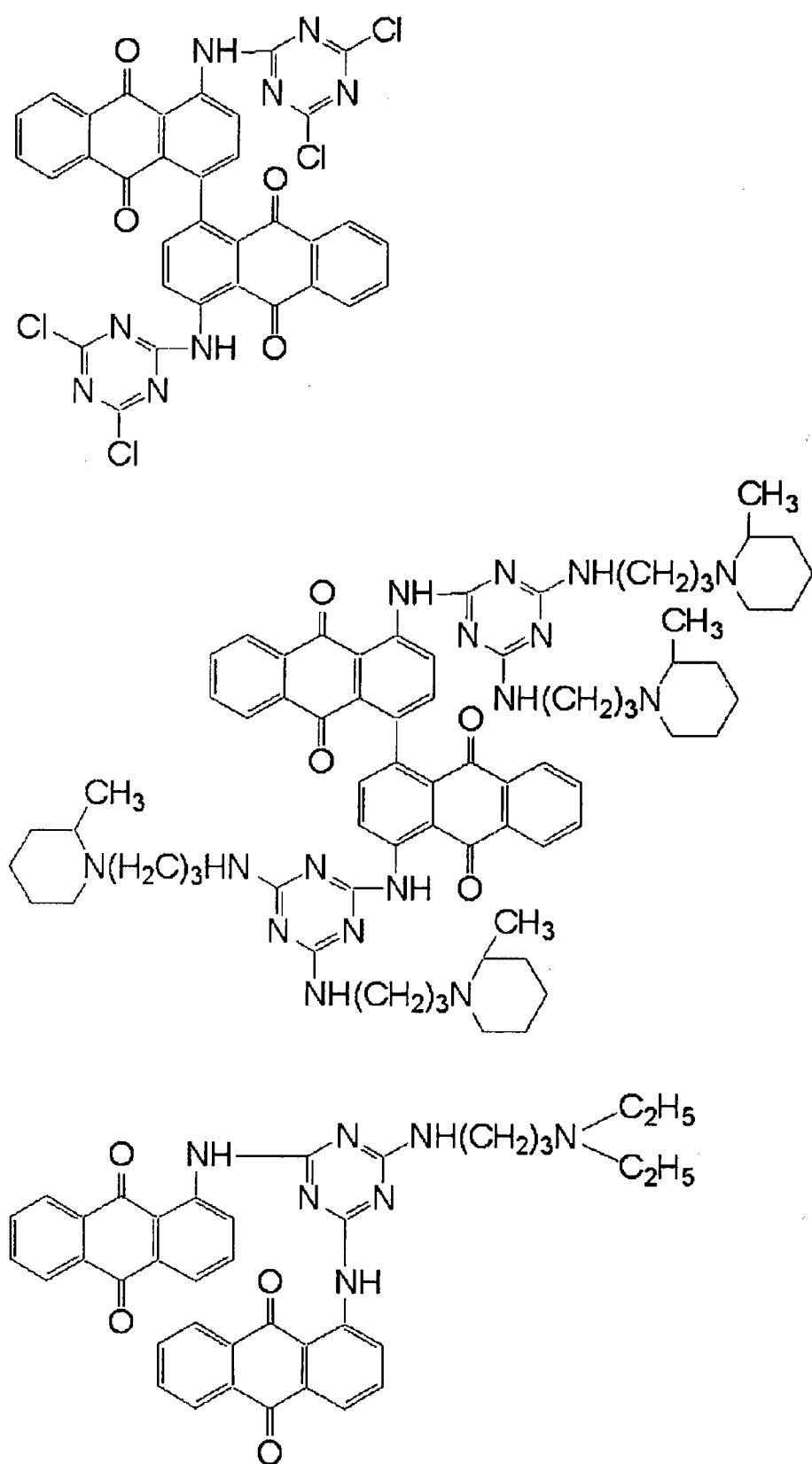
[0045] 最优选具有颜料母核结构和芳香环、或含氮芳香环,用2价的连结基团与氨基结合。

[0046] m为1~8的整数,从分散性、分散液的保存稳定性的观点出发,优选1~6,更优选为2~6。

[0047] 以下示出本发明中使用的(a-2)特定颜料衍生物的优选具体例,但并不限于这些。

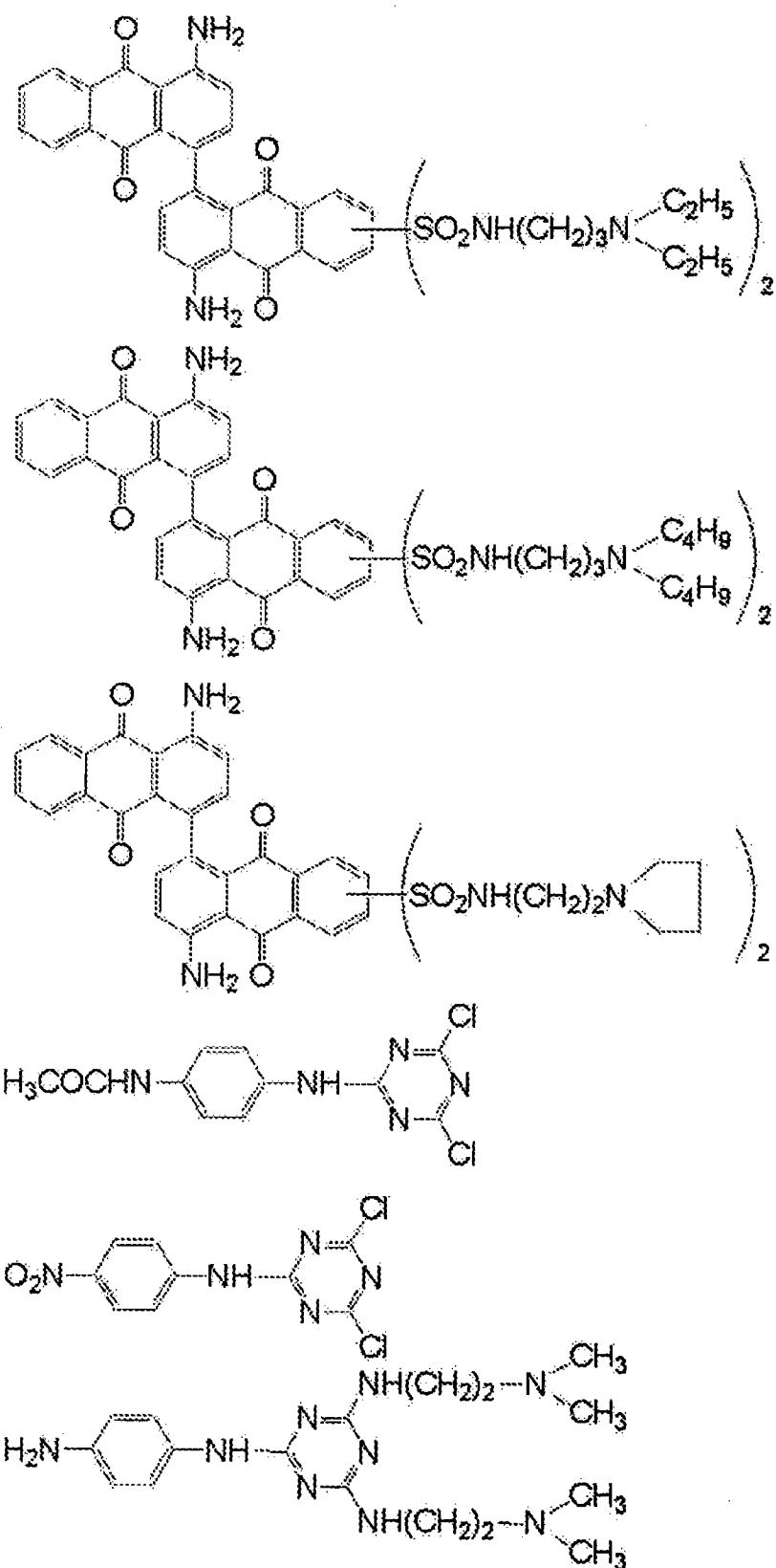
[0048] [化2]

[0049]



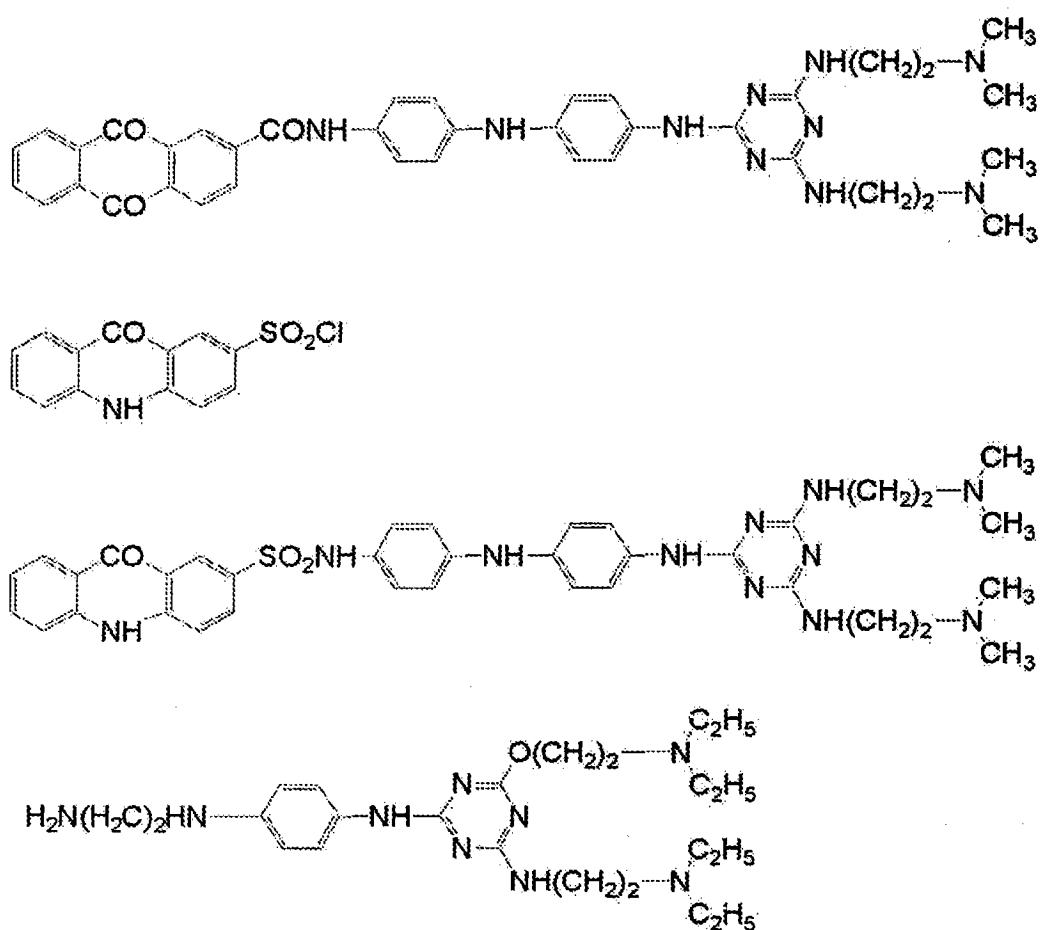
[0050] [化 3]

[0051]



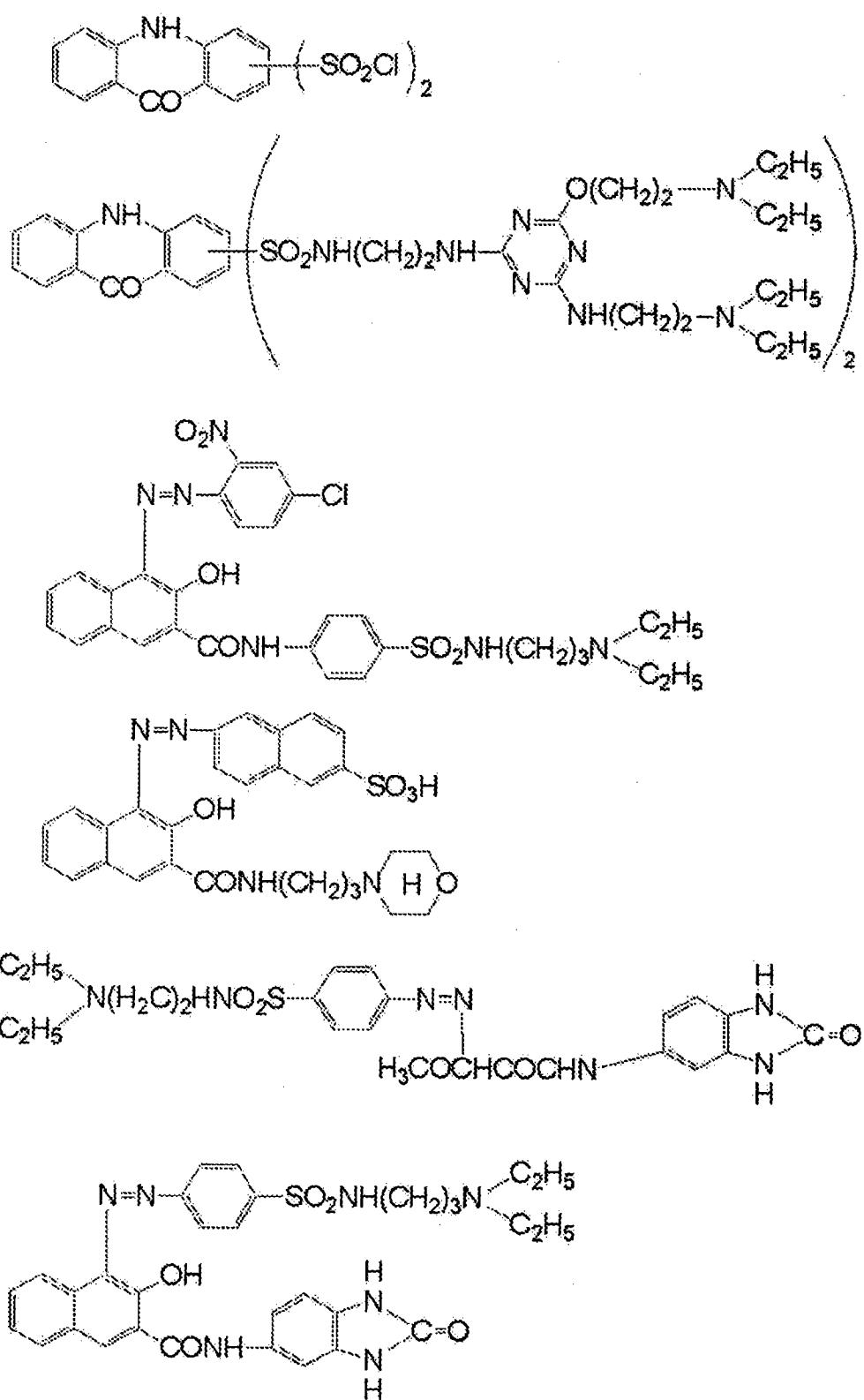
[0052] [化 4]

[0053]



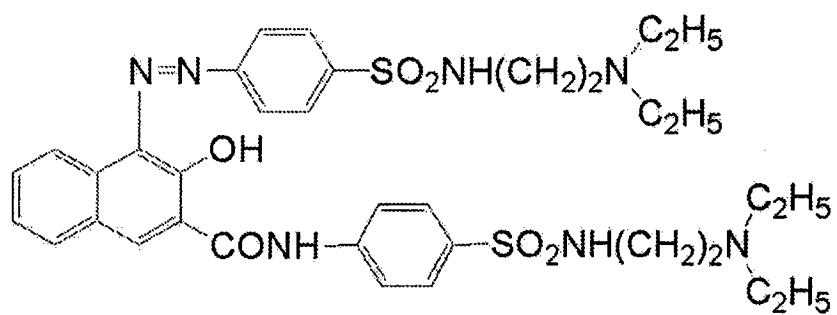
[0054] [化 5]

[0055]



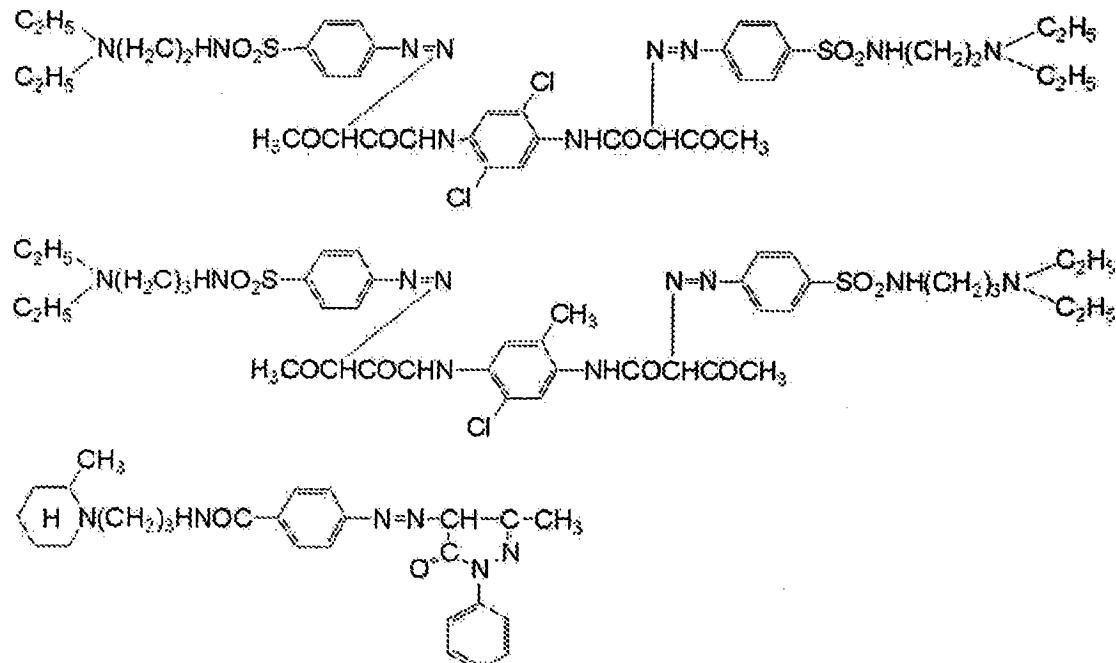
[0056] [化 6]

[0057]



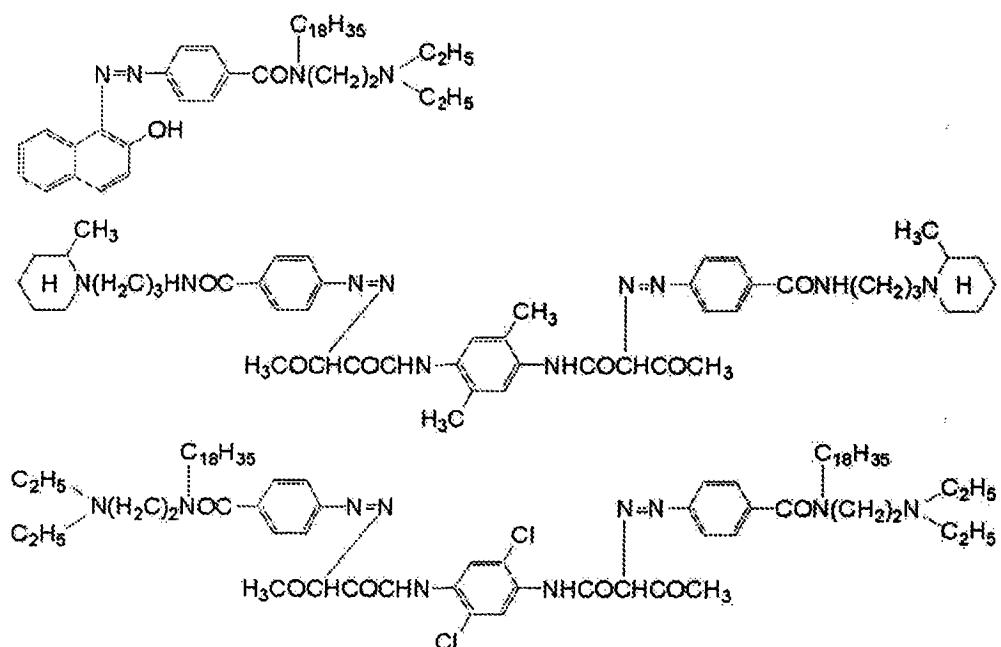
[0058] [化 7]

[0059]



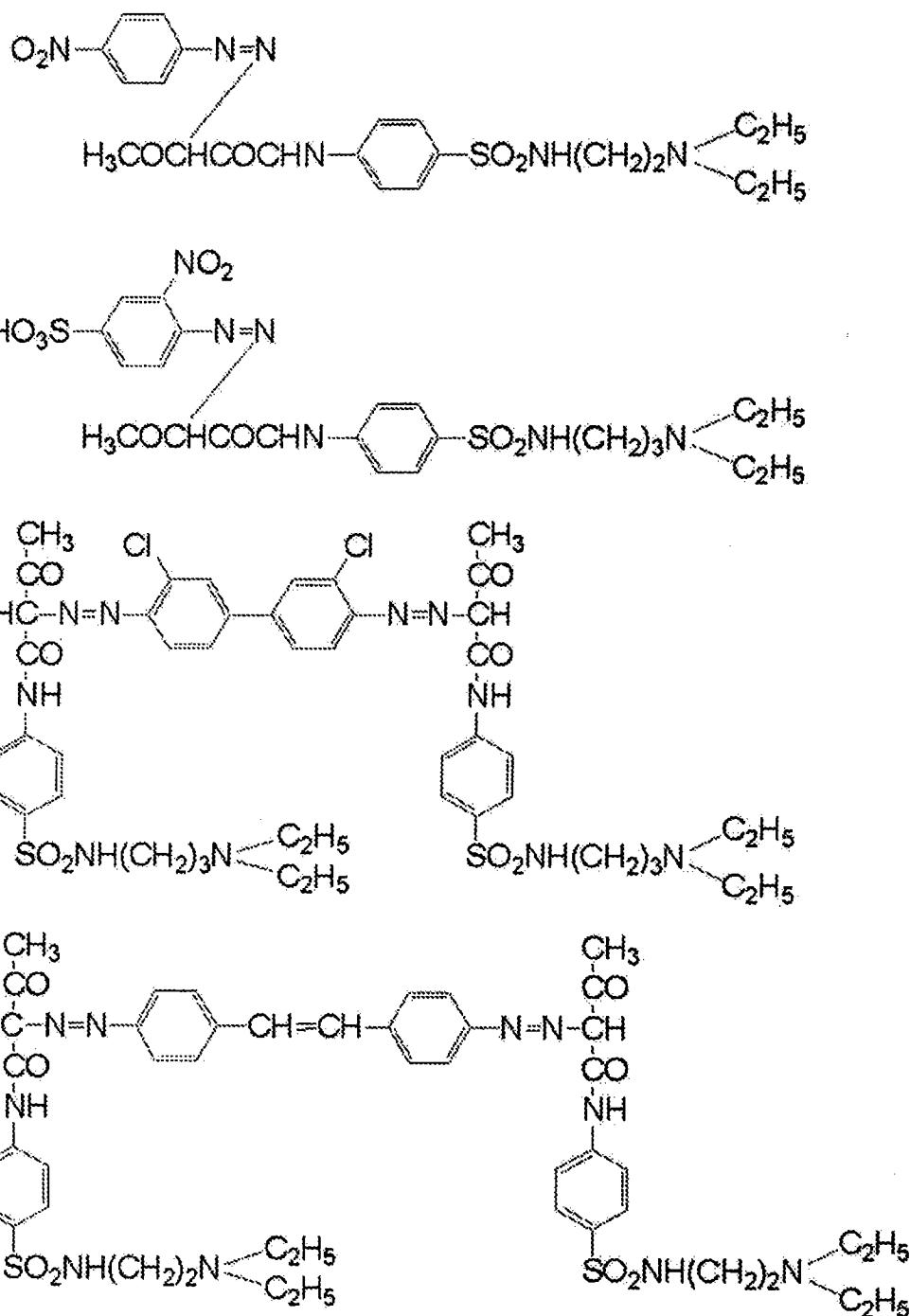
[0060] [化 8]

[0061]



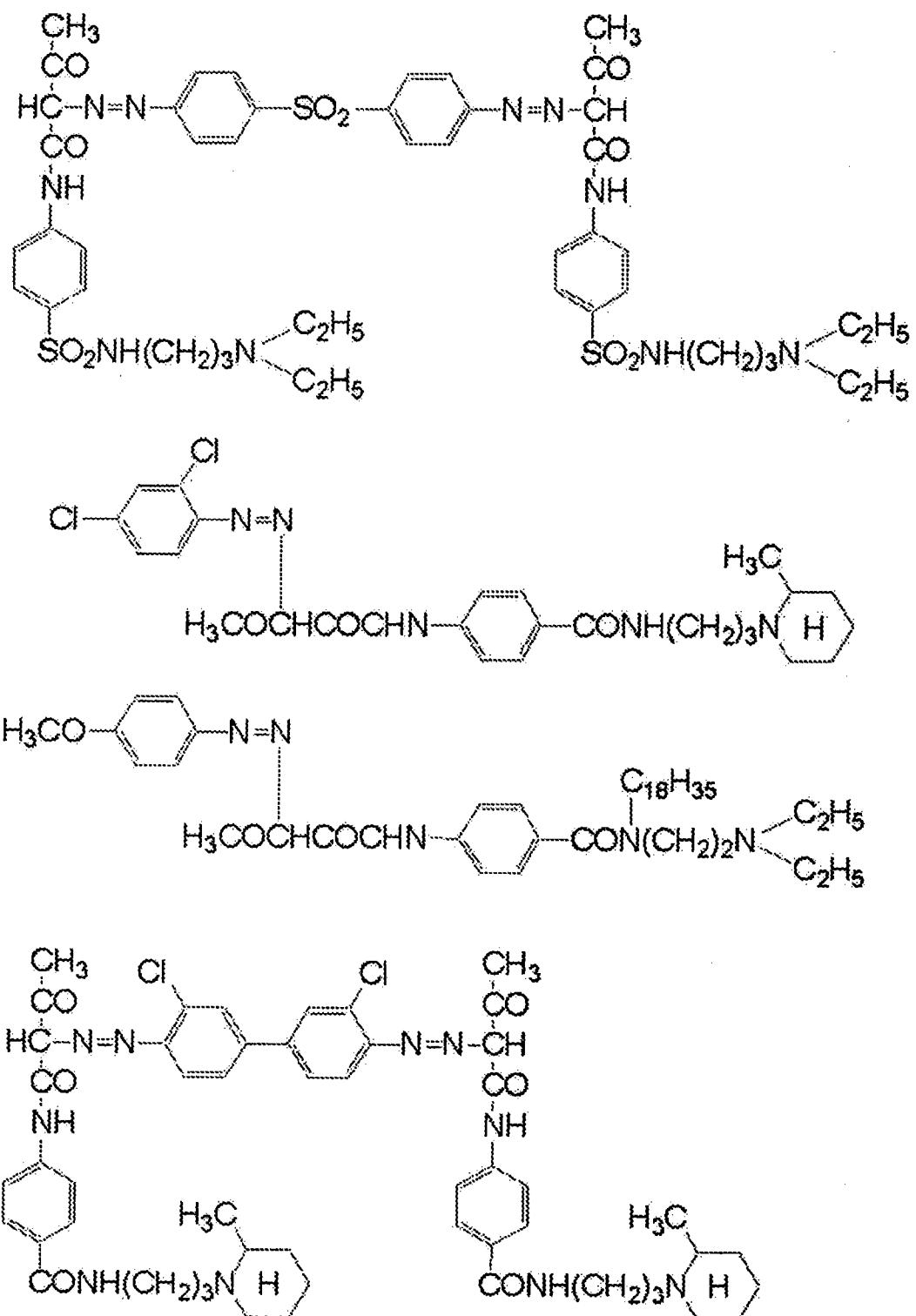
[0062] [化 9]

[0063]



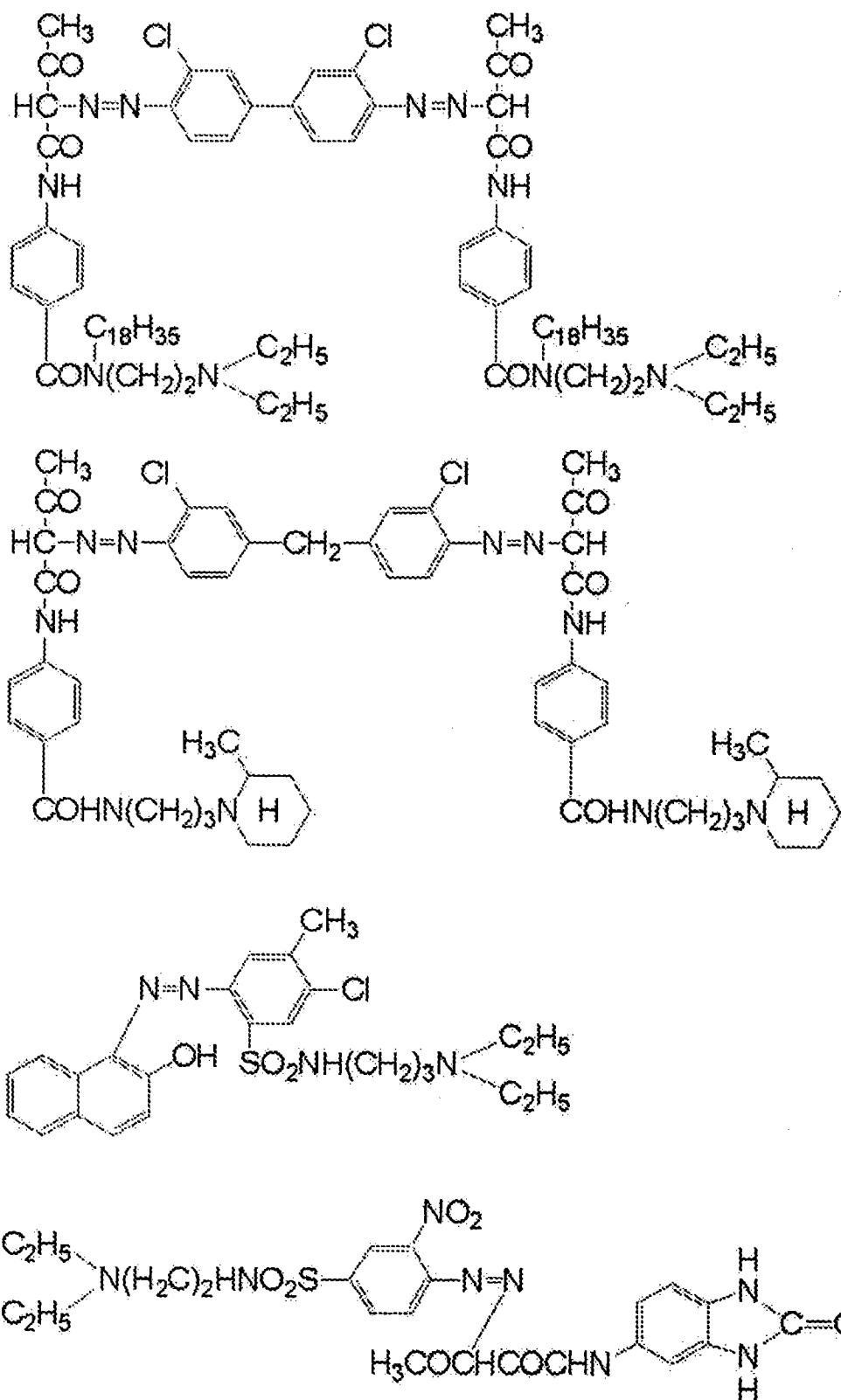
[0064] [化 10]

[0065]



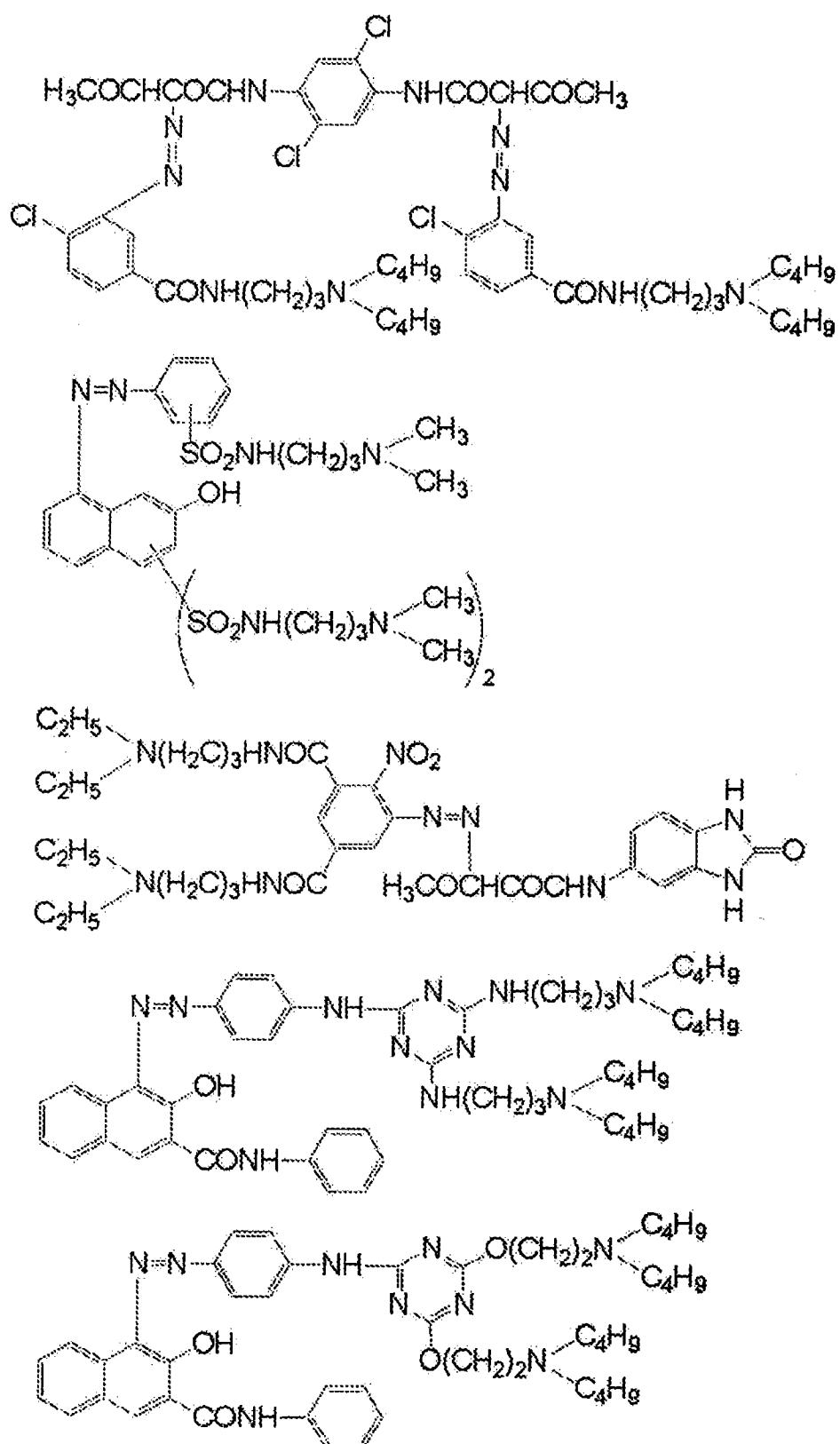
[0066] [化 11]

[0067]



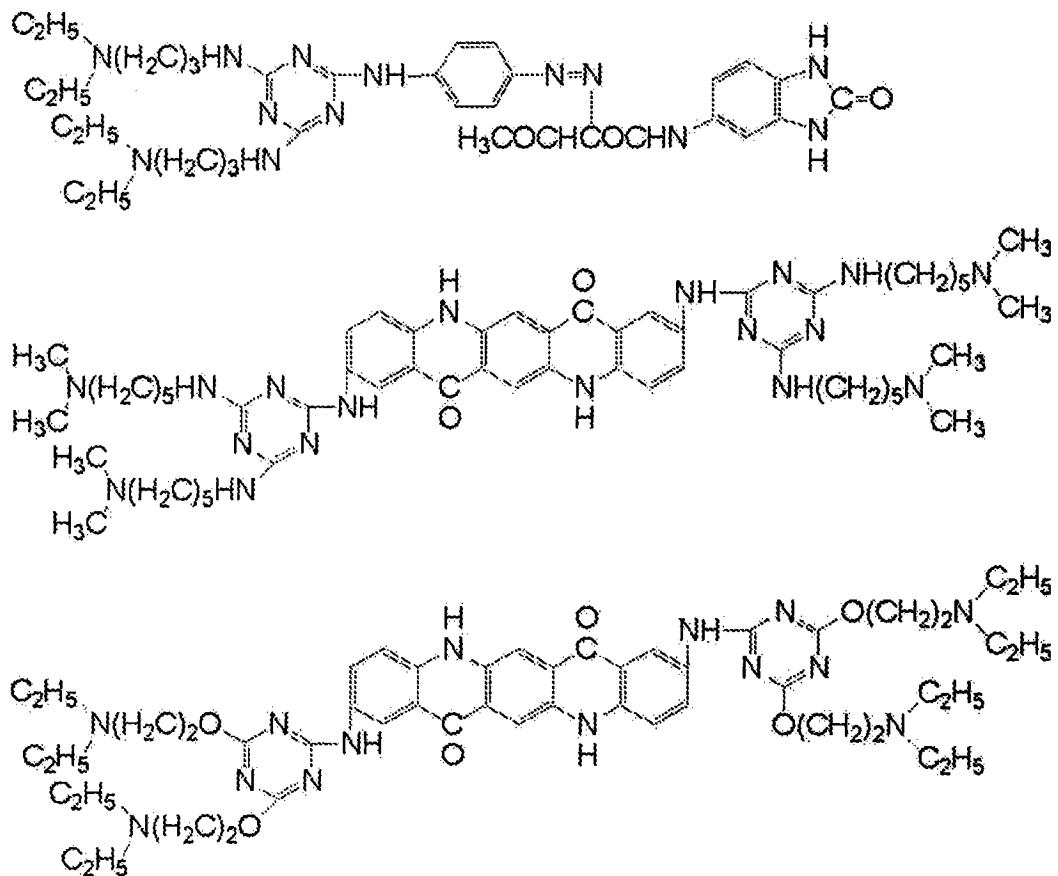
[0068] [化 12]

[0069]



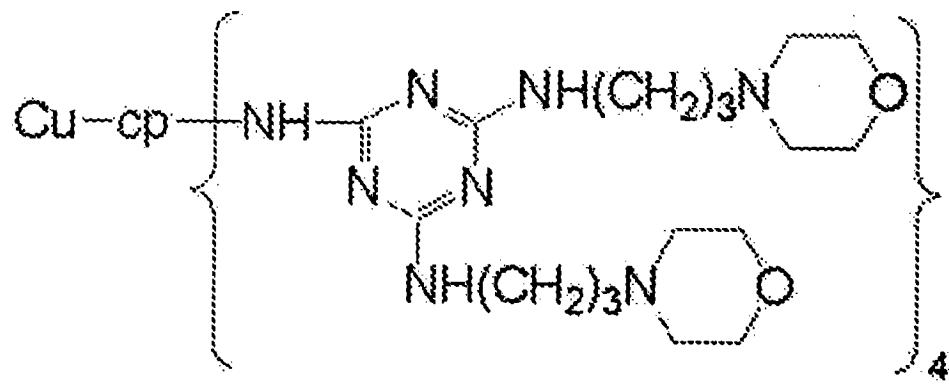
[0070] [化 13]

[0071]



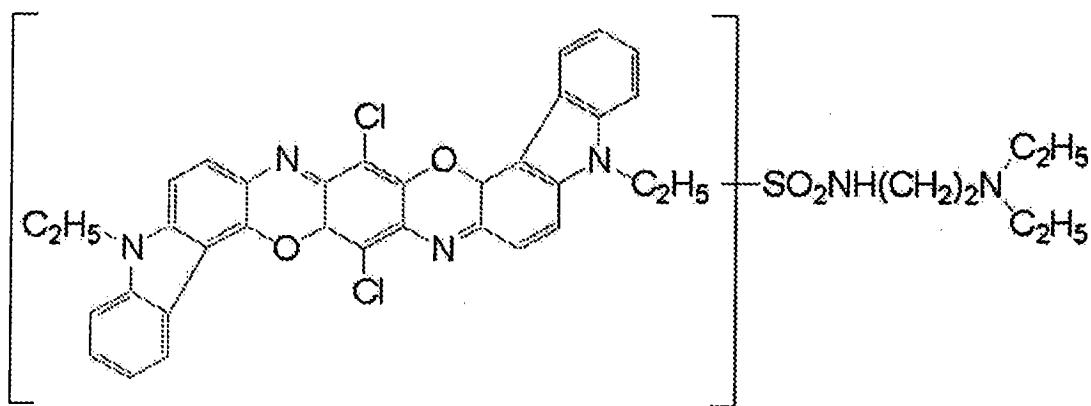
[0072] [化 14]

[0073]



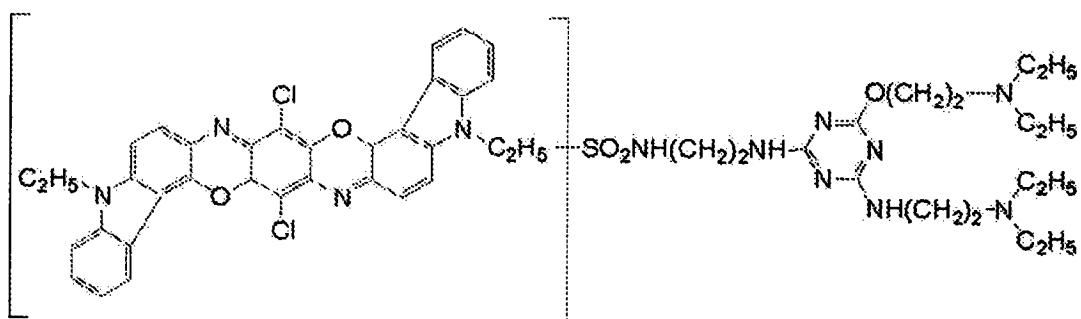
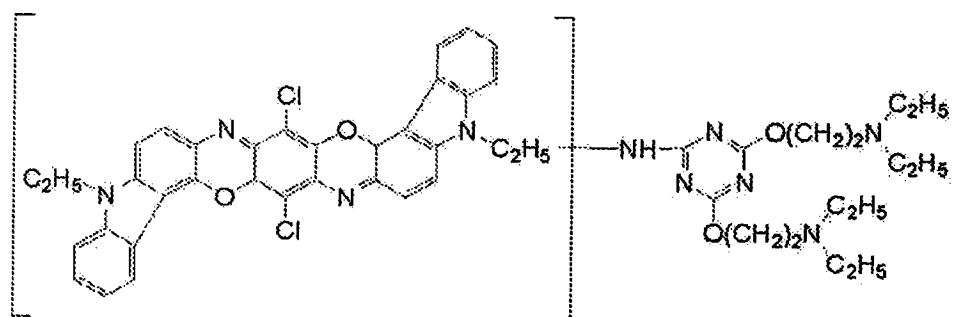
[0074] Cu-cp :铜酞菁残基

[0075]



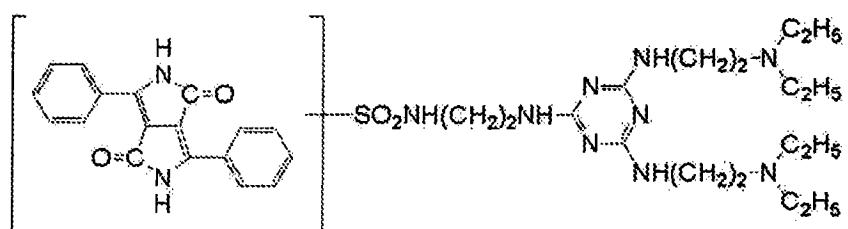
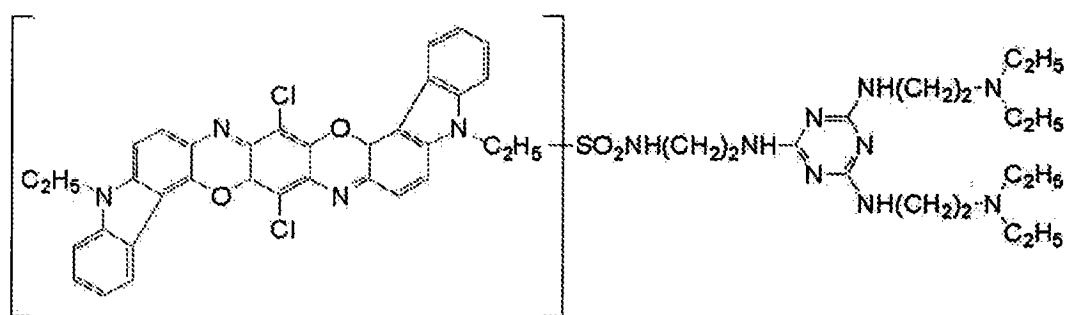
[0076] [化 15]

[0077]



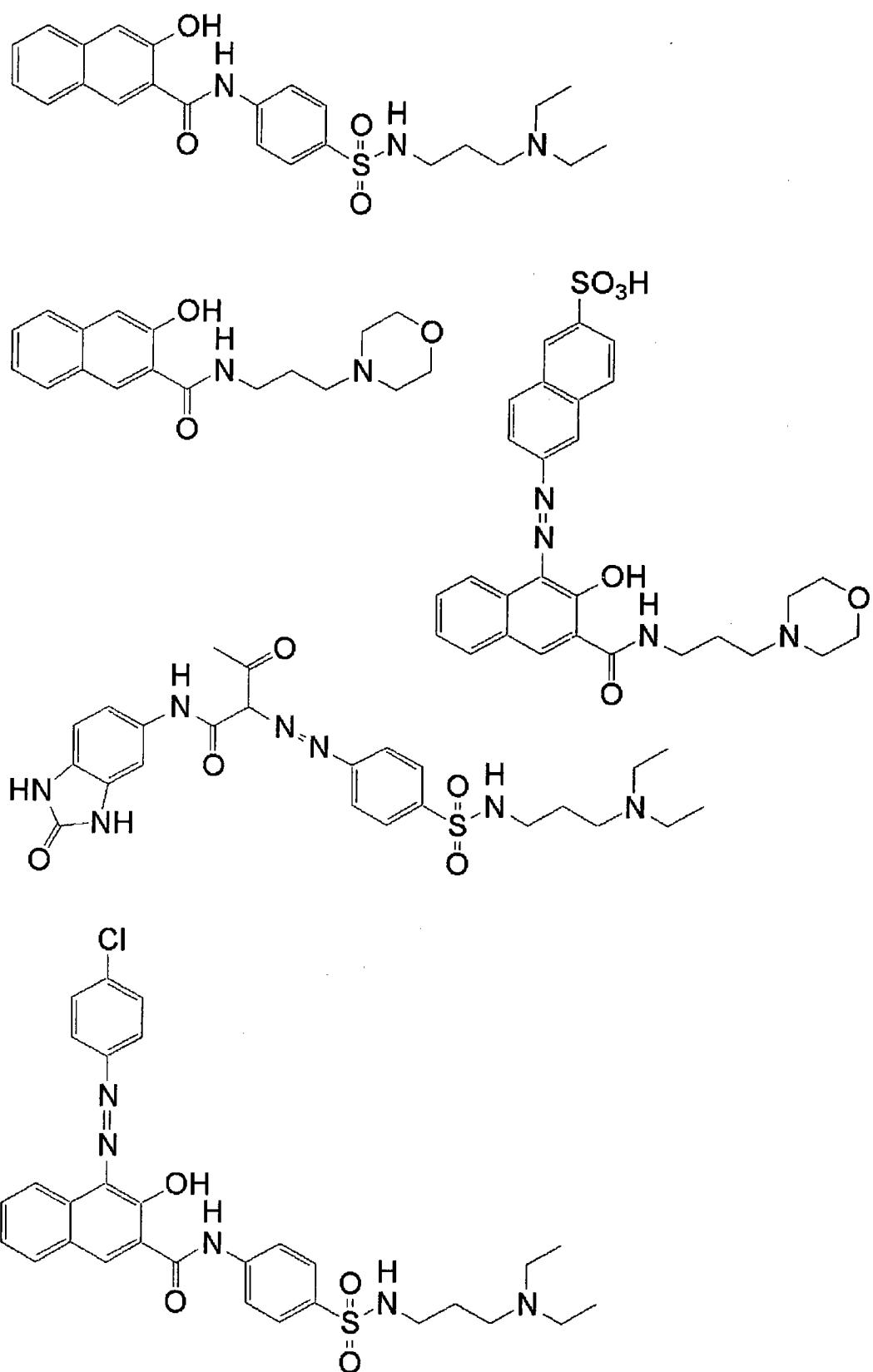
[0078] [化 16]

[0079]



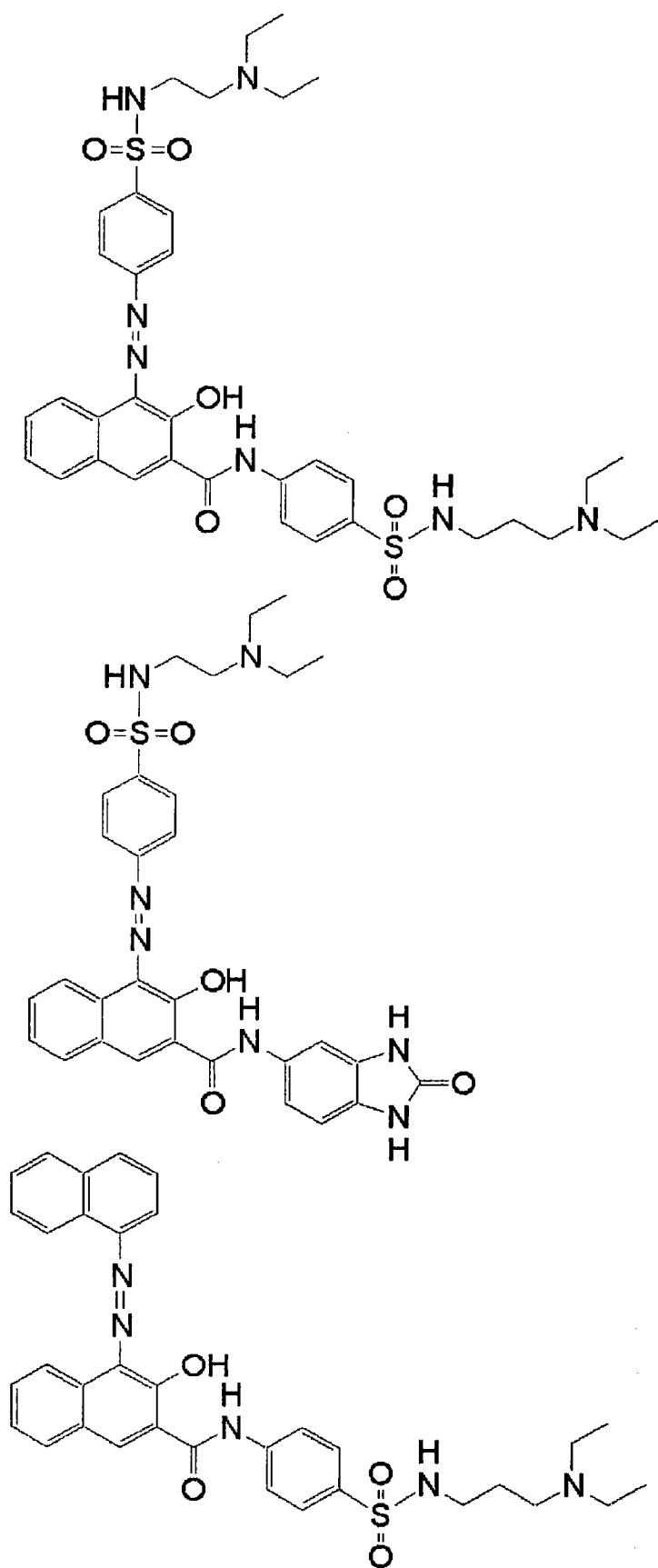
[0080] [化 17]

[0081]



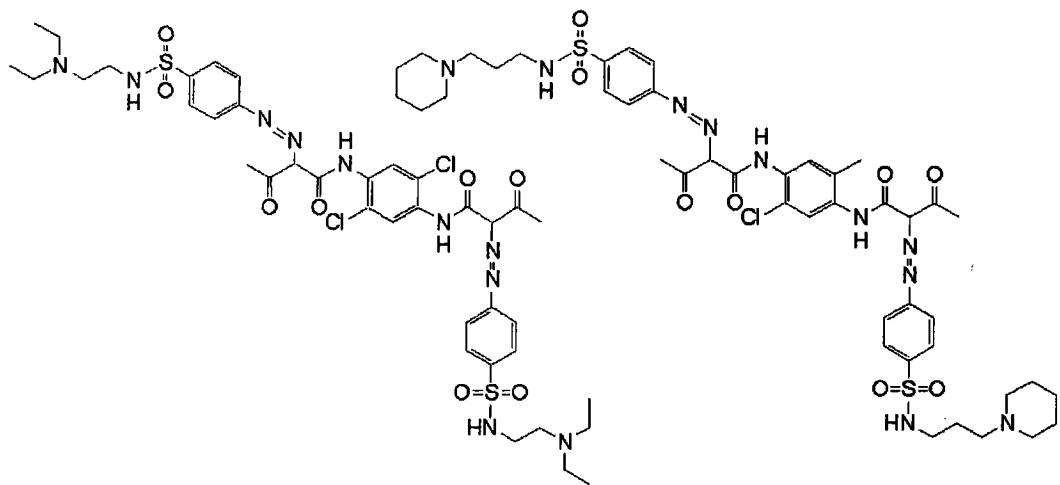
[0082] [化 18]

[0083]



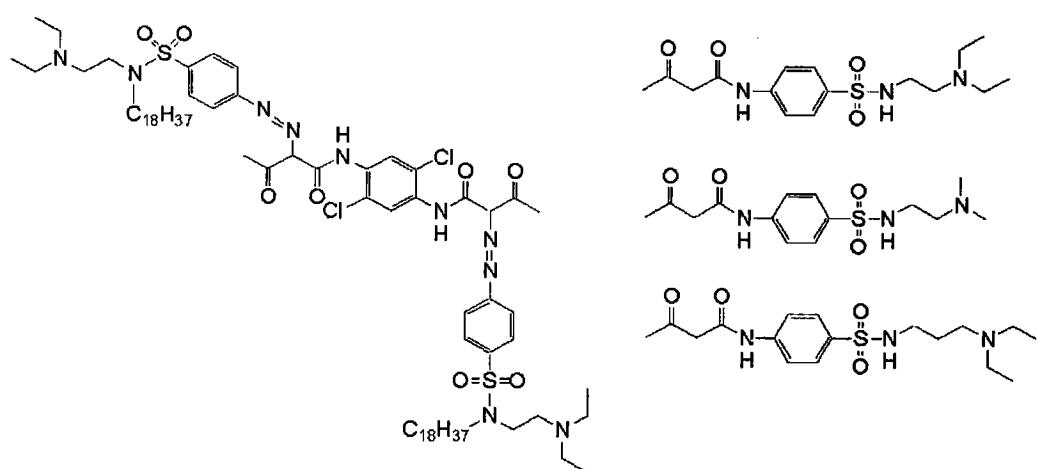
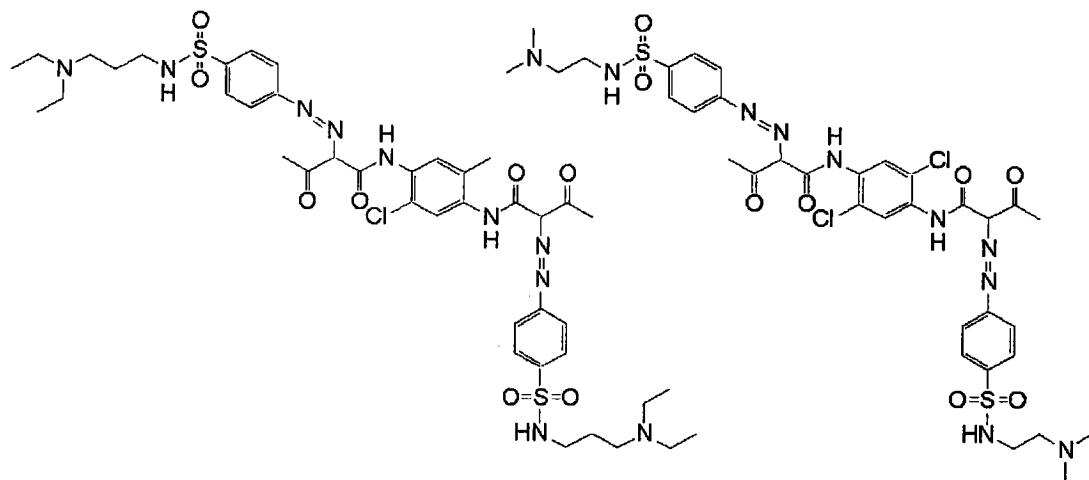
[0084] [化 19]

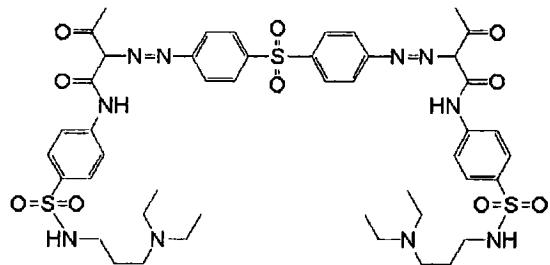
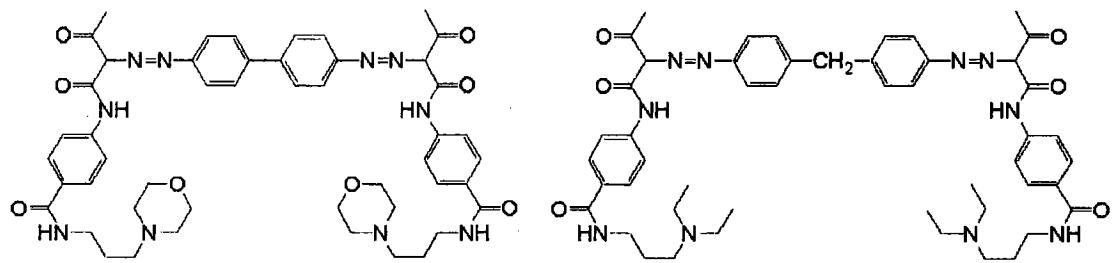
[0085]



[0088] [化 21]

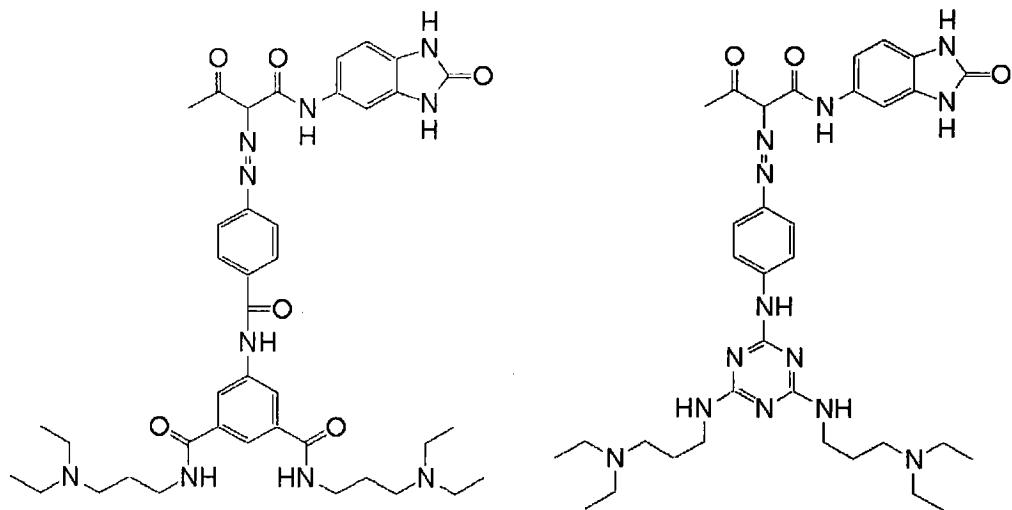
[0089]





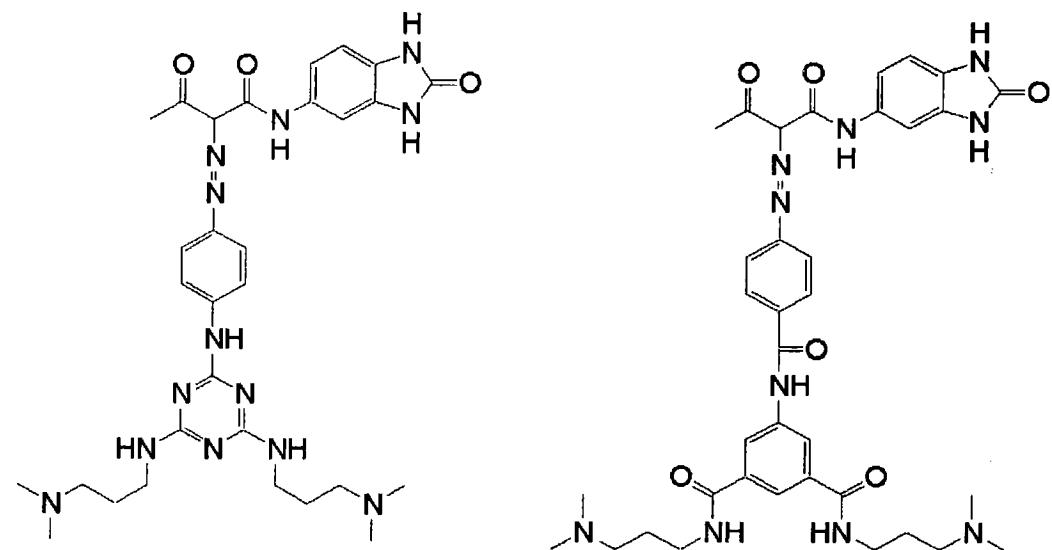
[0092] [化 23]

[0093]



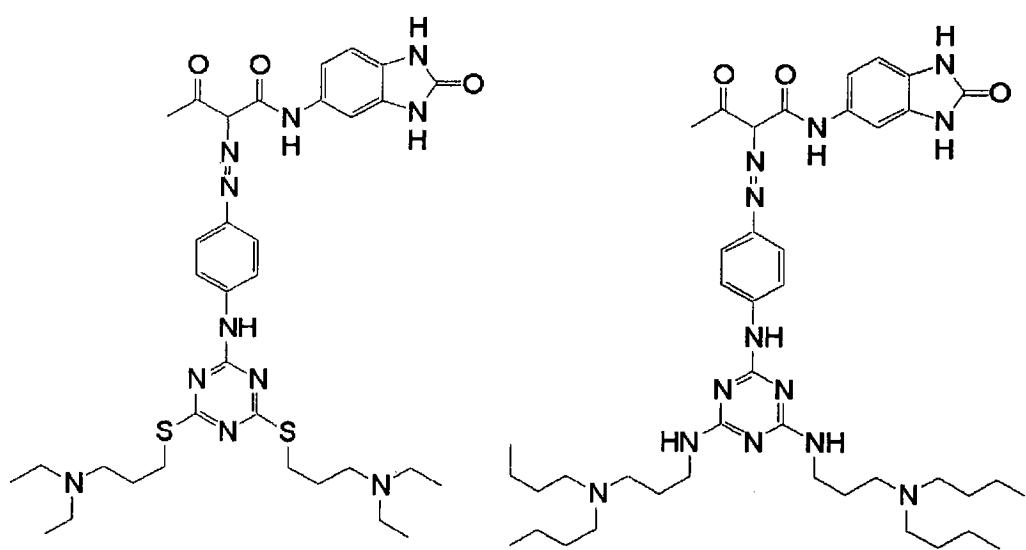
[0094] [化 24]

[0095]



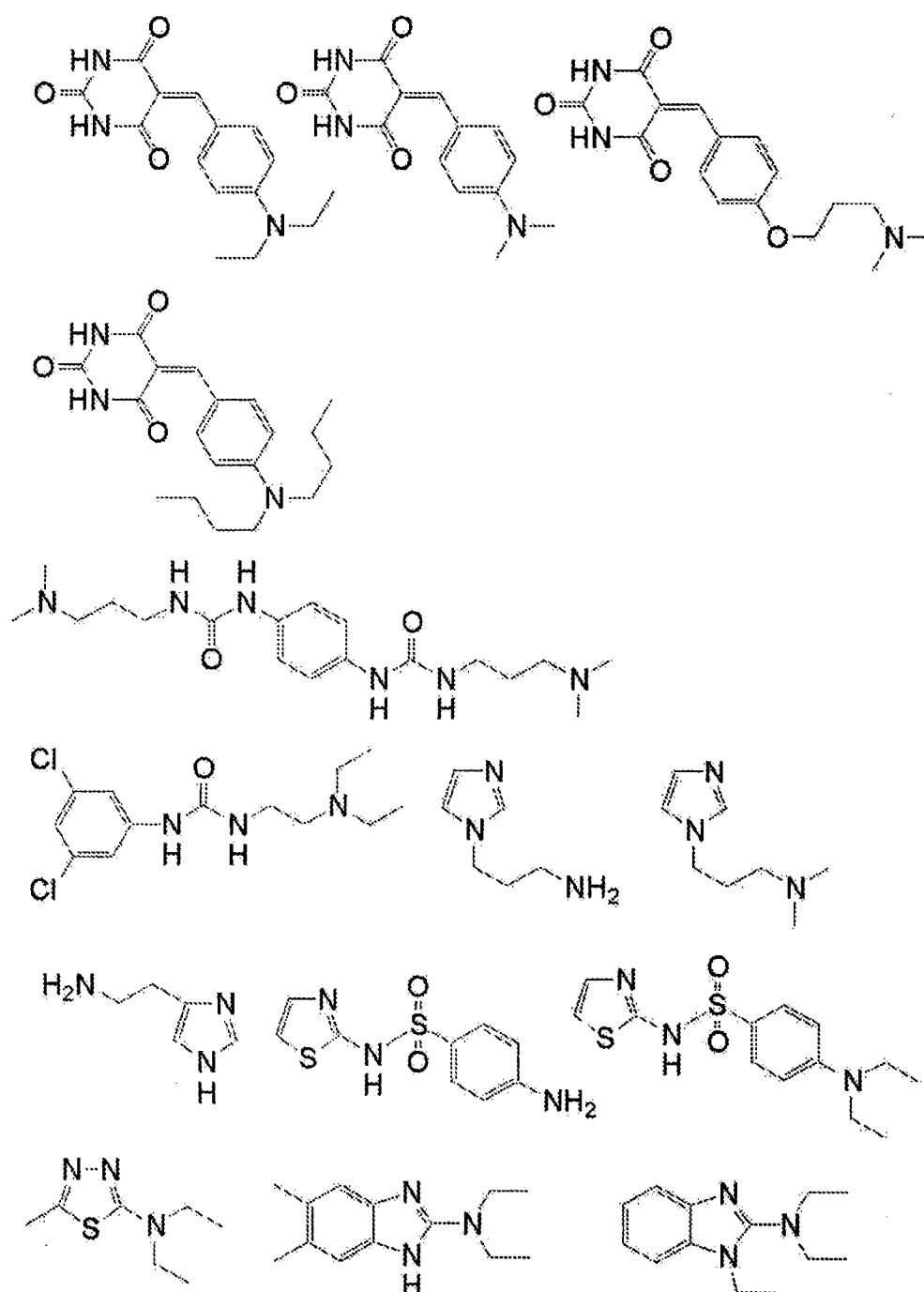
[0096] [化 25]

[0097]



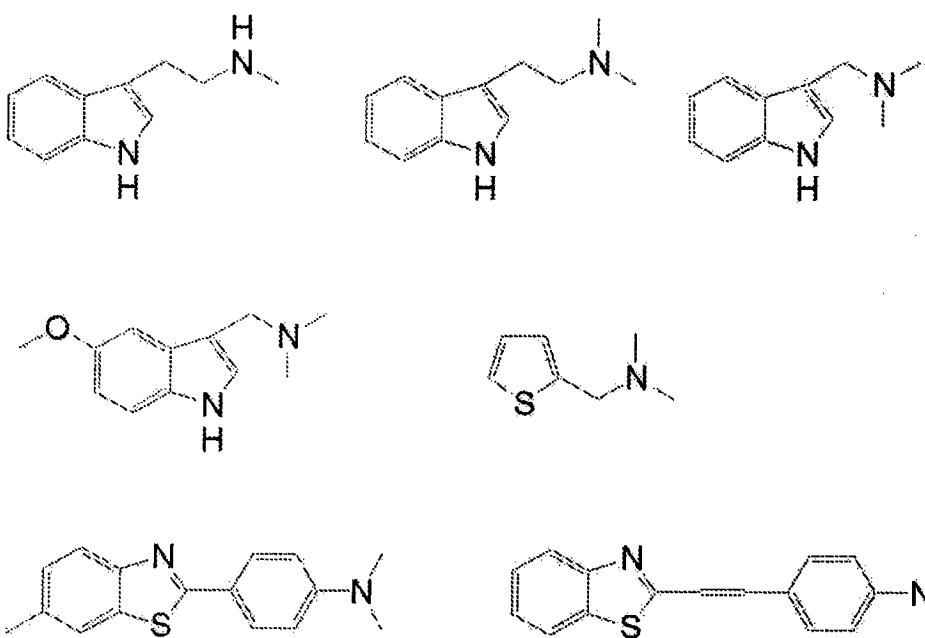
[0098] [化 26]

[0099]



[0100] [化 27]

[0101]



[0102] 这些(a-2)特定颜料衍生物，考虑使用的颜料的种类而适当选择，优选选择以分散为必需的具有与有机颜料的颜料母核结构相同或类似的结构的物质。此外，作为与颜料母核结构同时在分子内存在的氨基，从与聚合物的相互作用性的观点出发，优选具有二烷基氨基这样的叔氨基结构。

[0103] 作为本发明中调制(A)颜料分散液时的(a-2)特定颜料衍生物在颜料分散液中的含量，以固态成分计，优选为0.5质量%～40质量%，更优选为1质量%～15质量%。

[0104] 此外，相对于后述的(a-1)颜料的100质量份，优选为0.5质量份～50质量份，更优选为1质量份～25质量份。

[0105] <(a-1) 颜料>

[0106] 作为能够在本发明涉及的(A)颜料分散液中使用的颜料，可以使用以往公知的各种无机颜料或有机颜料。此外，颜料无论是无机颜料或有机颜料，如果考虑优选高透射率，则优选使用粒径尽可能小、微小粒子尺寸的颜料，如果还考虑处理性，优选平均一次粒径为0.01μm～0.3μm的颜料，更优选平均一次粒径为0.01μm～0.15μm的颜料。如果该粒径为上述范围内，则对于形成透射率高、颜色特性良好且高对比度的滤色器有效。

[0107] 关于平均一次粒径，通过用SEM或TEM观察，在粒子没有凝集的部分计测100个粒子尺寸，算出平均值而求得。

[0108] 作为无机颜料，可以举出金属氧化物、金属络盐等金属化合物，具体可以举出铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、锑等金属的氧化物以及上述金属的复合氧化物。

[0109] 作为上述有机颜料，可以举出例如：

[0110] C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、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，

[0111] C.I. 颜料黄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，

[0112] C. I. 颜料橙 2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73，

[0113] C. I. 颜料绿 7、10、36、37、58，

[0114] C. I. 颜料蓝 1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66、79、将 79 的 Cl 取代基变为 OH 的物质，80，

[0115] C. I. 颜料紫 1、19、23、27、32、37、42，

[0116] C. I. 颜料棕 25、28，

[0117] C. I. 颜料黑 1、7 等。

[0118] 作为其中能够优选使用的颜料，可以举出以下的颜料。不过，本发明中并不限于这些。

[0119] C. I. 颜料黄 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185，

[0120] C. I. 颜料橙 36、71，

[0121] C. I. 颜料红 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264，

[0122] C. I. 颜料紫 19、23、32，

[0123] C. I. 颜料蓝 15:1、15:3、15:6、16、22、60、66，

[0124] C. I. 颜料绿 7、36、37，

[0125] C. I. 颜料黑 1、7。

[0126] - 颜料的微细化 -

[0127] 本发明中，根据需要可以使用微细且造粒化的有机颜料。颜料的微细化通过经历如下工序而实现：将颜料和水溶性有机溶剂和水溶性无机盐类一起调制高粘度的液体组合物，使用湿式粉碎装置等，施加应力进行磨碎。

[0128] 作为颜料的微细化工序中使用的水溶性有机溶剂，可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、乙二醇、二甘醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单甲醚乙酸酯等。

[0129] 此外，只要通过少量使用而吸附于颜料，在废水中不流失，就可以使用水溶性低或不具有水溶性的其他溶剂，例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、硝基苯、苯胺、吡啶、喹啉、四氢呋喃、二𫫇烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环己烷、甲基环己烷、卤代烃、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N- 甲基吡咯烷酮等。

[0130] 颜料的微细化工序中使用的溶剂，可以只是 1 种，也可以根据需要将 2 种以上混合使用。

[0131] 本发明中作为在颜料的微细化工序中使用的水溶性无机盐，可以举出氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化钡、硫酸钠等。

[0132] 微细化工序中水溶性无机盐的使用量为颜料的 1 ~ 50 质量倍，多则具有磨碎效果，在生产性方面，更优选为 1 ~ 10 质量倍。此外，优选使用水分为 1% 以下的无机盐类。

[0133] 关于微细化工序中水溶性有机溶剂的使用量, 相对于颜料 100 质量份, 为 50 质量份~300 质量份的范围, 优选为 100 质量份~200 质量份的范围。

[0134] 对于颜料的微细化工序中湿式粉碎装置的运转条件, 并无特别限制, 为了有效地进行采用粉碎介质的磨碎, 关于装置为捏合机时的运转条件, 装置内的叶片的转速优选 10 ~ 200 rpm, 此外, 2 轴的转速比相对大的磨碎效果更大, 所以优选。运转时间与干式粉碎时间合计优选 1 小时~8 小时, 装置的内温优选 50 ~ 150 °C。此外, 作为粉碎介质的水溶性无机盐, 优选粉碎粒度为 5 ~ 50 μm, 粒径的分布窄, 并且为球形。

[0135] - 颜料的调和 -(调色)

[0136] 这些有机颜料, 可以单独使用或者为了提高色纯度而各种组合使用。以下示出上述组合的具体例。例如, 作为红色的颜料, 可以使用蒽醌系颜料、二萘嵌苯系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料单独或它们中的至少 1 种与双偶氮系黄色颜料、异吲哚啉系黄色颜料、喹啉并酞酮系黄色颜料或二萘嵌苯系红色颜料、蒽醌系红色颜料、二酮基吡咯并吡咯系红色颜料的混合等。例如, 作为蒽醌系颜料, 可以举出 C. I. 颜料红 177, 作为二萘嵌苯系颜料, 可以举出 C. I. 颜料红 155、C. I. 颜料红 224, 作为二酮基吡咯并吡咯系颜料, 可以举出 C. I. 颜料红 254, 在颜色再现性方面, 优选与 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 139 或 C. I. 颜料红 177 的混合。此外, 红色颜料和其他颜料的质量比优选 100 : 5 ~ 100 : 80。在该范围内, 抑制 400 nm ~ 500 nm 的光透射率, 实现色纯度的提高, 并且实现充分的发色力。特别地, 作为上述质量比, 100 : 10 ~ 100 : 65 的范围最佳。再有, 在红色颜料之间的组合的情况下, 可以与色度一起进行调整。

[0137] 此外, 作为绿色的颜料, 可以将卤化酞菁系颜料 1 种单独使用或者使用其与双偶氮系黄色颜料、喹啉并酞酮系黄色颜料、偶氮甲碱系黄色颜料或异吲哚啉系黄色颜料的混合。例如, 作为这样的实例, 优选 C. I. 颜料绿 7、36、37 与 C. I. 颜料黄 83、C. I. 颜料黄 138、C. I. 颜料黄 139、C. I. 颜料黄 150、C. I. 颜料黄 180 或 C. I. 颜料黄 185 的混合。绿色颜料和黄色颜料的质量比优选 100 : 5 ~ 100 : 200。在上述质量比范围内, 能够抑制 400 ~ 450 nm 的光透射率, 实现色纯度的提高, 并且主波长不会靠近长波长, 能够得到与设定位置一致的 NTSC 目标色相附近的色相。作为上述质量比, 特别优选 100 : 20 ~ 100 : 150 的范围。

[0138] 作为蓝色的颜料, 可以将酞菁系颜料 1 种单独使用, 或者将其与二噁嗪系紫色颜料混合使用。作为特别优选的实例, 可以举出 C. I. 颜料蓝 15:6 和 C. I. 颜料紫 23 的混合。

[0139] 作为蓝色颜料和紫色颜料的质量比, 优选 100 : 0 ~ 100 : 100, 更优选为 100 : 70 以下。

[0140] 此外, 作为适合黑矩阵用途的颜料, 可以将炭黑、石墨、钛黑、氧化铁、氧化钛单独或混合使用, 优选炭黑和钛黑的组合。

[0141] 此外, 炭黑与钛黑的质量比优选 100 : 0 ~ 100 : 60 的范围。如果为 100 : 61 以上, 有时分散稳定性降低。

[0142] - 染料 -

[0143] 本发明中, 为了使色调一致, 作为着色剂, 可以与颜料一起使用染料。

[0144] 作为可以用作着色剂的染料, 并无特别制限, 可以使用以往在滤色器用途中使用的公知的染料。例如为特开昭 64-90403 号公报、特开昭 64-91102 号公报、特开平 1-94301

号公报、特开平 6-11614 号公报、特登 2592207 号、美国专利第 4,808,501 号说明书、美国专利第 5,667,920 号说明书、美国专利第 5,059,500 号说明书、特开平 5-333207 号公报、特开平 6-35183 号公报、特开平 6-51115 号公报、特开平 6-194828 号公报、特开平 8-211599 号公报、特开平 4-249549 号公报、特开平 10-123316 号公报、特开平 11-302283 号公报、特开平 7-286107 号公报、特开 2001-4823 号公报、特开平 8-15522 号公报、特开平 8-29771 号公报、特开平 8-146215 号公报、特开平 11-343437 号公报、特开平 8-62416 号公报、特开 2002-14220 号公报、特开 2002-14221 号公报、特开 2002-14222 号公报、特开 2002-14223 号公报、特开平 8-302224 号公报、特开平 8-73758 号公报、特开平 8-179120 号公报、特开平 8-151531 号公报等中记载的色素。

[0145] 作为化学结构,可以使用吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽并吡啶酮系、亚苄基系、羰基合成醇(oxonol)系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、菁系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛系等染料。

[0146] 作为在本发明中(A) 颜料分散液中的(a-1) 颜料的含量,相对于(A) 颜料分散液中的全部固态成分(质量),优选 10 ~ 60 质量%,更优选 15 ~ 50 质量%。如果颜料的含量为上述范围内,色浓度充分,对于确保优异的颜色特性有效。

[0147] <(a-3) 含有酸基和聚合性基团的树脂>

[0148] 本发明中的(A) 颜料分散液,含有(a-3) 含有酸基和聚合性基团的树脂[(a-3) 特定分散树脂]的至少 1 种。通过含有该树脂,能够显示高分散性,而且与引发剂、聚合性化合物组合时能够使感度提高。

[0149] 所谓本申请的酸基,是指具有 pKa 为 14 以下的解离性基团,具体可以举出例如 -COOH、-SO₃H、-PO₃H₂、-OSO₃H、-OP(OH)₂、-PhOH、-SO₂H、-SO₂NH₂、-SO₂NHC(O)-、-SO₂NHSO₂- 等,其中优选 -COOH、-SO₃H、-PO₃H₂,最优选 -COOH。

[0150] 本发明的(a-3) 特定分散树脂是侧链具有双键(烯键式不饱和键)的树脂,侧链双键可以通过例如使含有烯键式不饱和基团的环氧化合物与具有羧基的碱可溶性树脂的羧基加成而得到。

[0151] 作为具有羧基的树脂,可以举出 1) 使具有羧基的单体进行自由基聚合或离子聚合而得到的树脂、2) 使具有酸酐的单体进行自由基或离子聚合并使酸酐单元水解或半酯化而得到的树脂、3) 将环氧树脂用不饱和单羧酸和酸酐改性而成的环氧丙烯酸酯等。

[0152] 作为具体例,可以举出具有羧基的乙烯基系树脂,可以举出将作为具有羧基的单体的(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸 2-琥珀酰氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-马来酰氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-邻苯二甲酰氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-六氢邻苯二甲酰氧基乙酯、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸等不饱和羧酸均聚而成的树脂,将这些不饱和羧酸与苯乙烯、α-甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、乙基丙烯酸缩水甘油酯、巴豆酸缩水甘油醚、(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺等不具有羧基的乙烯基单体共聚而成的树脂。

[0153] 此外,也可以举出使马来酸酐与苯乙烯、α-甲基苯乙烯等共聚,将马来酸酐单元

部分用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、(甲基)丙烯酸羟基乙酯等一元醇进行半酯化或用水进行水解而成的树脂。

[0154] 此外,通过使具有亲核性基团和聚合性基团的化合物与具有环氧基的树脂反应,也能得到。通过使丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟基乙酯等与共聚了甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物发生反应,也能够得到本申请的树脂。此外,在这种情况下,也考虑到酸值降低,通过使由环氧基与羧酸的反应生成的羟基与琥珀酸、马来酸酐、环己烷二甲酸酐、衣康酸酐等酸酐发生反应,能够得到具有所希望的酸值的树脂。

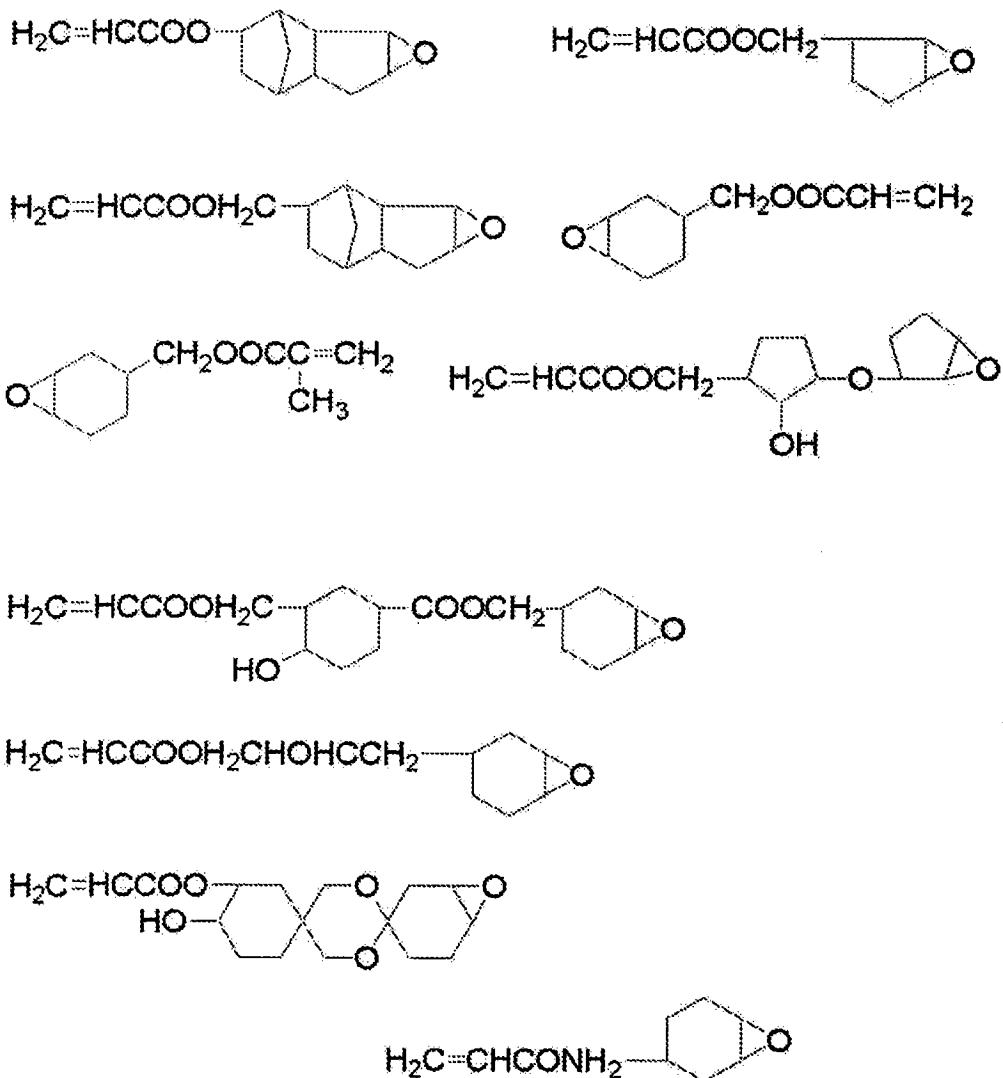
[0155] 此外,还可以举出使(甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸2-琥珀酰氧基乙酯、甲基丙烯酸2-马来酰氧基乙酯、甲基丙烯酸2-邻苯二甲酰氧基乙酯、甲基丙烯酸2-六氢邻苯二甲酰氧基乙酯、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸等不饱和羧酸或乙酸、丙酸、硬脂酸等饱和羧酸与酚醛清漆型环氧丙烯酸酯树脂、双酚环氧树脂等加成后,用马来酸酐、衣康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐等酸酐改性而成的树脂。

[0156] 以上中,从显影性方面出发,优选具有羧基的树脂,特别优选含有(甲基)丙烯酸的(甲基)丙烯酸(共)聚树脂,作为这些共聚物,具体可以举出例如特开昭60-208748号公报记载的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物、特开昭60-214354号公报记载的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物、特开平5-36581号公报记载的甲基丙烯酸苯酯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/丙烯酸2-乙基己酯共聚物、特开平5-333542号公报记载的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸共聚物、特开平7-261407号公报记载的苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物、特开平10-110008号公报记载的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯/甲基丙烯酸共聚物、特开平10-198031号公报记载的甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯/苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物等。

[0157] 作为环氧不饱和化合物,也可以使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等具有缩水甘油基作为环氧基的化合物,优选为具有脂环式环氧基的不饱和化合物。作为这样的化合物,可以例示例如以下的化合物。

[0158] [化28]

[0159]

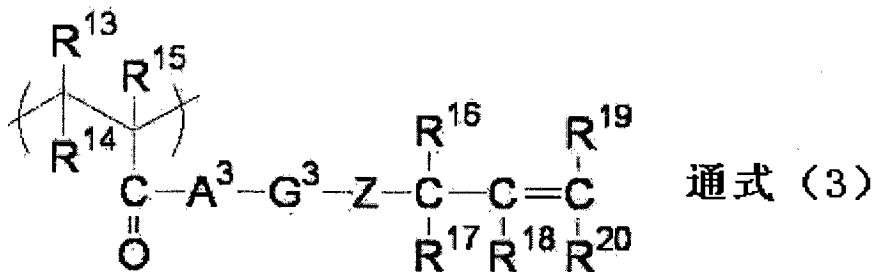
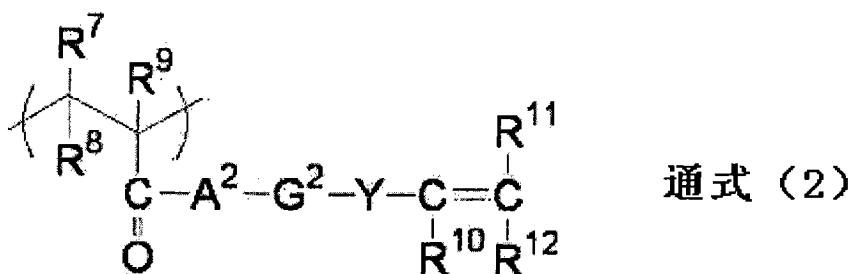
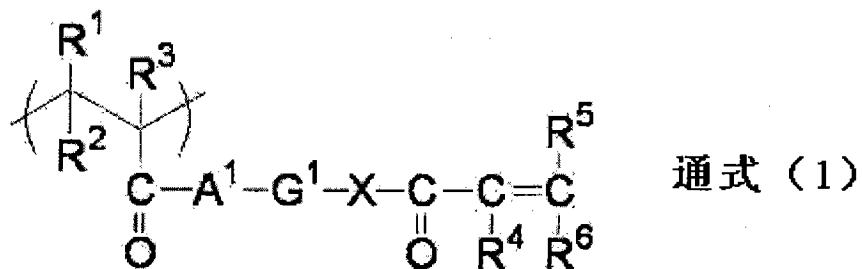


[0160] 向树脂侧链的导入反应,通过以例如三乙胺、苄基甲基胺等叔胺、十二烷基三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵等季铵盐、吡啶、三苯膦等作为催化剂,在有机溶剂中,在反应温度50~150℃下反应数小时~数十小时而进行。关于脂环式环氧不饱和化合物的导入量,如果控制在得到的树脂的酸值满足5~200KOH·mg/g的范围,在碱显影性方面优选。此外,(a-3)特定分散树脂的重均分子量优选500~5000000,更优选1000~500000的范围。

[0161] 本发明中的(a-3)特定分散树脂,优选具有选自下述通式(1)~(3)任一个所示的结构单元中的至少一个作为不饱和双键部分的高分子化合物。

[0162] [化29]

[0163]



[0164] 上述通式(1)～(3)中, A^1 、 A^2 和 A^3 各自独立地表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{21})-$, R^{21} 表示可以具有取代基的烷基。 G^1 、 G^2 和 G^3 各自独立地表示 2 价的有机基团。 X 和 Z 各自独立地表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{22})-$, R^{22} 表示可以具有取代基的烷基。 Y 表示氧原子、硫原子、可以具有取代基的亚苯基、或 $-N(R^{23})-$, R^{23} 表示可以具有取代基的烷基。 R^1 ～ R^{20} 各自独立地表示 1 价的取代基。

[0165] 上述通式(1)中, R^1 ～ R^3 各自独立地表示 1 价的取代基, 可以举出氢原子、可以还具有取代基的烷基等, 其中, R^1 、 R^2 优选氢原子, R^3 优选氢原子、甲基。

[0166] R^4 ～ R^6 各自独立地表示 1 价的取代基, 作为 R^4 , 可以举出氢原子或可以还具有取代基的烷基等, 其中, 优选氢原子、甲基、乙基。此外, R^5 、 R^6 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基、可以还具有取代基的烷氧基、可以还具有取代基的芳氧基、可以还具有取代基的烷基磺酰基、可以还具有取代基的芳基磺酰基等, 其中, 优选氢原子、烷氧羰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基。

[0167] 其中, 作为能导入的取代基, 可以举出甲氧羰基、乙氧羰基、异丙氧羰基、甲基、乙基、苯基等。

[0168] A^1 表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{21})-$, X 表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{22})-$ 。其中, 作为 R^{21} 、 R^{22} , 可以举出可以具有取代基的烷基。

[0169] G^1 表示 2 价的有机基团, 但优选可以具有取代基的亚烷基。更优选地, 可以举出

碳数 1 ~ 20 的可以具有取代基的亚烷基、碳数 3 ~ 20 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 20 的可以具有取代基的芳香族基等，其中，从强度、显影性等性能出发，优选可以具有取代基的碳数 1 ~ 10 的直链状或分支亚烷基、碳数 3 ~ 10 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 12 的可以具有取代基的芳香族基。

[0170] 其中，作为 G¹ 中的取代基，优选羟基。

[0171] 上述通式 (2) 中，R⁷ ~ R⁹ 各自独立地表示 1 价的取代基，但可以举出氢原子、可以还具有取代基的烷基等，其中，R⁷、R⁸ 优选氢原子，R⁹ 优选氢原子、甲基。

[0172] R¹⁰ ~ R¹² 各自独立地表示 1 价的取代基，作为该取代基，具体可以举出例如氢原子、卤素原子、二烷基氨基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基、可以还具有取代基的烷氧基、可以还具有取代基的芳氧基、可以还具有取代基的烷基磺酰基、可以还具有取代基的芳基磺酰基等，其中，优选氢原子、烷氧羰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基。

[0173] 其中，作为可以导入的取代基，可以同样例示通式 (1) 中举出的取代基。

[0174] A² 表示氧原子、硫原子或 -N(R²¹) -，其中，作为 R²¹，可以举出氢原子、可以具有取代基的烷基等。

[0175] G² 表示 2 价的有机基团，优选可以具有取代基的亚烷基。优选可以举出碳数 1 ~ 20 的可以具有取代基的亚烷基、碳数 3 ~ 20 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 20 的可以具有取代基的芳香族基等，其中，从强度、显影性等性能出发，优选可以具有取代基的碳数 1 ~ 10 的直链状或分支亚烷基、碳数 3 ~ 10 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 12 的可以具有取代基的芳香族基。

[0176] 其中，作为 G² 中的取代基，优选羟基。

[0177] Y 表示氧原子、硫原子、-N(R²³) - 或可以具有取代基的亚苯基。其中，作为 R²³，可以举出氢原子、可以具有取代基的烷基等。

[0178] 上述通式 (3) 中，R¹³ ~ R¹⁵ 各自独立地表示 1 价的取代基，可以举出氢原子、可以具有取代基的烷基等，其中，R¹³、R¹⁴ 优选氢原子，R¹⁵ 优选氢原子、甲基。

[0179] R¹⁶ ~ R²⁰ 各自独立地表示 1 价的取代基，R¹⁶ ~ R²⁰ 可以举出例如氢原子、卤素原子、二烷基氨基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基、可以还具有取代基的烷氧基、可以还具有取代基的芳氧基、可以还具有取代基的烷基磺酰基、可以还具有取代基的芳基磺酰基等，其中，优选氢原子、烷氧羰基、可以还具有取代基的烷基、可以还具有取代基的芳基。作为能导入的取代基，可以例示通式 (1) 中举出的取代基。

[0180] A³ 表示氧原子、硫原子或 -N(R²¹) -，Z 表示氧原子、硫原子或 -N(R²²) -。作为 R²¹、R²²，可以举出与通式 (1) 中的相同的基团。

[0181] G³ 表示 2 价的有机基团，优选可以具有取代基的亚烷基。优选可以举出碳数 1 ~ 20 的可以具有取代基的亚烷基、碳数 3 ~ 20 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 20 的可以具有取代基的芳香族基等，其中，从强度、显影性等性能出发，优选可以具有取代基的碳数 1 ~ 10 的直链状或分支亚烷基、碳数 3 ~ 10 的可以具有取代基的亚环烷基、碳数 6 ~ 12 的可以具有取代基的芳香族基。

[0182] 其中，作为 G³ 中的取代基，优选羟基。

[0183] 作为本发明中的(a-3)特定分散树脂,从提高固化性和减少显影残渣的观点出发,优选1分子中以20摩尔%以上且小于95摩尔%的范围含有上述通式(1)~(3)所示结构单元的化合物。更优选为25~90摩尔%。进一步优选为30摩尔%以上且小于85摩尔%的范围。

[0184] 具有上述通式(1)~(3)所示结构单元的高分子化合物的合成,可根据特开2003-262958号公报的段落序号[0027]~[0057]中记载的合成方法进行。其中,优选采用该公报中的合成方法1),对于其,示于下述(1)。

[0185] 作为具有上述通式(1)~(3)所示结构单元的高分子化合物的具体的化合物例,可以举出下述的高分子化合物1~17。

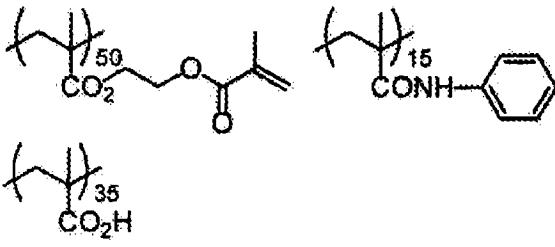
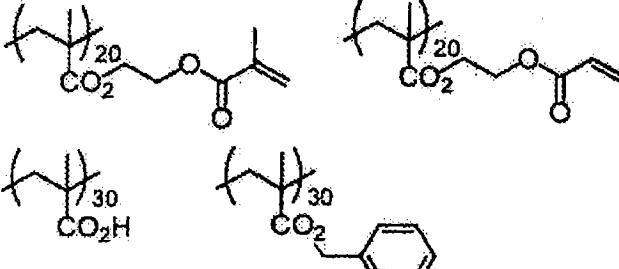
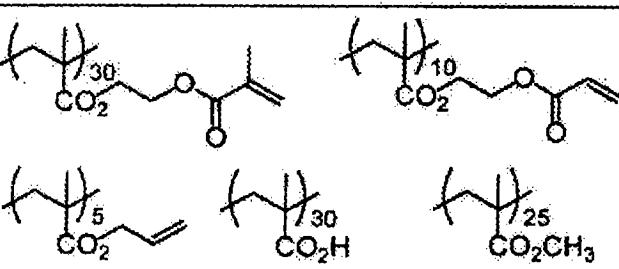
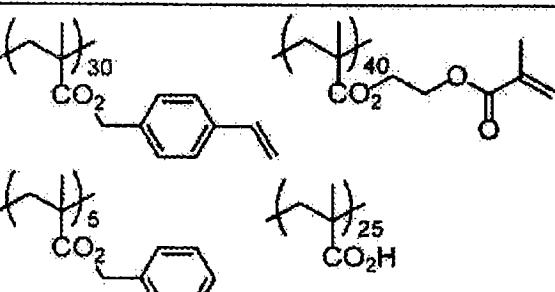
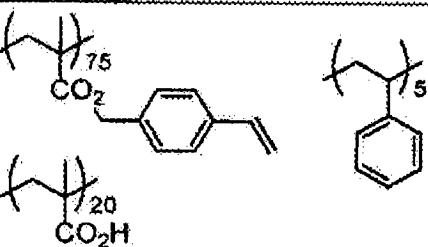
[0186] [化30]

[0187]

高分子化合物	组成(摩尔%)	Mw
1		2980
2		13400
3		11950
4		9600
5		3560

[0188] [化 31]

[0189]

6		24600
7		3980
8		3350
9		2860
10		12130

[0190] [化 32]

11		3720
12		30100
[0191]		3730
14		2760
15		3240

[0192] [化 33]

16		16500
[0193]		
17		2530

[0194] 此外,可以举出采用下述(1)或(2)的合成法得到的树脂。

[0195] (1) 对于使用下述通式(4)所示化合物作为共聚成分的聚合物,使用碱将质子抽出,使L脱离,得到具有上述通式(1)所示结构的所需的高分子化合物的方法。

[0196] 再有,通式(4)中,L表示阴离子性脱离基,优选举出卤素原子、磺酸酯等。对于R³~R⁶、A¹、G¹和X,与上述通式(1)中的情况同义,作为用于发生脱离反应的碱,可以使用无机化合物、有机化合物的任一种。此外,对于该方法的详细情况及优选的方式,记载于特开2003-262958号公报的段落序号[0028]~[0033]中。

[0197] 作为优选的无机化合物碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾等,作为有机化合物碱,可以举出甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾这样的金属醇盐,三乙胺、吡啶、二异丙基乙基胺这样的有机胺化合物等。

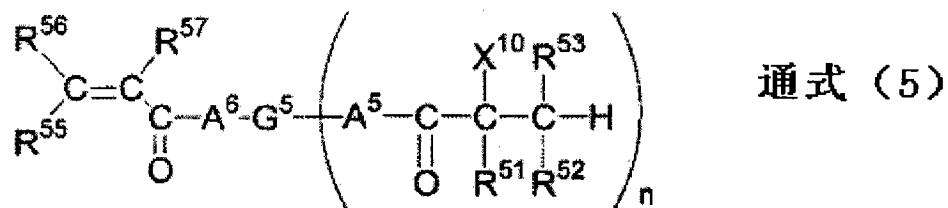
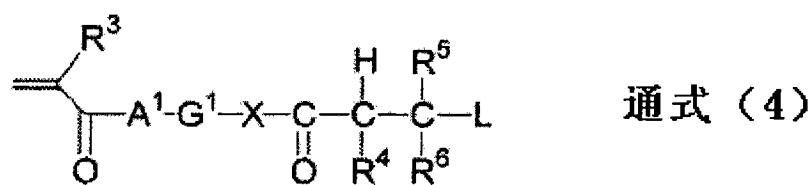
[0198] (2) 对于使用下述通式(5)所示化合物作为共聚成分的聚合物,通过碱处理使特定官能团发生脱离反应,将X¹⁰除去,得到自由基反应性基团的方法。

[0199] 再有,通式(5)中,A⁵表示氧原子、硫原子或-N(R⁵⁴)-,A⁶表示氧原子、硫原子或-NR⁵⁸-,R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷和R⁵⁸各自独立地表示氢或1价的有机基团,X¹⁰表示通过脱离反应而除去的基团,G⁵表示有机连结基团。n表示1~10的整数。此外,对于该方法的详细情况及优选的方式,在特开2003-335814号公报中详细记载。

[0200] 作为采用上述(2)的合成法得到的树脂,可优选举出特开2003-335814号公报记载的高分子化合物,具体可以举出例如(i)聚乙烯基系高分子化合物、(ii)聚氨酯系高分子化合物、(iii)聚脲系高分子化合物、(iv)聚(氨酯-脲)系高分子化合物、(v)聚酯系高分子化合物、(vi)聚酰胺系高分子化合物、(vii)缩醛改性聚乙烯醇系的高分子化合物、以及由这些各种记载得到的具体的化合物。

[0201] [化34]

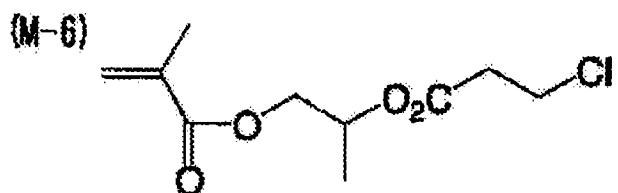
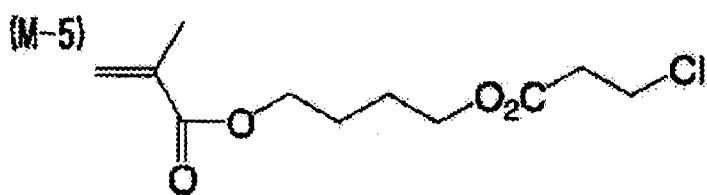
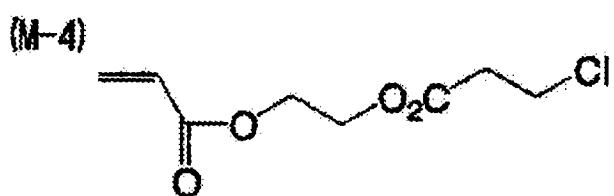
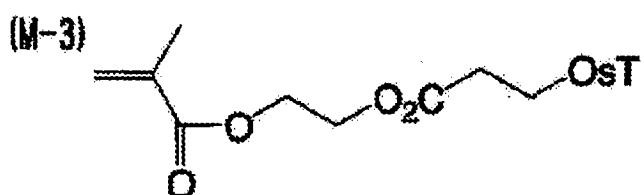
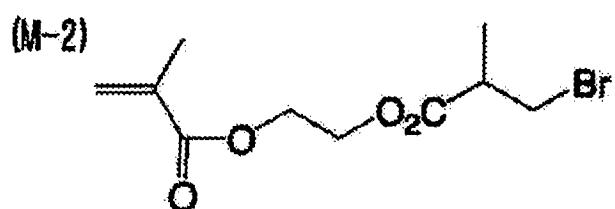
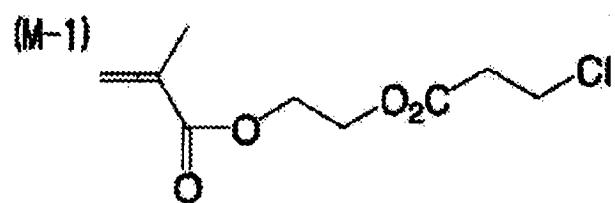
[0202]



[0203] 作为上述通式 (4) 所示的化合物的实例, 可以举出下述化合物 (M-1) ~ (M-12), 但并不限于这些。

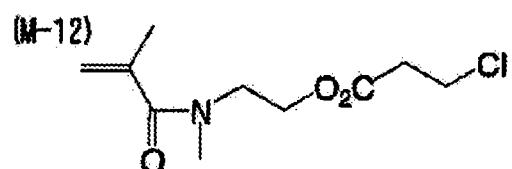
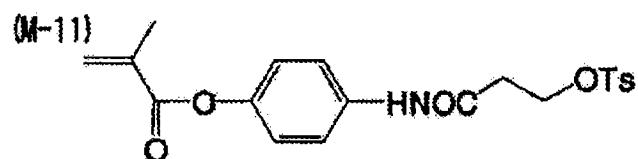
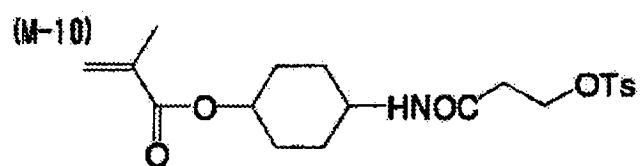
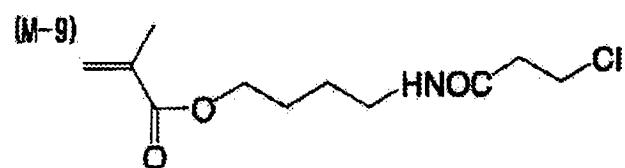
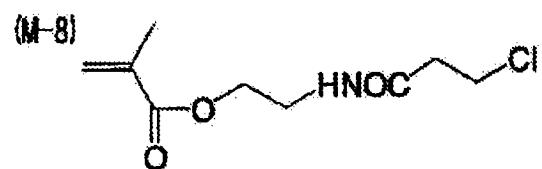
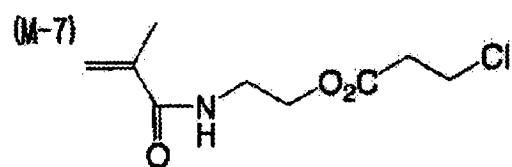
[0204] [化 35]

[0205]



[0206] [化 36]

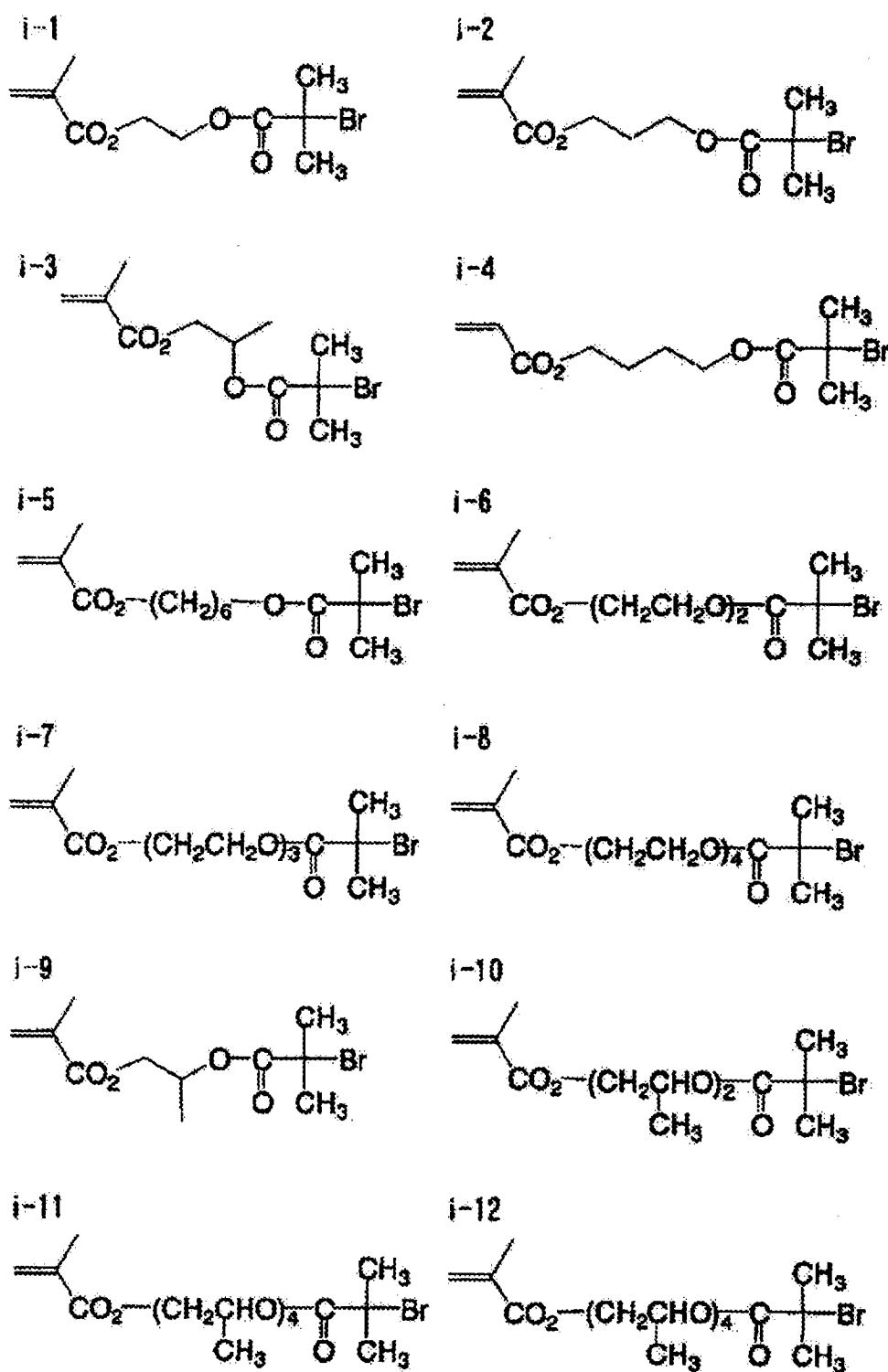
[0207]



[0208] 其次,以下举出上述通式(5)所示的化合物的实例(i-1~i-52)。

[0209] [化37]

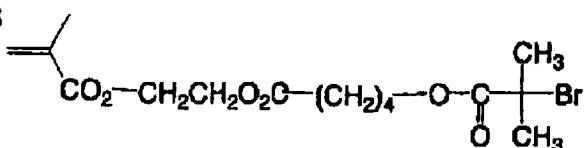
[0210]



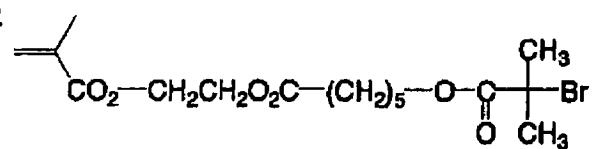
[0211] [化 38]

[0212]

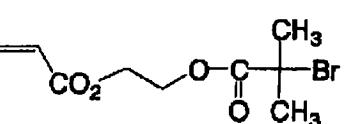
i-13



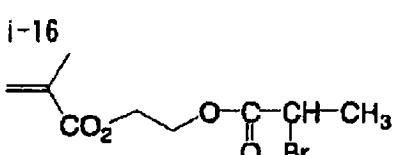
i-14



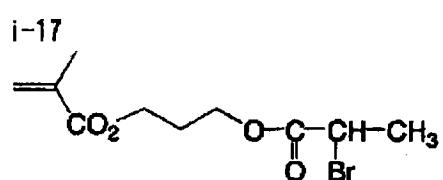
i-15



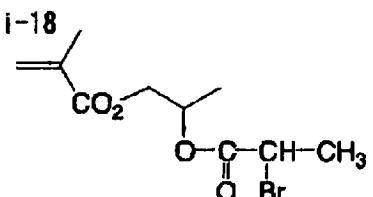
i-16



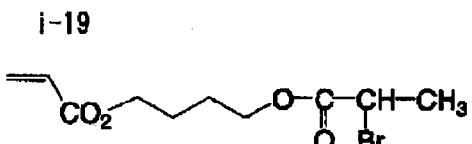
i-17



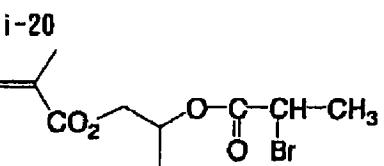
i-18



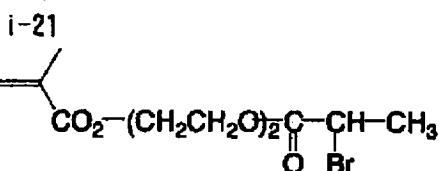
i-19



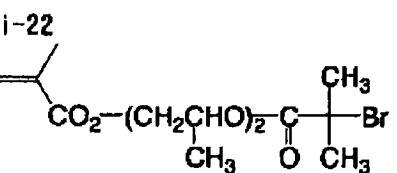
i-20



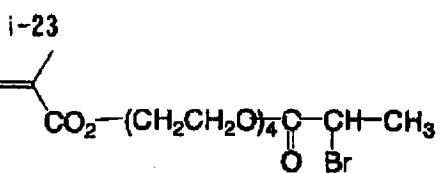
i-21



i-22



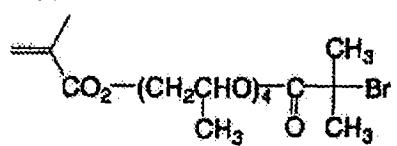
i-23



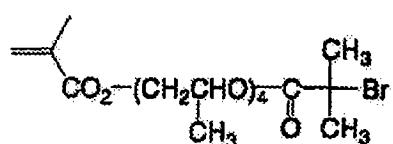
[0213] [化 39]

[0214]

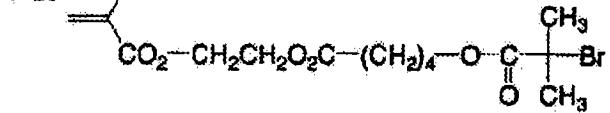
i-24



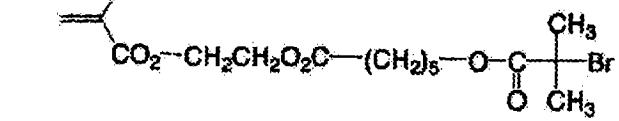
i-25



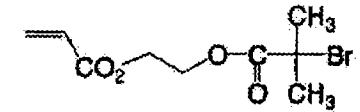
i-26



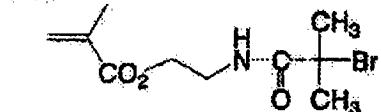
i-27



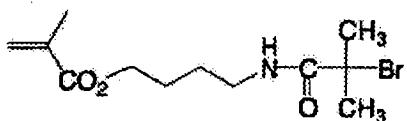
i-28



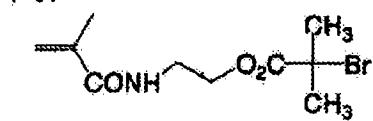
i-29



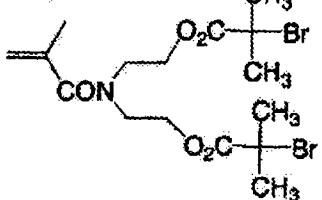
i-30



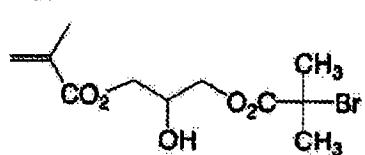
i-31



i-32

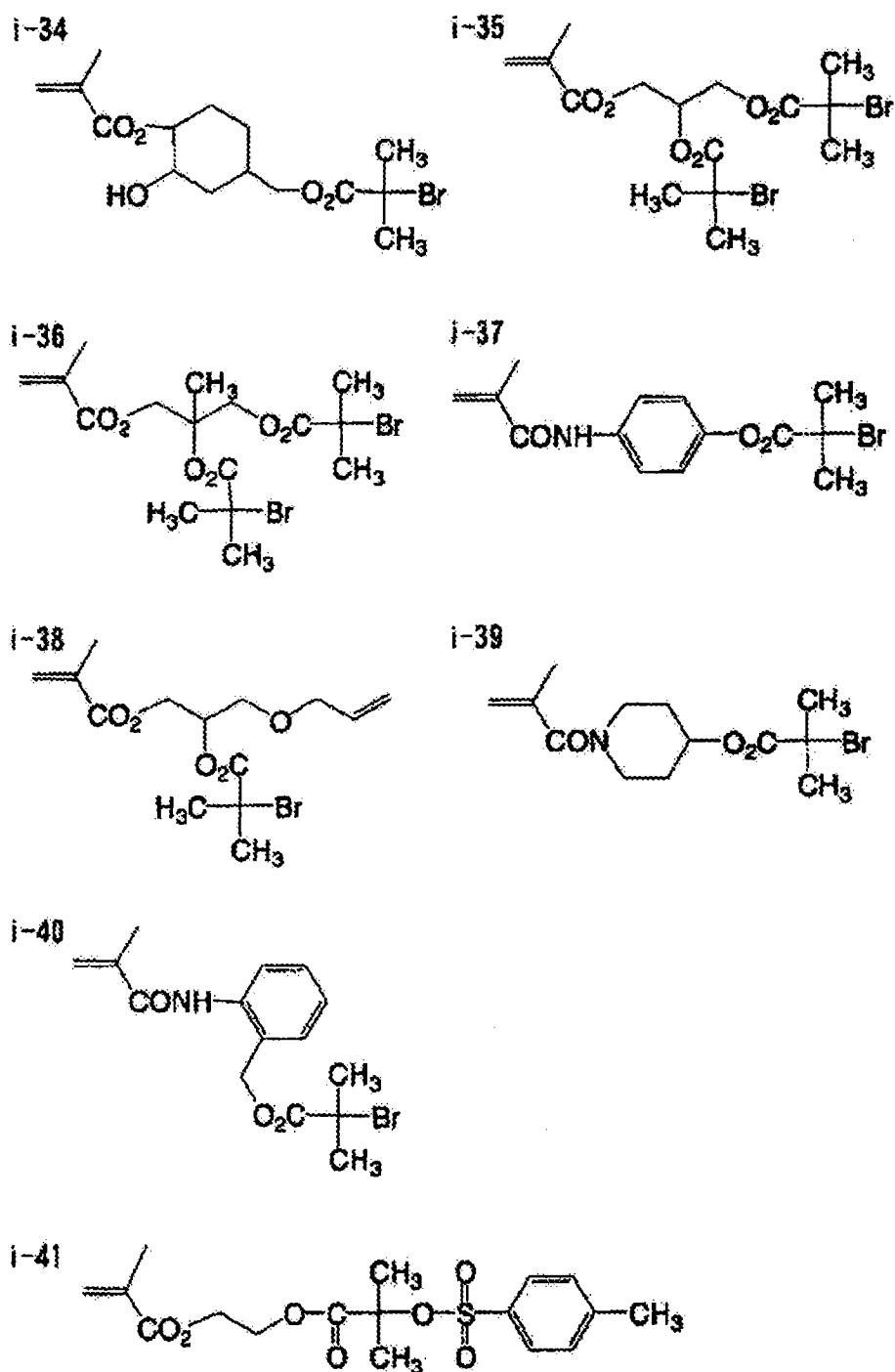


i-33



[0215] [化 40]

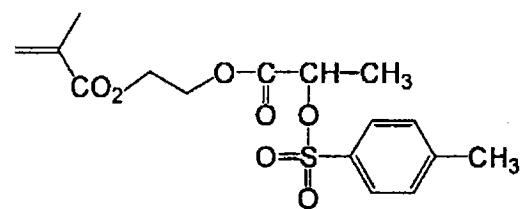
[0216]



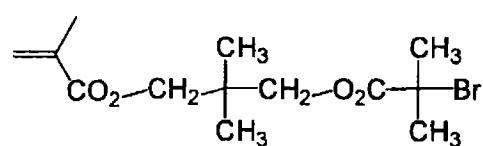
[0217] [化 41]

[0218]

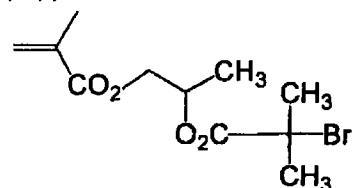
i-42



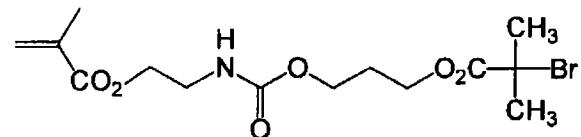
i-43



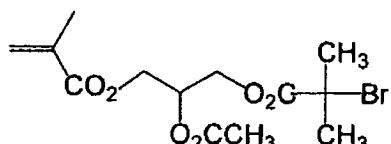
i-44



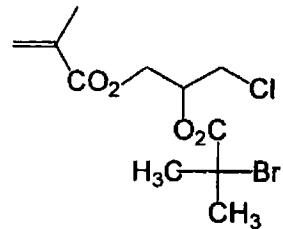
i-45



i-46



i-47

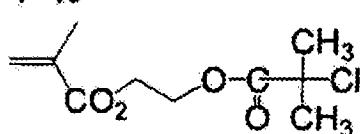


[0219]

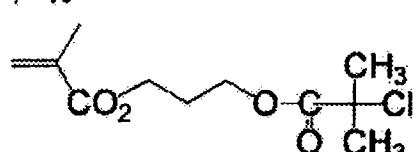
[化 42]

[0220]

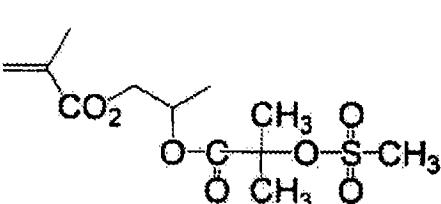
i-48



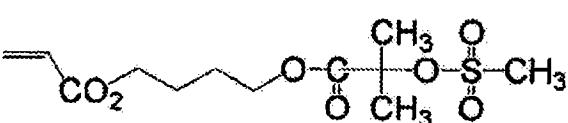
i-49



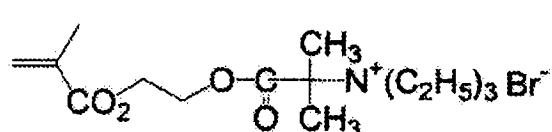
i-50



i-51



i-52



[0221] 本发明中的(a-3)特定分散树脂,从提高感光度的观点出发,必须具有光聚合性的不饱和键,从能够碱显影的观点出发,必须具有COOH、SO₃H、PO₃H₂、OSO₃H、OPO₂H₂等酸基。此外,本发明中的(a-3)特定分散树脂,从分散稳定性、显影性和感度的均衡的观点出发,优选酸值为20~300KOH·mg/g、优选40~200KOH·mg/g、更优选60~150KOH·mg/g的范围。

[0222] 合成本发明中的(a-3)特定分散树脂时,作为能够用作共聚单体的单体的实例,可以举出下述(1)~(13)。

[0223] (1) 也可使用丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、4-羧基苯乙烯等具有羧基的单体,还可以使用侧链具有羧基的酸性纤维素衍生物。

[0224] (2) 丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯等具有脂肪族羟基的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类、和它们的环氧乙烷改性体、羟基苯乙烯等具有羟基的单体。

[0225] (3) 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸2-苯基乙烯酯、丙烯酸1-丙烯酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸2-烯丙氧基乙酯、丙烯酸炔丙酯等丙烯酸烷基酯。

[0226] (4) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸2-苯基乙烯酯、甲基丙烯酸1-丙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸2-烯丙氧基乙酯、甲基丙烯酸炔丙酯等甲基丙烯酸烷基酯。

[0227] (5) 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺、乙烯基丙烯酰胺、乙烯基甲基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基甲基丙烯酰胺、烯丙基丙烯酰胺、烯丙基甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0228] (6) 乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等乙烯基醚类。

[0229] (7) 乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类。

[0230] (8) 苯乙烯、α-甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、对-乙酰氧基苯乙烯等苯乙烯类。

[0231] (9) 甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等乙烯基酮类。

[0232] (10) 乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等烯烃类。

[0233] (11) N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0234] (12) 马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺、N-(对-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺等不饱和酰亚胺。

[0235] (13) 在α位结合有杂原子的甲基丙烯酸系单体。可以举出例如特开2002-309057号公报、特开2002-311569号公报等中记载的化合物。

[0236] 此外,在本发明中,除了上述(甲基)丙烯酸系树脂以外,还能够使用侧链具有聚合性基团的非丙烯酸系的树脂。

[0237] 作为这样的树脂的具体例,可以举出各自在侧链具有烯键式不饱和键的、聚氨酯树脂、酚醛清漆树脂、缩醛树脂、苯乙烯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚脲树脂、聚酰亚胺树脂等,其中,从效果的观点出发,特别优选聚氨酯树脂(以下适当称为“特定聚氨酯树脂”)、苯乙烯系树脂(以下适当称为“特定苯乙烯系树脂”)。

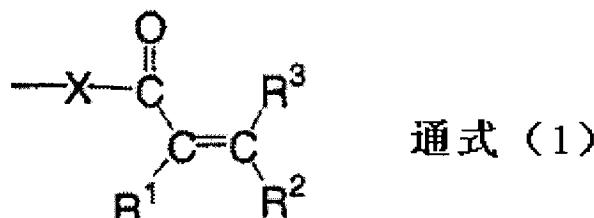
[0238] 首先,对作为本发明优选方式的特定聚氨酯树脂进行详细说明。

[0239] (侧链具有烯键式不饱和键的聚氨酯树脂)

[0240] 本发明中使用的特定聚氨酯树脂,可以举出其侧链具有下述通式(1)~(3)所示官能团中至少1个的聚氨酯树脂。首先,对下述通式(1)~(3)所示官能团进行说明。

[0241] [化43]

[0242]



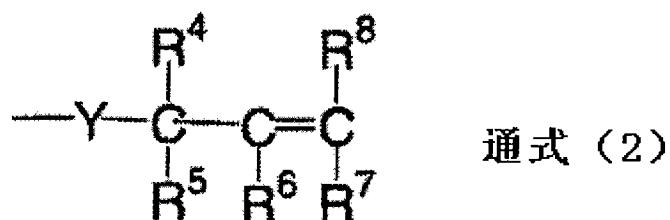
[0243] 上述通式(1)中,R¹~R³各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,作为R¹,优选举出氢原子或可以具有取代基的烷基等,其中,氢原子、甲基具有高自由基反应性,因此优选。此外,R²、R³可各自独立地举出氢原子、卤素原子、氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等,其中,氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基具有高自由基反应性,因此优选。

[0244] X表示氧原子、硫原子或-N(R¹²)-,R¹²表示氢原子或1价的有机基团。其中,R¹²可以举出可以具有取代基的烷基等,其中,氢原子、甲基、乙基、异丙基具有高自由基反应性,因此优选。

[0245] 其中,作为能导入的取代基,可以举出烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素原子、氨基、烷基氨基、芳基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、酰胺基、烷基磺酰基、芳基磺酰基等。

[0246] [化44]

[0247]



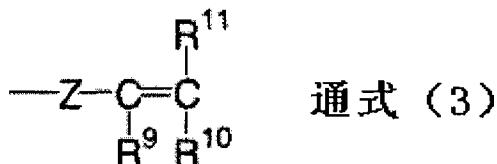
[0248] 上述通式(2)中,R⁴~R⁸各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,R⁴~R⁸优选举出氢原子、卤素原子、氨基、二烷基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、

可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等，其中，优选氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基。

[0249] 作为能导入的取代基，可以例示与通式（1）同样的取代基。此外，Y 表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{12})-$ 。R¹² 与通式（1）的 R¹² 的场合同义，优选的实例也一样。

[0250] [化 45]

[0251]



[0252] 上述通式（3）中，作为 R⁹，优选举出氢原子或可以具有取代基的烷基等，其中，氢原子、甲基具有高自由基反应性，因此优选。R¹⁰、R¹¹ 可以各自独立地举出氢原子、卤素原子、氨基、二烷基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等，其中，氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基具有高自由基反应性，因此优选。

[0253] 其中，作为能够导入的取代基，可以例示与通式（1）同样的取代基。此外，Z 表示氧原子、硫原子、 $-N(R^{13})-$ 或可以具有取代基的亚苯基。作为 R¹³，可以举出可以具有取代基的烷基等，其中，甲基、乙基、异丙基具有高自由基反应性，因此优选。

[0254] 其次，对本发明涉及的特定聚氨酯树脂的基本骨架进行说明。

[0255] 本发明涉及的特定聚氨酯树脂是以下述通式（4）所示的二异氰酸酯化合物的至少 1 种、和通式（5）所示的二醇化合物的至少 1 种的反应产物表示的结构单元为基本骨架的聚氨酯树脂（以下适当称为“特定聚氨酯树脂”）。

[0256] OCN-X⁰-NCO 通式（4）

[0257] HO-Y⁰-OH 通式（5）

[0258] 通式（4）和（5）中，X⁰、Y⁰ 各自独立地表示 2 价的有机残基。

[0259] 上述通式（4）所示的二异氰酸酯化合物或通式（5）所示的二醇化合物的至少任一方，如果具有通式（1）～（3）所示基团中的至少 1 个，则作为该二异氰酸酯化合物和该二醇化合物的反应产物，生成侧链导入了上述通式（1）～（3）所示基团的特定聚氨酯树脂。采用该方法，与聚氨酯树脂的反应生成后取代、导入所需的侧链相比，能够更容易地制造本发明涉及的特定聚氨酯树脂。

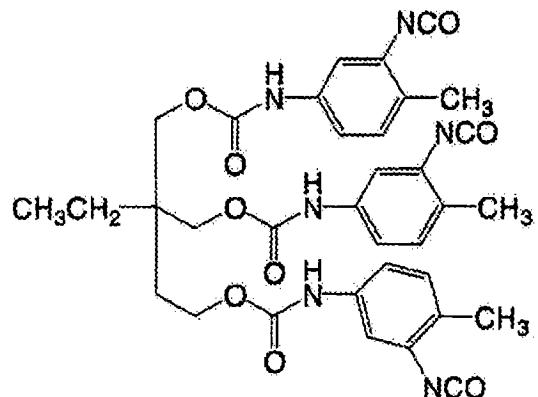
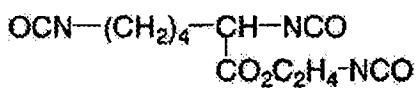
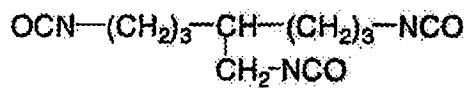
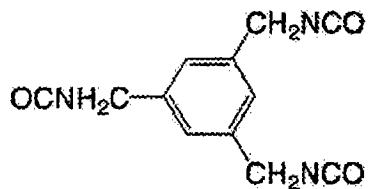
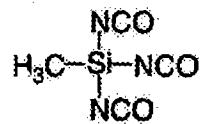
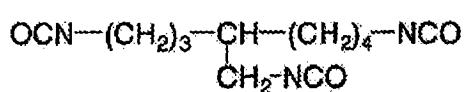
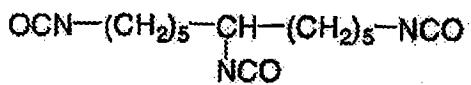
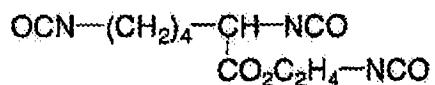
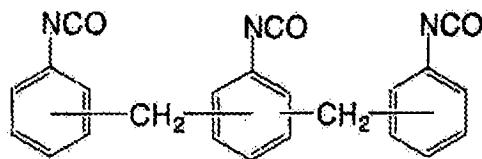
[0260] 1) 二异氰酸酯化合物

[0261] 作为上述通式（4）所示的二异氰酸酯化合物，有例如使三异氰酸酯化合物、具有不饱和基团的单官能的醇或单官能的胺化合物 1 当量进行加成反应而得到的产物。

[0262] 作为三异氰酸酯化合物，可以举出例如下述所示的化合物，但并不限于此。

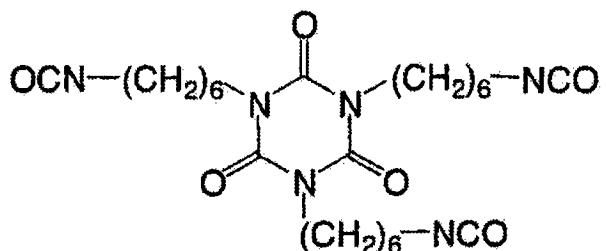
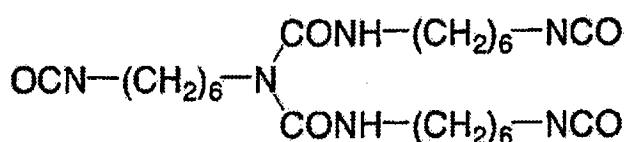
[0263] [化 46]

[0264]



[0265] [化 47]

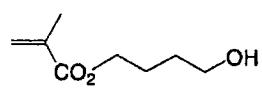
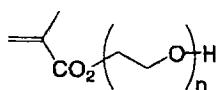
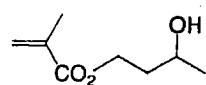
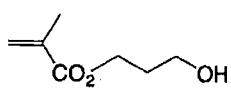
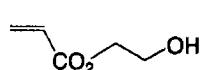
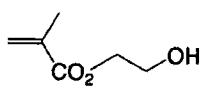
[0266]



[0267] 作为具有不饱和基团的单官能的醇或单官能的胺化合物,例如可以举出下述所示的化合物,但并不限于此。

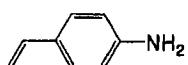
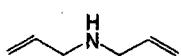
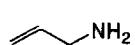
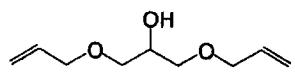
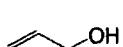
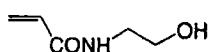
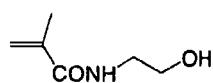
[0268] [化 48]

[0269]



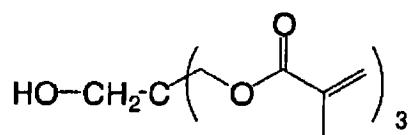
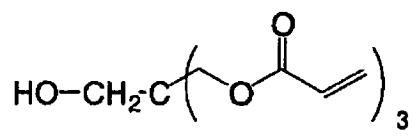
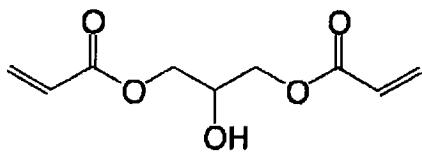
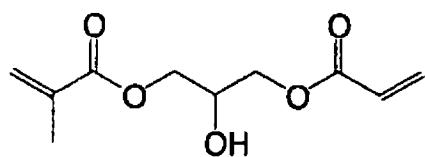
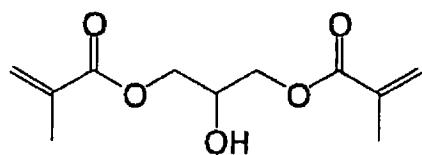
[0270] n 是 2 ~ 10 的整数

[0271]



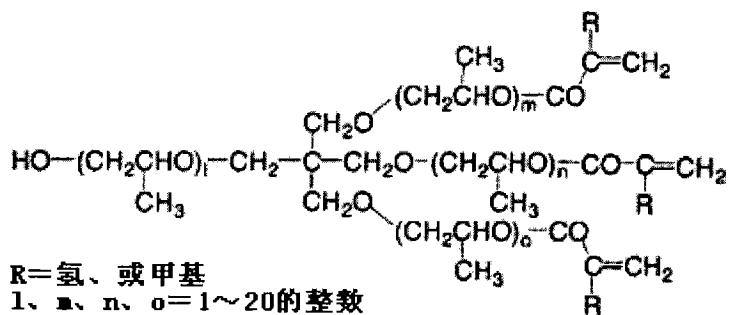
[0272] [化 49]

[0273]



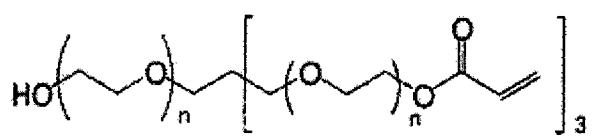
[0274] [化 50]

[0275]

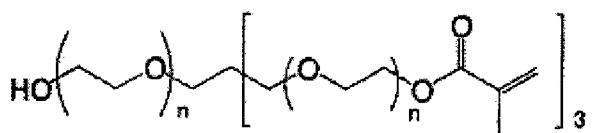


[0276] [化 51]

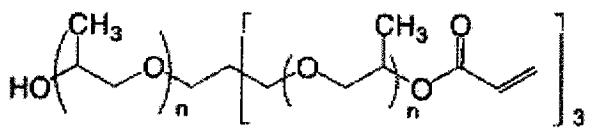
[0277]



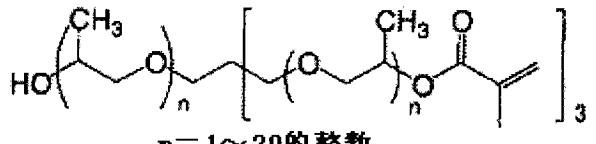
$n=1\sim 20$ 的整数



$n=1\sim 20$ 的整数



$n=1\sim 20$ 的整数

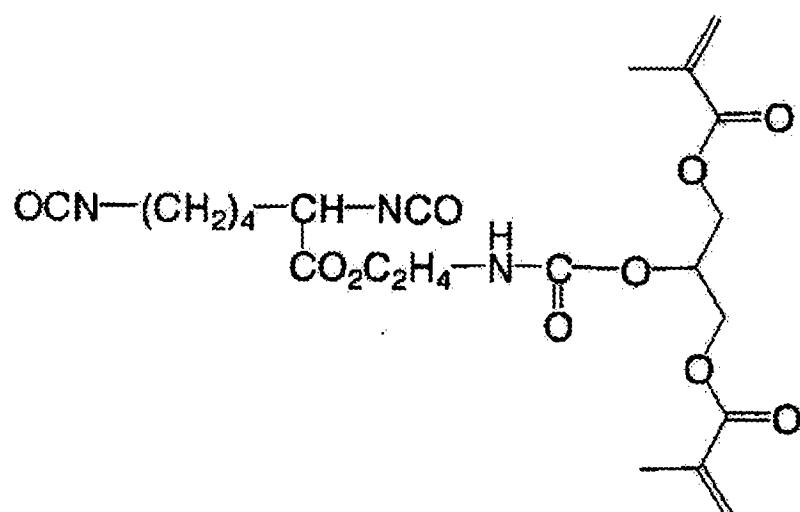
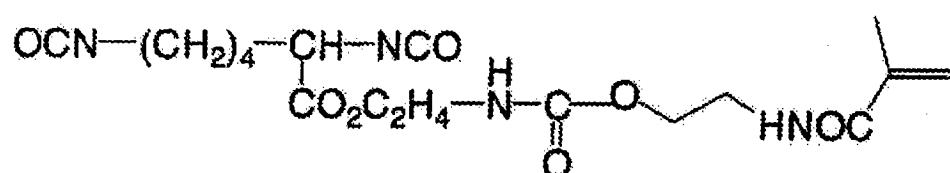
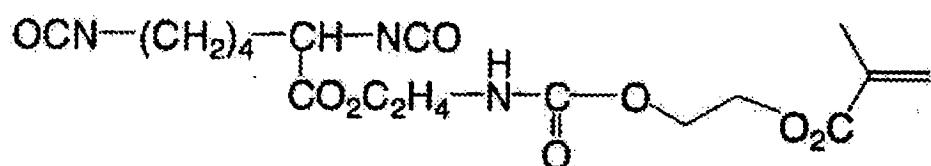
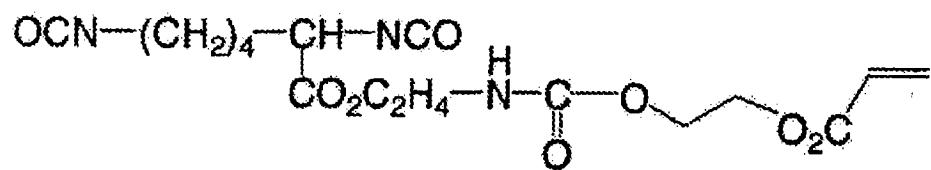


$n=1\sim 20$ 的整数

[0278] 其中，作为在聚氨酯树脂的侧链导入不饱和基团的方法，使用侧链含有不饱和基团的二异氰酸酯化合物作为聚氨酯树脂制造的原料的方法是优选的。作为可以通过使三异氰酸酯化合物和具有不饱和基团的单官能的醇或单官能的胺化合物 1 当量发生加成反应而得到的二异氰酸酯化合物且侧链具有不饱和基团的二异氰酸酯化合物，可以举出例如下述所示的化合物，但并不限于此。

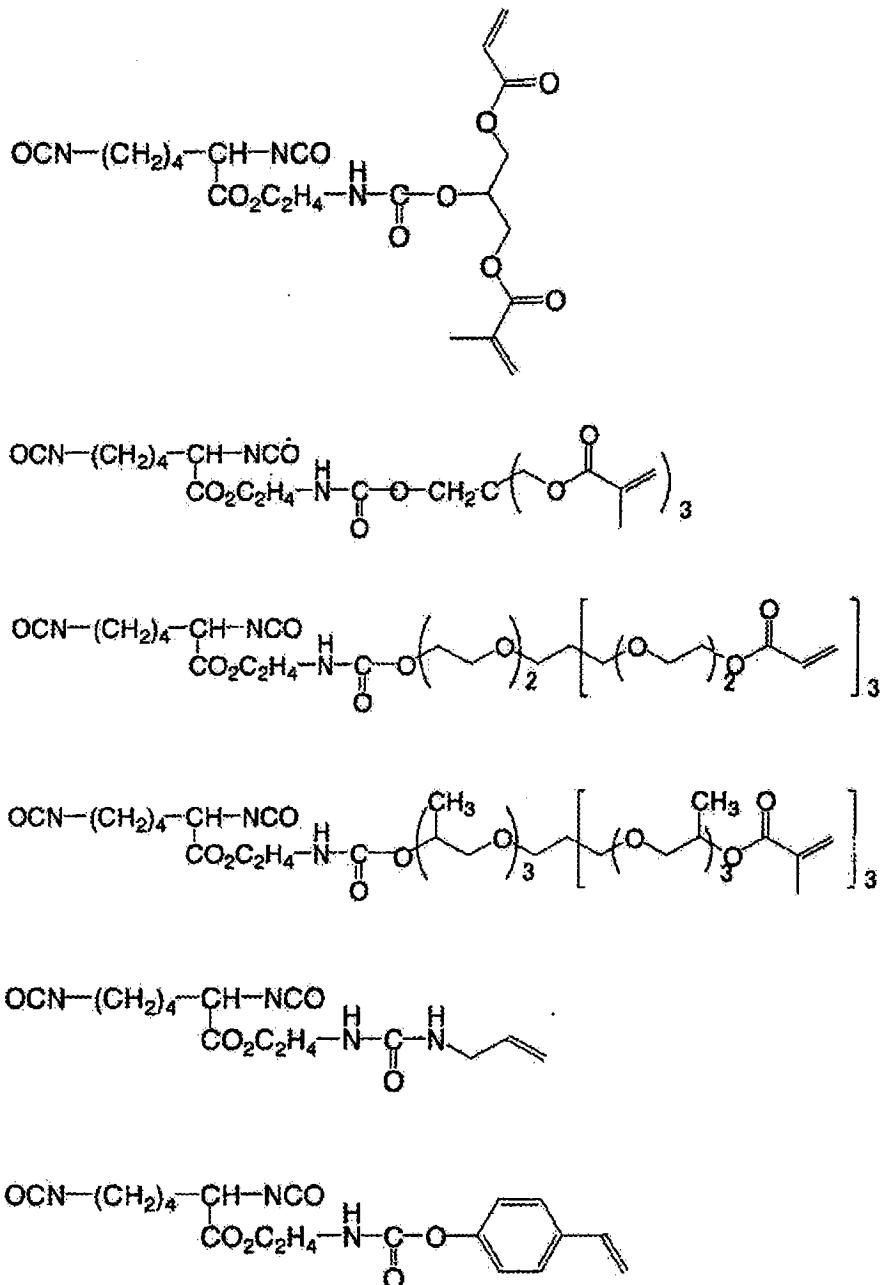
[0279] [化 52]

[0280]



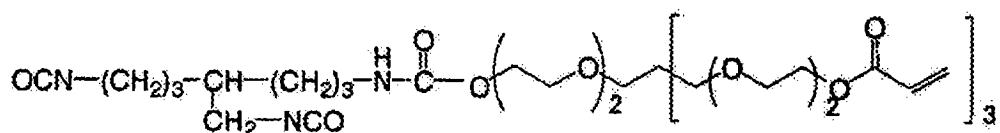
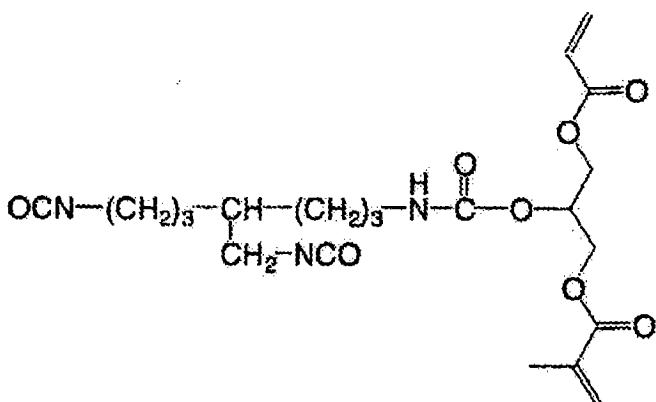
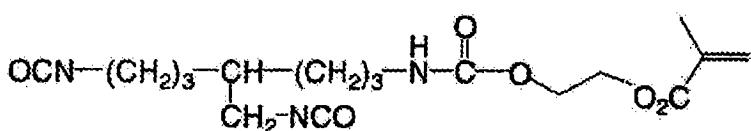
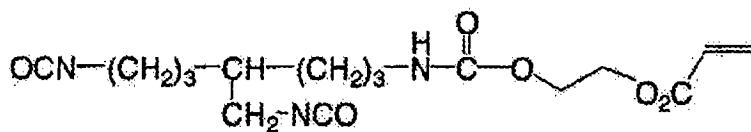
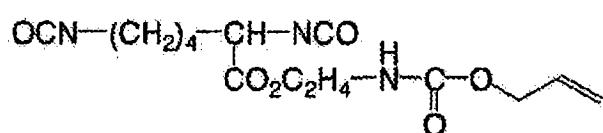
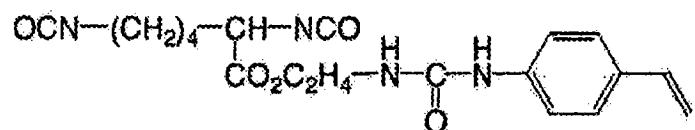
[0281] [化 53]

[0282]



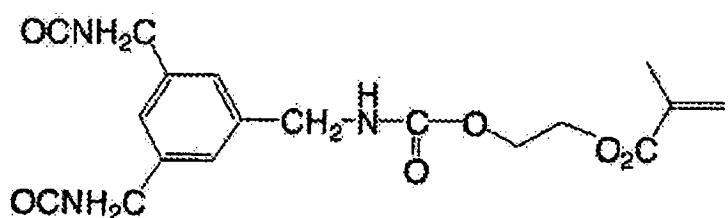
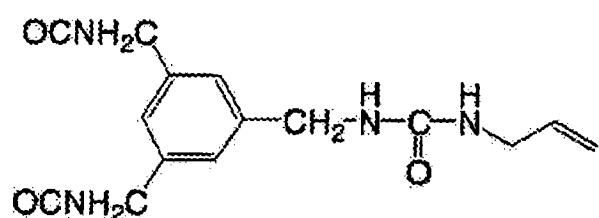
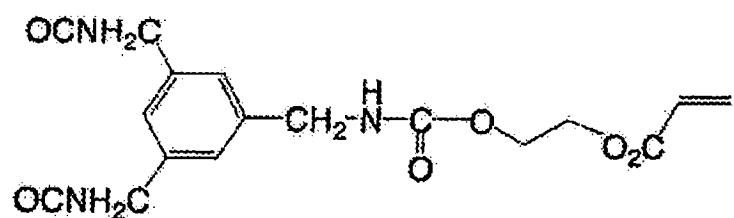
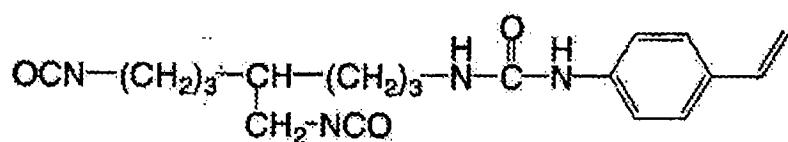
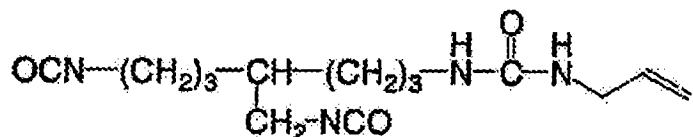
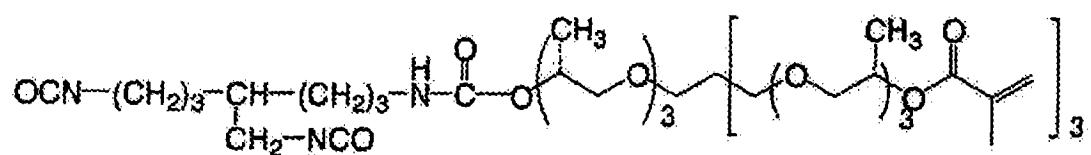
[0283] [化 54]

[0284]



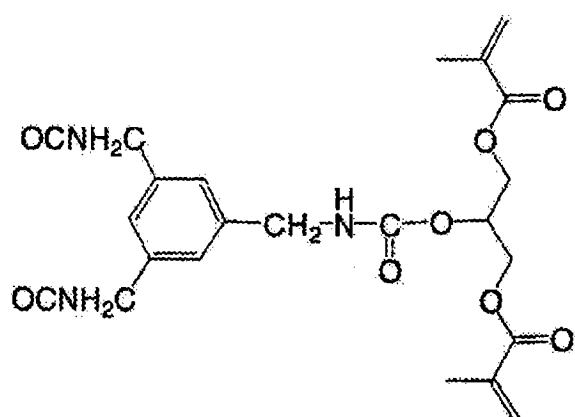
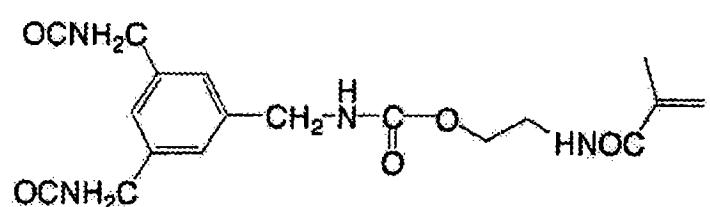
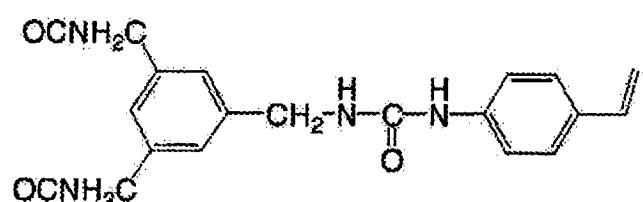
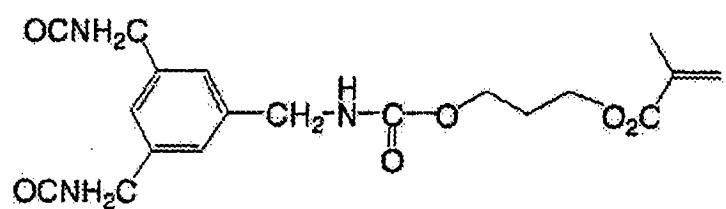
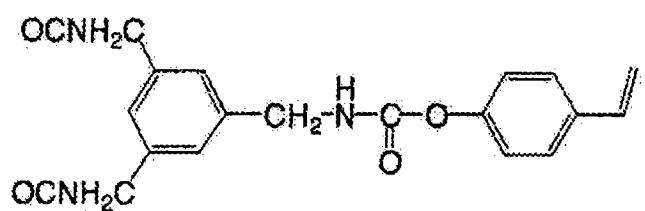
[0285] [化 55]

[0286]



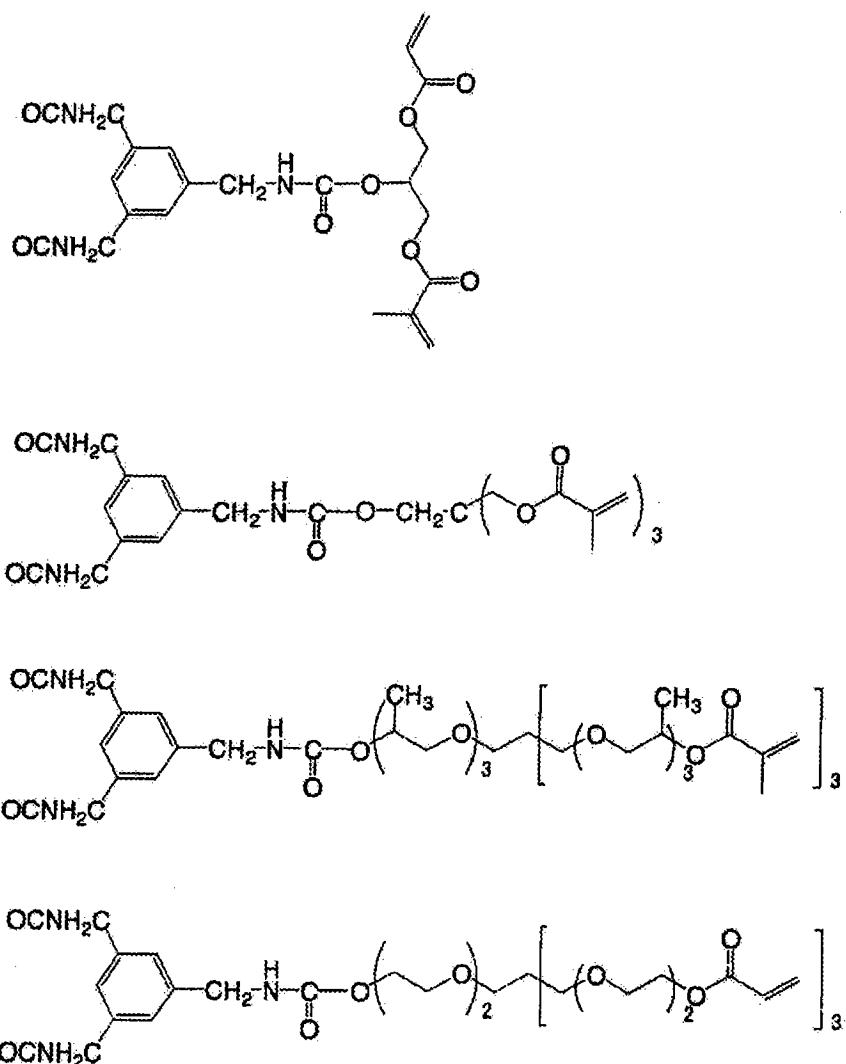
[0287] [化 56]

[0288]



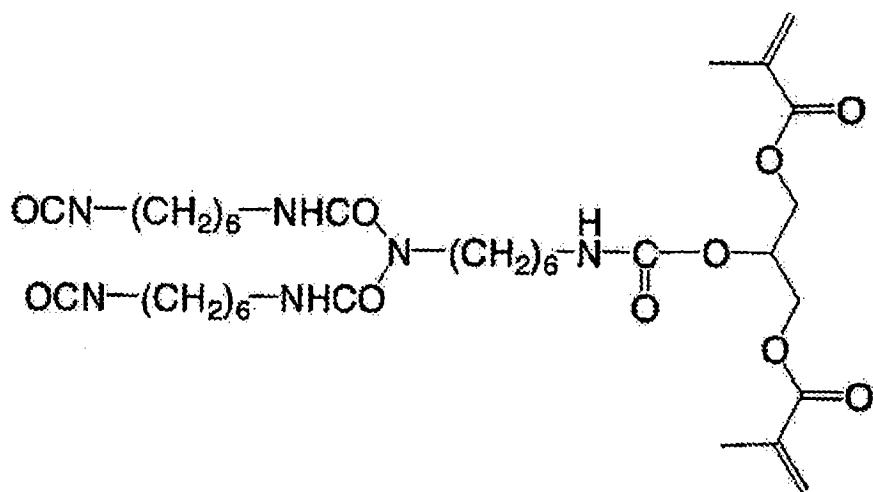
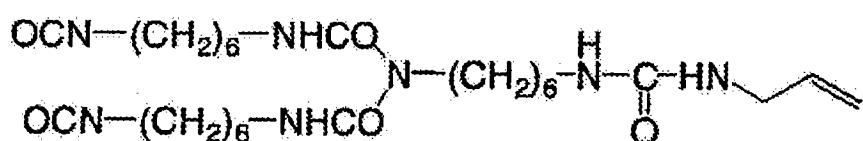
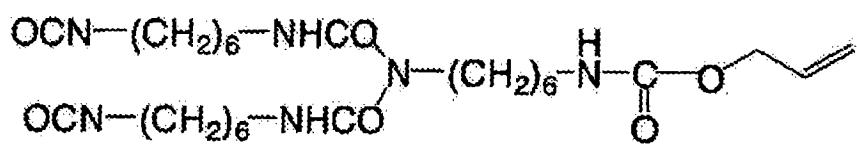
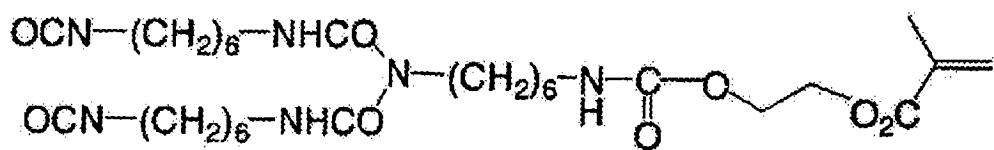
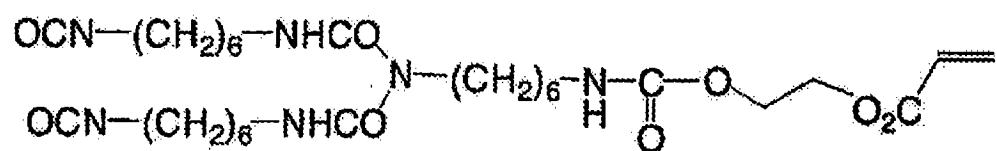
[0289] [化 57]

[0290]



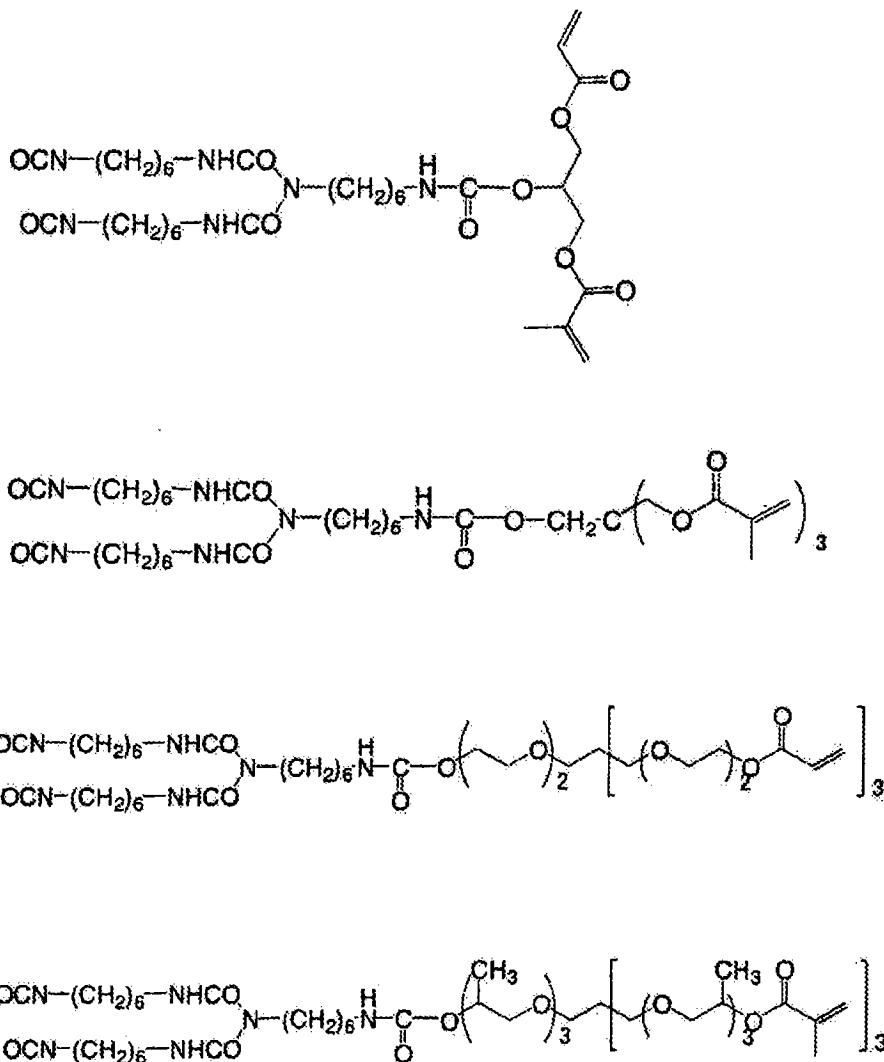
[0291] [化 58]

[0292]



[0293] [化 59]

[0294]



[0295] 本发明中使用的特定聚氨酯树脂，从例如提高与聚合性组合物中其他成分的相容性，提高保存稳定性的观点出发，可使上述含有不饱和基团的二异氰酸酯化合物以外的二异氰酸酯化合物共聚。

[0296] 作为共聚的二异氰酸酯化合物，可以举出下述的化合物。优选为下述通式(6)所示的二异氰酸酯化合物。

[0297] OCN-L¹-NCO 通式(6)

[0298] 通式(6)中，L¹表示可以具有取代基的2价的脂肪族或芳香族烃基。根据需要，L¹可以具有不与异氰酸酯基反应的其他官能团，例如酯、氨基甲酸酯、酰胺、脲基。

[0299] 作为上述通式(6)所示的二异氰酸酯化合物，具体包含以下所示的化合物。

[0300] 即，2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯的二聚体、2,6-甲苯二异氰酸酯、对-苯二亚甲基二异氰酸酯、间-苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物；

[0301] 六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯化合物；

[0302] 异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基环己烷-2,4(或2,6)二异氰酸酯、1,3-(异氰酸甲酯基)环己烷等脂环族二异氰酸酯化合物；

[0303] 1,3-丁二醇1摩尔和甲苯二异氰酸酯2摩尔的加成物等作为二醇和二异氰酸酯的

反应产物的二异氰酸酯化合物；等。

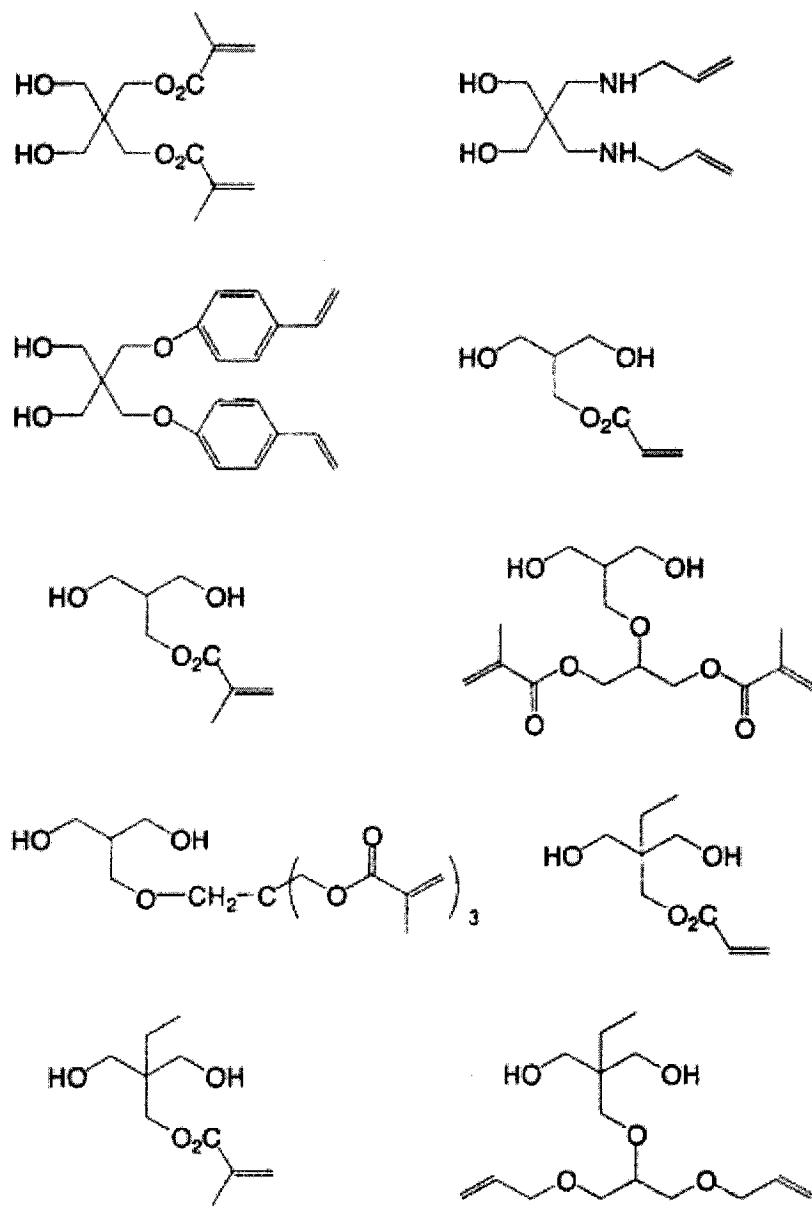
[0304] 2) 二醇化合物

[0305] 作为上述通式(5)所示的二醇化合物，广义地可以举出聚醚二醇化合物、聚酯二醇化合物、聚碳酸酯二醇化合物等。

[0306] 其中，作为在聚氨酯树脂的侧链导入不饱和基团的方法，除了前述的方法以外，使用侧链含有不饱和基团的二醇化合物作为制造聚氨酯树脂的原料的方法也是优选的。这样的二醇化合物，可以是例如三羟甲基丙烷单烯丙醚这样的已市售的产品，也可以是容易通过卤化二醇化合物、三醇化合物、氨基二醇化合物与含有不饱和基团的羧酸、酰氯、异氰酸酯、醇、胺、硫醇、卤化烷基化合物的反应制造的化合物。作为这些化合物的具体例，可以举出下述所示的化合物，但并不限于此。

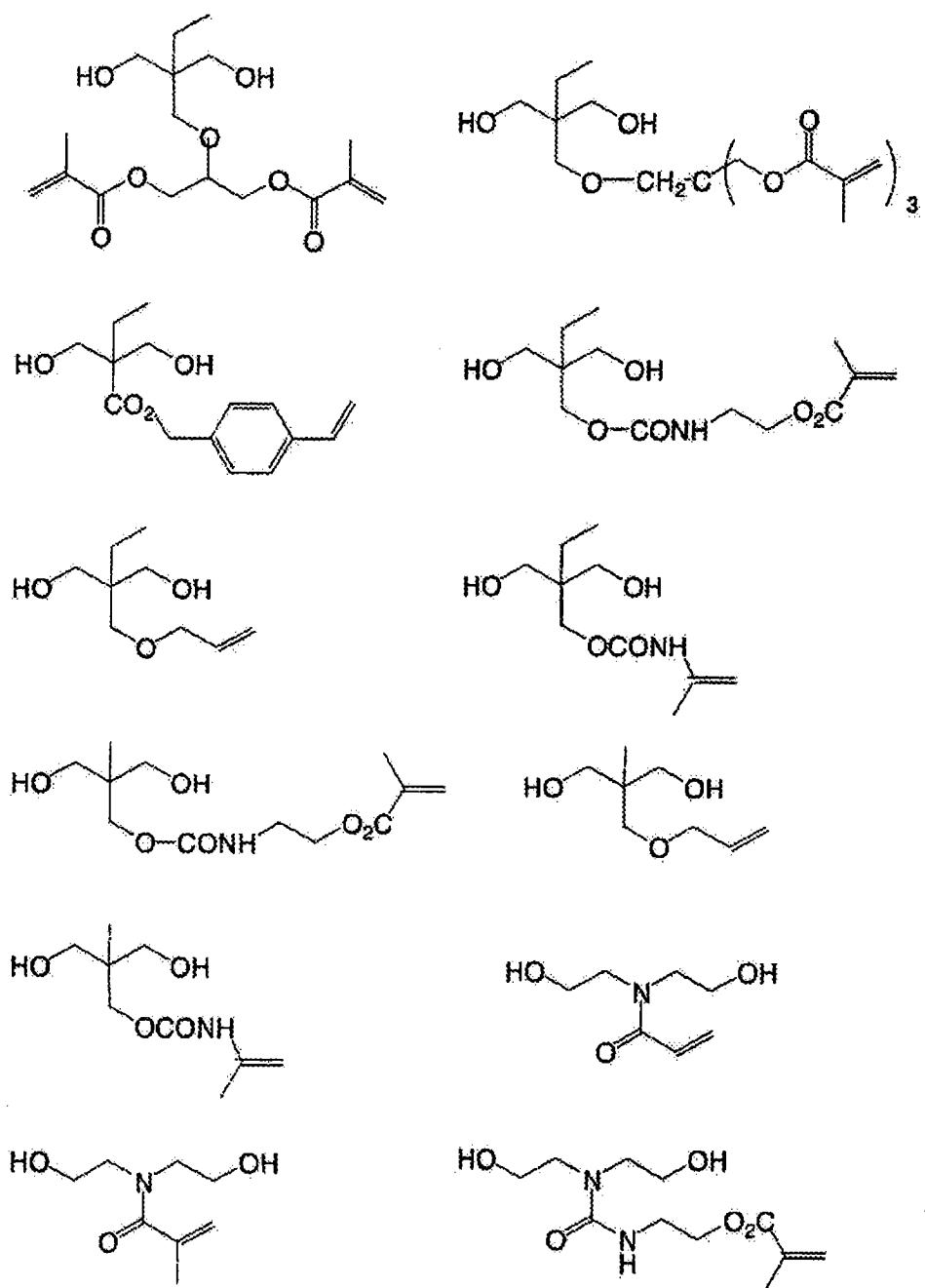
[0307] [化 60]

[0308]



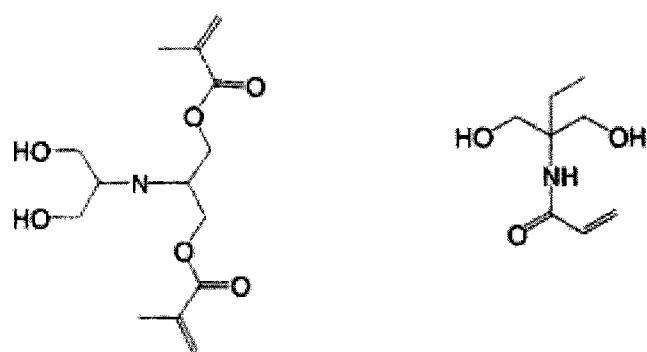
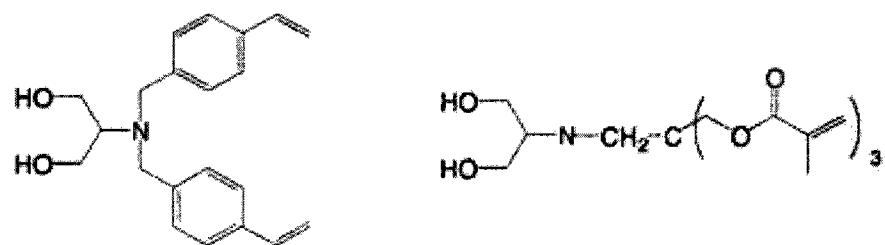
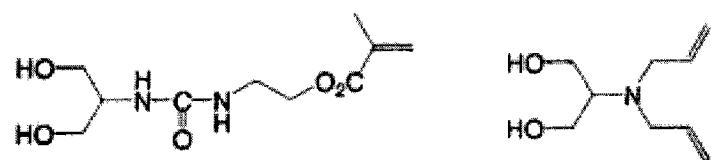
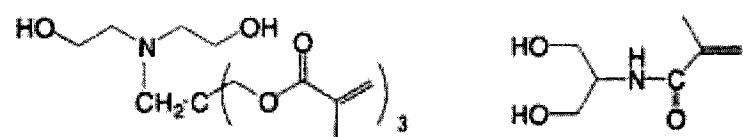
[0309] [化 61]

[0310]



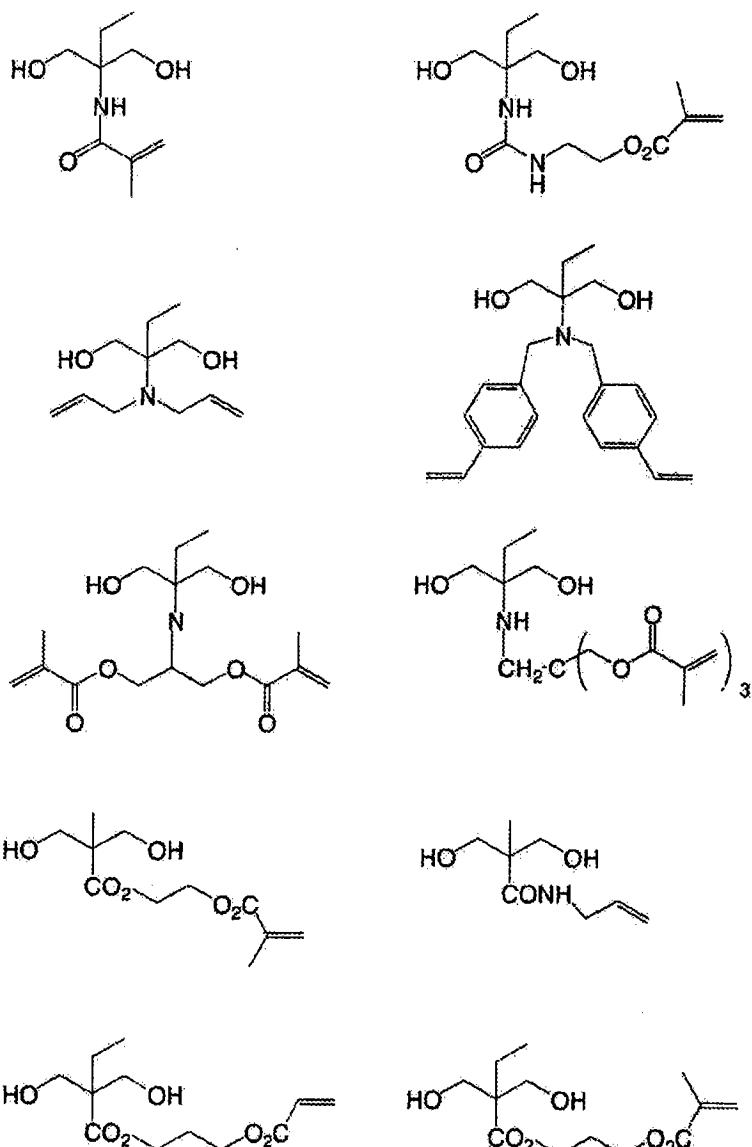
[0311] [化 62]

[0312]



[0313] [化 63]

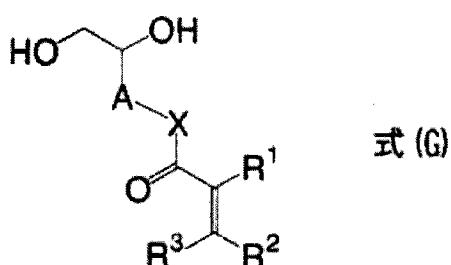
[0314]



[0315] 此外,作为本发明中更优选的粘结剂树脂,可以举出在聚氨酯的合成时,使用下述通式(G)所示的二醇化合物作为具有烯键式不饱和键基团的二醇化合物的至少1种而得到的聚氨酯树脂。

[0316] [化 64]

[0317]



[0318] 上述通式(G)中, $R^1 \sim R^3$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团, A表示2价的有机残基, X表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{12})-$, R^{12} 表示氢原子或1价的有机基团。

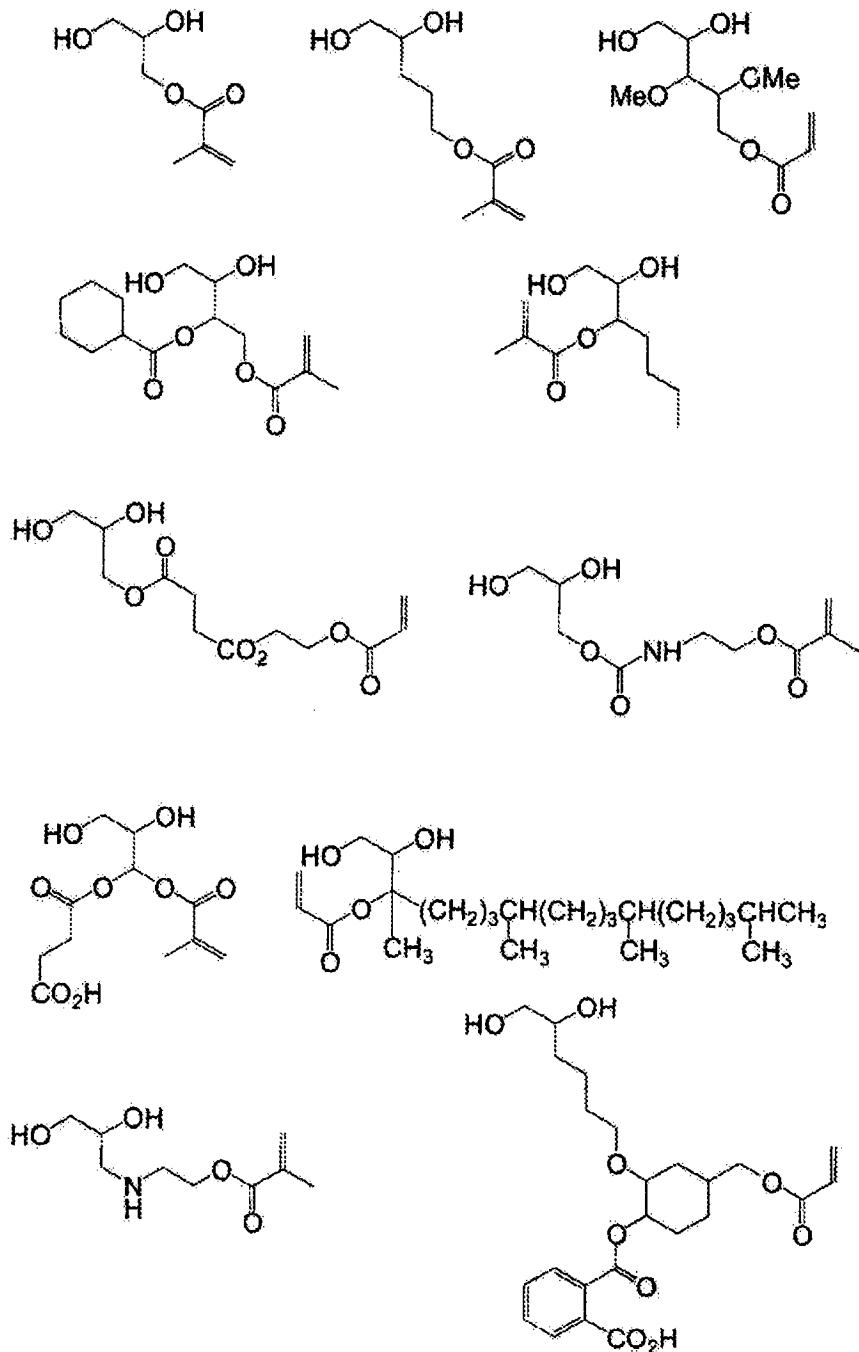
[0319] 再有,该通式(G)中的 $R^1 \sim R^3$ 和 X 与上述通式(1)中的 $R^1 \sim R^3$ 和 X 同义,优选的形态也相同。

[0320] 通过使用来自这样的二醇化合物的聚氨酯树脂,认为通过抑制由空间位阻大的仲醇引起的聚合物主链的过剩的分子运动的效果,能够实现层的被膜强度的提高。

[0321] 以下示出特定聚氨酯树脂的合成中优选使用的通式 (G) 所示二醇化合物的具体例。

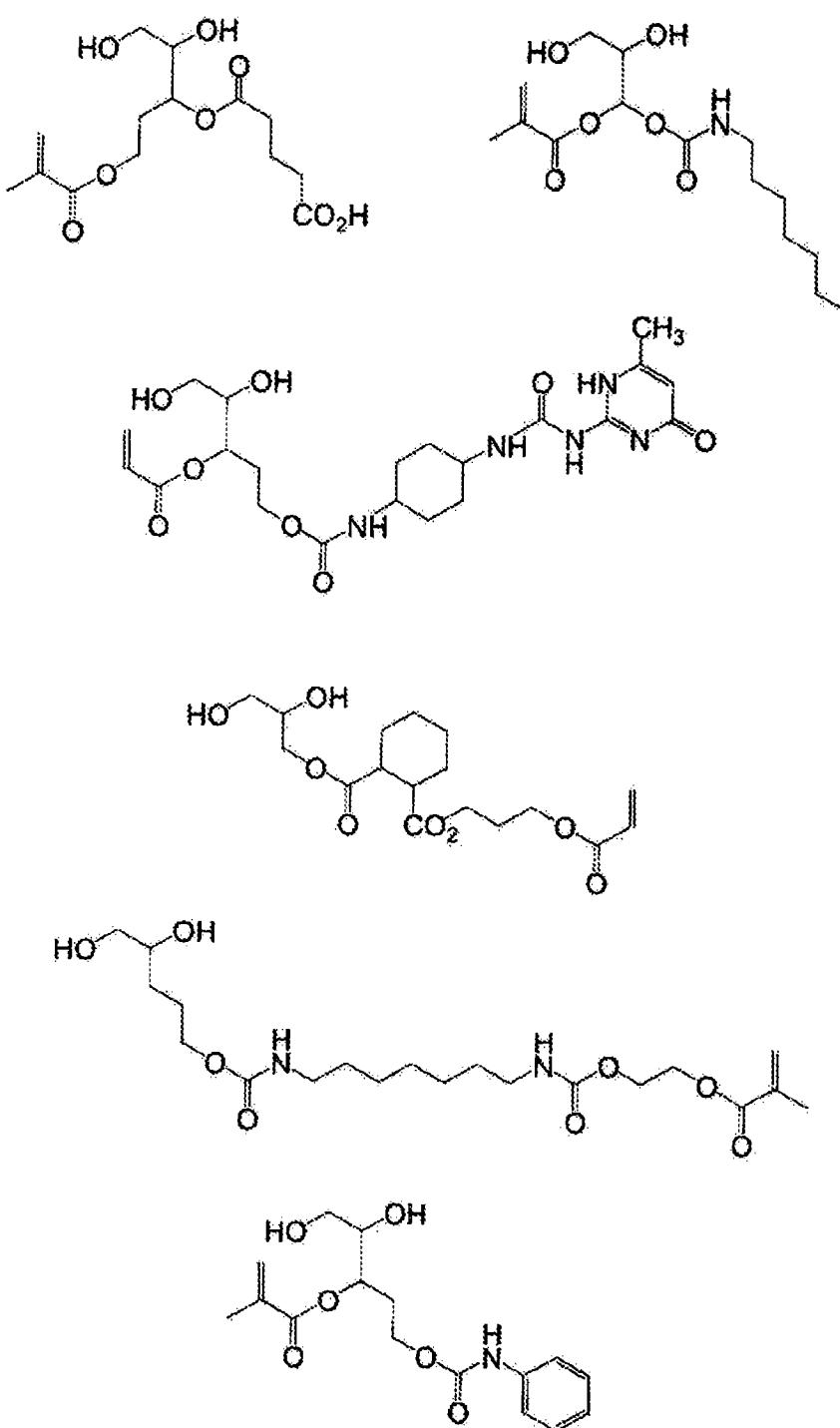
[0322] [化 65]

[0323]



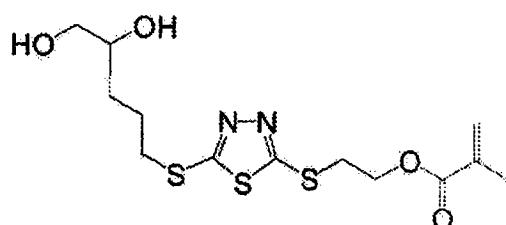
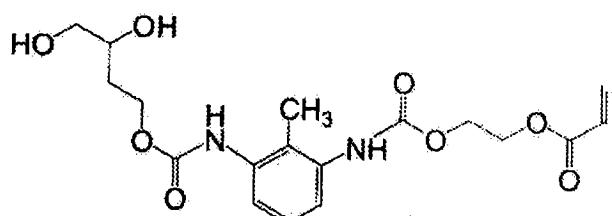
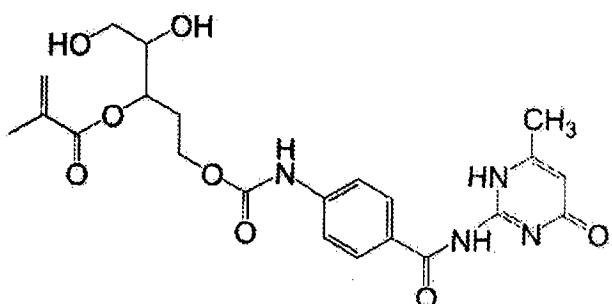
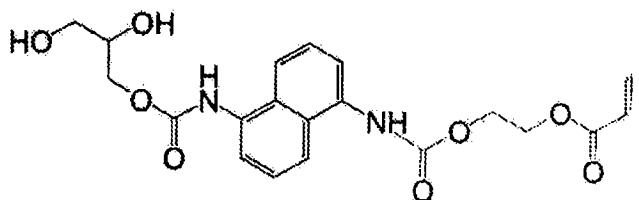
[0324] [化 66]

[0325]



[0326] [化 67]

[0327]



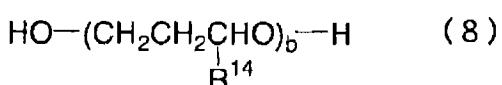
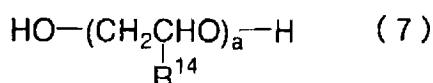
[0328] 本发明中使用的特定聚氨酯树脂,从例如提高与聚合性组合物中其他成分的相容性,提高保存稳定性的观点出发,可以使上述含有不饱和基团的二醇化合物以外的二醇化合物共聚。

[0329] 作为这样的二醇化合物,可以举出例如上述的聚醚二醇化合物、聚酯二醇化合物、聚碳酸酯二醇化合物。

[0330] 作为聚醚二醇化合物,可以举出下述式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)所示的化合物以及末端具有羟基的环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物。

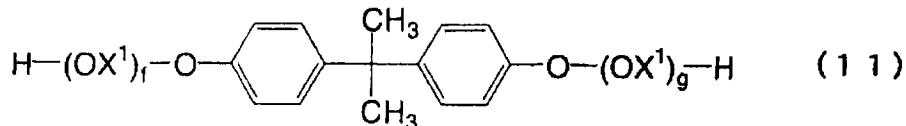
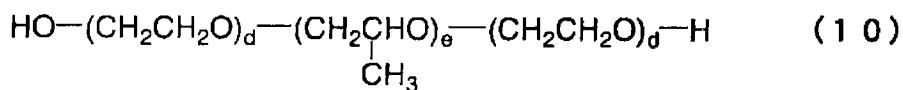
[0331] [化 68]

[0332]



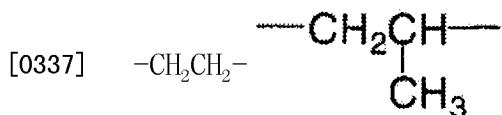
[0333] $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{H}$ (9)

[0334]



[0335] 式(7)～(11)中, R^{14} 表示氢原子或甲基, X^1 表示以下的基团。此外, a、b、c、d、e、f、g 分别表示 2 以上的整数, 优选为 2 ~ 100 的整数。

[0336] [化 69]



[0338] 作为上述式(7)、(8)所示的聚醚二醇化合物, 具体可以举出以下所示的化合物。

[0339] 即, 二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、六甘醇、七甘醇、八甘醇、二-1,2-丙二醇、三-1,2-丙二醇、四-1,2-丙二醇、六-1,2-丙二醇、二-1,3-丙二醇、三-1,3-丙二醇、四-1,3-丙二醇、二-1,3-丁二醇、三-1,3-丁二醇、六-1,3-丁二醇、重均分子量 1000 的聚乙二醇、重均分子量 1500 的聚乙二醇、重均分子量 2000 的聚乙二醇、重均分子量 3000 的聚乙二醇、重均分子量 7500 的聚乙二醇、重均分子量 400 的聚丙二醇、重均分子量 700 的聚丙二醇、重均分子量 1000 的聚丙二醇、重均分子量 2000 的聚丙二醇、重均分子量 3000 的聚丙二醇、重均分子量 4000 的聚丙二醇等。

[0340] 作为上述式(9)所示的聚醚二醇化合物, 具体可以举出以下所示的化合物。

[0341] 即, 三洋化成工业(株)制、(商品名)PTMG650、PTMG1000、PTMG2000、PTMG3000 等。

[0342] 作为上述式(10)所示的聚醚二醇化合物, 具体可以举出以下所示的化合物。

[0343] 即, 三洋化成工业(株)制、(商品名)NEWPOL PE-61、NEWPOLPE-62、NEWPOL PE-64、NEWPOL PE-68、NEWPOL PE-71、NEWPOLPE-74、NEWPOL PE-75、NEWPOL PE-78、NEWPOL PE-108、NEWPOLPE-128、NEWPOL PE-61 等。

[0344] 作为上述式(11)所示的聚醚二醇化合物, 具体可以举出以下所示的化合物。

[0345] 即, 三洋化成工业(株)制、(商品名)NEWPOL BPE-20、NEWPOLBPE-20F、NEWPOL BPE-20NK、NEWPOL BPE-20T、NEWPOL BPE-20G、NEWPOL BPE-40、NEWPOL BPE-60、NEWPOL BPE-100、NEWPOLBPE-180、NEWPOL BPE-2P、NEWPOL BPE-23P、NEWPOL BPE-3P、NEWPOL BPE-5P 等。

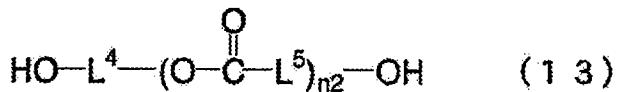
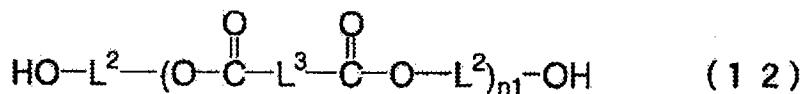
[0346] 作为末端具有羟基的环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物, 具体可以举出以下所示的化合物。

[0347] 即, 三洋化成工业(株)制、(商品名)NEWPOL 50HB-100、NEWPOL50HB-260、NEWPOL 50HB-400、NEWPOL 50HB-660、NEWPOL50HB-2000、NEWPOL 50HB-5100 等。

[0348] 作为聚酯二醇化合物, 可以举出式(12)、(13)所示的化合物。

[0349] [化 70]

[0350]

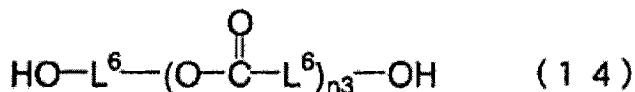


[0351] 式(12)、(13)中, L^2 、 L^3 和 L^4 可以各自相同, 也可以不同, 表示 2 价的脂肪族或芳香族烃基, L^5 表示 2 价的脂肪族烃基。优选 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ 各自表示亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基, L^5 表示亚烷基。此外, $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中可以存在不与异氰酸酯基反应的其他官能团、例如醚基、羰基、酯基、氰基、烯烃基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基或卤素原子等。 $n1$ 、 $n2$ 各自为 2 以上的整数, 优选表示 2 ~ 100 的整数。

[0352] 作为聚碳酸酯二醇化合物, 有式(14)所示的化合物。

[0353] [化 71]

[0354]



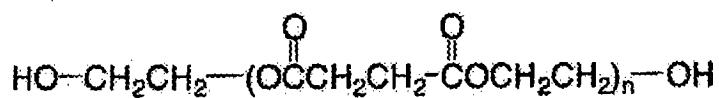
[0355] 式(14)中, L^6 可以彼此相同, 也可以不同, 表示 2 价的脂肪族或芳香族烃基。优选 L^6 表示亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基。此外, L^6 中可以存在不与异氰酸酯基反应的其他官能团、例如醚基、羰基、酯基、氰基、烯烃基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基或卤素原子等。 $n3$ 为 2 以上的整数, 优选表示 2 ~ 100 的整数。

[0356] 作为上述式(12)、(13)或(14)所示的二醇化合物, 具体地包含以下所示的(例示化合物 No. 1)~(例示化合物 No. 18)。具体例中的 n 表示 2 以上的整数。

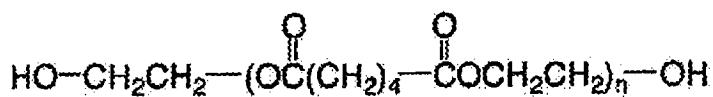
[0357] [化 72]

[0358]

(No. 1)



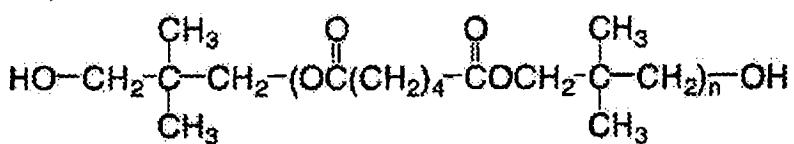
(No. 2)



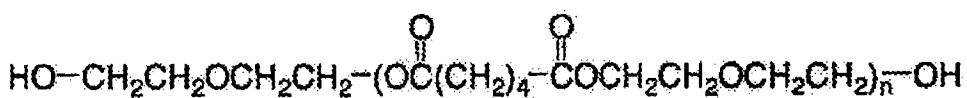
(No. 3)



(No. 4)



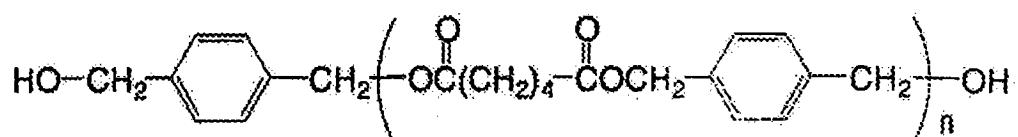
(No. 5)



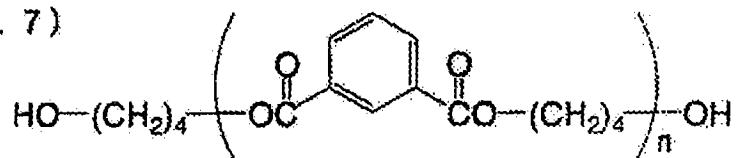
[0359] [化 73]

[0360]

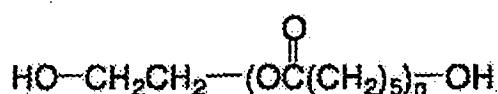
(No. 6)



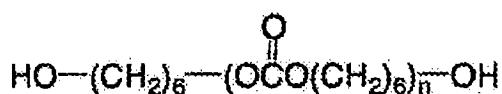
(No. 7)



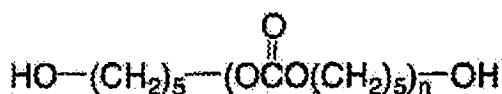
(No. 8)



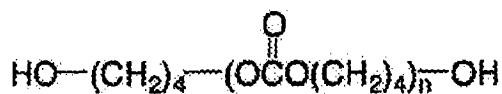
(No. 9)



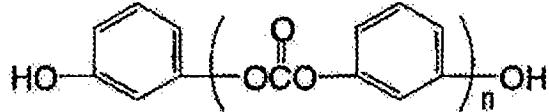
(No. 10)



(No. 11)



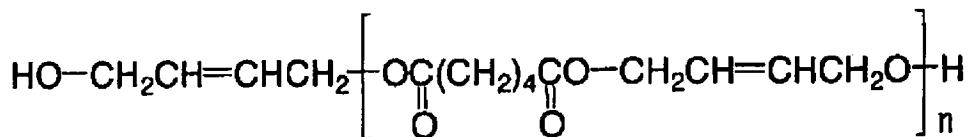
(No. 12)



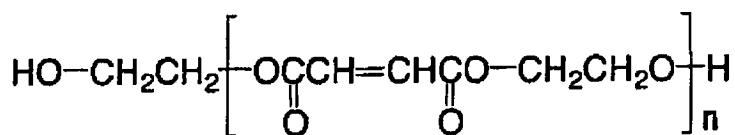
[0361] [化 74]

[0362]

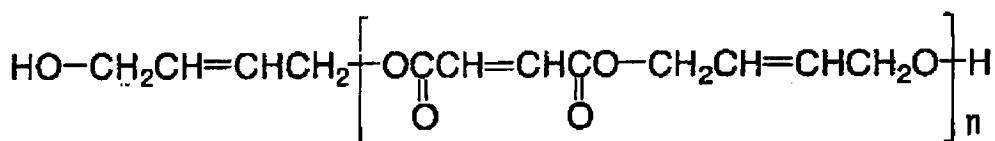
(No. 1 3)



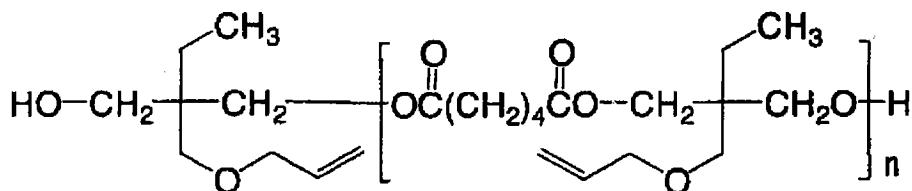
(No. 1 4)



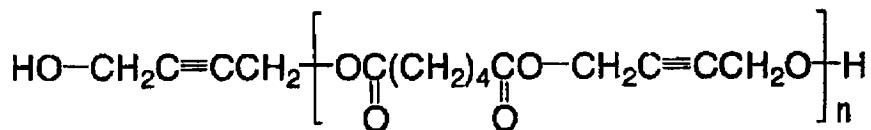
(No. 1 5)



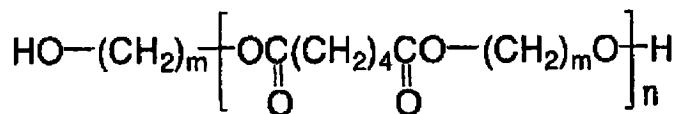
(No. 1 6)



(No. 1 7)



(No. 1 8)



$$m=2, 4$$

[0363] 此外,在特定聚氨酯树脂的合成中,除了上述二醇化合物以外,还可并用具有不与异氰酸酯基反应的取代基的二醇化合物。作为这样的二醇化合物,包括例如以下所示的化合物。

[0364] $\text{HO}-\text{L}^7-\text{O}-\text{CO}-\text{L}^8-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^7-\text{OH}$ (15)

[0365] $\text{HO}-\text{L}^8-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^7-\text{OH}$ (16)

[0366] 式(15)、(16)中, L^7 、 L^8 可各自相同,也可以不同,表示可以具有取代基(包括例如

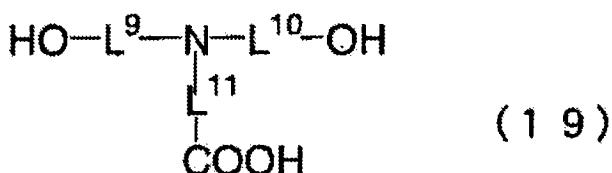
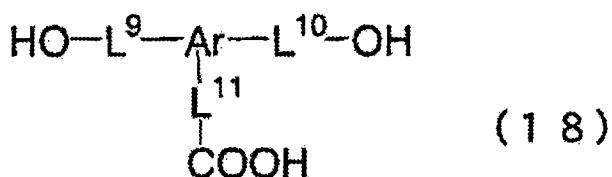
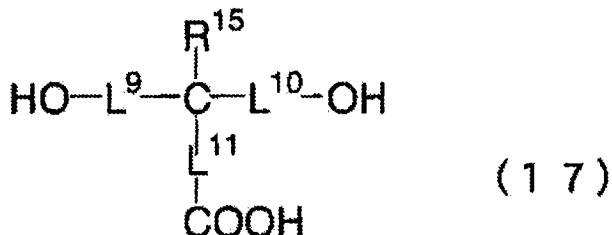
烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、-F、-Cl、-Br、-I 等卤素原子等各基团。) 的 2 价的脂肪族烃基、芳香族烃基或杂环基。根据需要, L⁹、L¹⁰ 中可以具有不与异氰酸酯基反应的其他官能团, 例如羧基、酯基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基等。再有, L⁹、L¹⁰ 可形成环。

[0367] 此外, 在特定聚氨酯树脂的合成中, 除了上述二醇化合物以外, 还可并用具有羧基的二醇化合物。

[0368] 作为这样的二醇化合物, 包括例如以下的式 (17) ~ (19) 所示的化合物。

[0369] [化 75]

[0370]



[0371] 式 (17) ~ (19) 中, R¹⁵ 表示氢原子、可以具有取代基 (包括例如氰基、硝基、-F、-Cl、-Br、-I 等卤素原子、-CONH₂、-COOR¹⁶、-OR¹⁶、-NHCONHR¹⁶、-NHCOR¹⁶、-NHCOR¹⁶、-OCOONHR¹⁶ (其中, R¹⁶ 表示碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 7 ~ 15 的芳烷基。) 等各基团。) 的烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、芳氧基, 优选表示氢原子、碳数 1 ~ 8 个的烷基、碳数 6 ~ 15 个的芳基。L⁹、L¹⁰、L¹¹ 可彼此相同, 也可以不同, 表示单键、可以具有取代基 (优选例如烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、卤代基的各基团。) 的 2 价的脂肪族或芳香族烃基, 优选表示碳数 1 ~ 20 个的亚烷基、碳数 6 ~ 15 个的亚芳基, 更优选表示碳数 1 ~ 8 个的亚烷基。此外, 根据需要, L⁹ ~ L¹¹ 中可以具有不与异氰酸酯基反应的其他官能团、例如羧基、酯基、氨基甲酸酯基、酰胺基、脲基、醚基。再有, R¹⁵、L⁹ ~ L¹¹ 中的 2 或 3 个可以形成环。

[0372] Ar 表示可以具有取代基的三价的芳香族烃基, 优选表示碳数 6 ~ 15 个的芳香族基。

[0373] 作为上述式 (17) ~ (19) 所示的具有羧基的二醇化合物, 具体地包含以下所示的化合物。

[0374] 即, 3,5-二羟基苯甲酸、2,2-双 (羟基甲基) 丙酸、2,2-双 (2-羟基乙基) 丙酸、2,2-双 (3-羟基丙基) 丙酸、双 (羟基甲基) 乙酸、双 (4-羟基苯基) 乙酸、2,2-双 (羟基

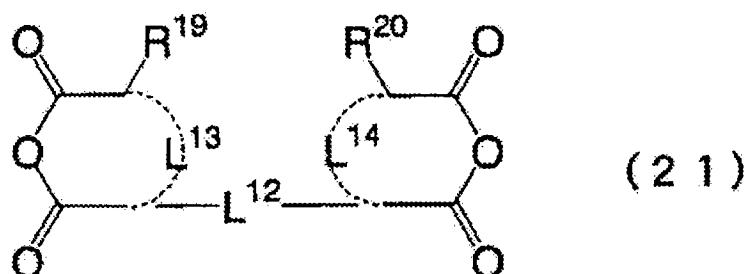
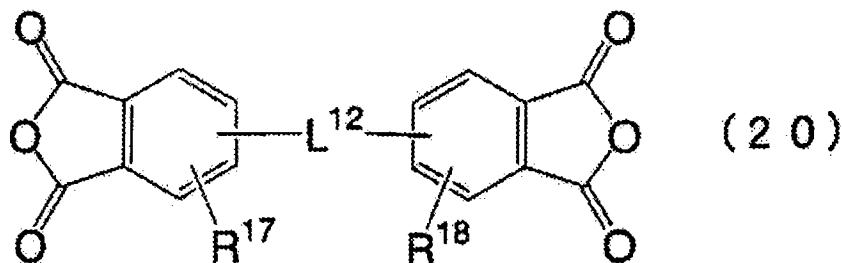
甲基)丁酸、4,4-双(4-羟基苯基)戊酸、酒石酸、N,N-二羟基乙基甘氨酸、N,N-双(2-羟基乙基)-3-羧基-丙酰胺等。

[0375] 由于这样的羧基的存在,能够赋予聚氨酯树脂所谓氢结合性和碱可溶性的特性,因此优选。更具体而言,上述侧链具有烯键式不饱和键基团的聚氨酯树脂,是侧链还具有羧基的树脂,更具体而言,侧链具有0.3meq/g以上的烯键式不饱和键基团并且侧链具有0.4meq/g以上的羧基的聚氨酯树脂,特别优先用作本发明的粘结剂聚合物。

[0376] 此外,在特定聚氨酯树脂的合成中,除了上述二醇以外,还可以将用二醇化合物使下述式(20)~(22)所示的四羧酸二酐开环而成的化合物并用。

[0377] [化76]

[0378]



[0379] 式(20)~(22)中,L¹²表示单键、可以具有取代基(优选例如烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、卤代基、酯基、酰胺基的各基团。)的二价的脂肪族或芳香族烃基、-CO-、-SO-、-SO₂-、-O-或S-,优选表示单键、碳数1~15个的二价的脂肪族烃基、-CO-、-SO₂-、-O-或S-。R¹⁷、R¹⁸可以相同,也可以不同,表示氢原子、烷基、芳烷基、芳基、烷氧基或卤代基,优选表示氢原子、碳数1~8个的烷基、碳数6~15个的芳基、碳数1~8个的烷氧基或卤代基。此外,L¹²、R¹⁷、R¹⁸中的2个可结合形成环。

[0380] R¹⁹、R²⁰可以相同,也可以不同,表示氢原子、烷基、芳烷基、芳基或卤代基,优选表

示氢原子、碳数 1 ~ 8 个的烷基或碳数 6 ~ 15 个的芳基。此外, L¹²、R¹⁹、R²⁰ 中的 2 个可以结合形成环。L¹³、L¹⁴ 可以相同, 也可以不同, 表示单键、双键或二价的脂肪族烃基, 优选表示单键、双键或亚甲基。A 表示单核或多核的芳香环。优选表示碳数 6 ~ 18 个的芳香环。

[0381] 作为上述式 (20)、(21) 或 (22) 所示的化合物, 具体地包含以下所示的化合物。

[0382] 即, 均苯四甲酸二酐、3,3',4,4' - 二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4' - 二苯基四甲酸二酐、2,3,6,7- 萘四甲酸二酐、1,4,5,8- 萘四甲酸二酐、4,4' - 磺酰基二邻苯二甲酸二酐、2,2- 双 (3,4- 二羧基苯基) 丙烷二酐、双 (3,4- 二羧基苯基) 醚二酐、4,4'-[3,3'-(烷基磷酰基二亚苯基)- 双 (亚氨基羰基)] 二邻苯二甲酸二酐、

[0383] 氢醌二乙酸酯和偏苯三酸酐的加成物、二乙酰基二胺和偏苯三酸酐的加成物等芳香族四羧酸二酐; 5-(2,5- 二氧代四氢呋喃基)-3- 甲基-3- 环己烯-1,2- 二甲酸酐 (大日本油墨化学工业 (株) 制、Epiclon B-4400)、1,2,3,4- 环戊烷四甲酸二酐、1,2,4,5- 环己烷四甲酸二酐、四氢呋喃四甲酸二酐等脂环族四羧酸二酐; 1,2,3,4- 丁烷四甲酸二酐、1,2,4,5- 戊烷四甲酸二酐等脂肪族四羧酸二酐。

[0384] 作为将用二醇化合物使这些四羧酸二酐开环而成的化合物导入聚氨酯树脂中的方法, 有例如以下的方法。

[0385] a) 将用二醇化合物使四羧酸二酐开环得到的醇末端的化合物与二异氰酸酯化合物发生反应的方法。

[0386] b) 在二醇化合物过量的条件下使二异氰酸酯化合物发生反应, 使得到的醇末端的氨基甲酸酯化合物与四羧酸二酐反应的方法。

[0387] 此外, 作为此时用于开环反应的二醇化合物, 具体地包含以下所示的化合物。

[0388] 即, 乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、1,3- 丁二醇、1,6- 己二醇、2- 丁烯-1,4- 二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇、1,4- 双-β- 羟基乙氧基环己烷、环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、氢化双酚 A、氢化双酚 F、双酚 A 的环氧乙烷加成物、双酚 A 的环氧丙烷加成物、双酚 F 的环氧乙烷加成物、双酚 F 的环氧丙烷加成物、氢化双酚 A 的环氧乙烷加成物、氢化双酚 A 的环氧丙烷加成物、氢醌二羟基乙基醚、对苯二甲醇、二羟基乙基砜、双 (2- 羟基乙基)-2,4- 甲苯二 (氨基甲酸酯)、2,4- 甲苯- 双 (2- 羟基乙基脲)、双 (2- 羟基乙基)- 间- 苯二亚甲基二 (氨基甲酸酯)、双 (2- 羟基乙基) 间苯二甲酸酯等。

[0389] 本发明中能够使用的特定聚氨酯树脂, 通过在非质子性溶剂中, 对上述二异氰酸酯化合物和二醇化合物, 添加活性适合各自的反应性的公知的催化剂, 进行加热而合成。用于合成的二异氰酸酯和二醇化合物的摩尔比 (M_a : M_b) 优选 1 : 1 ~ 1.2 : 1, 通过用醇类或胺类等进行处理, 所谓分子量或粘度的所希望物性的产物以最终没有残存异氰酸酯基的形式合成。

[0390] 作为本发明涉及的特定聚氨酯树脂中含有的烯键式不饱和键的导入量, 以当量计, 优选侧链含有 0.3meq/g 以上的烯键式不饱和键基团, 更优选含有 0.35 ~ 1.50meq/g。此外, 与烯键式不饱和键基团一起、在侧链还含有 0.4meq/g 以上、更优选 0.45 ~ 1.00meq/g 的羧基的聚氨酯树脂, 作为本发明的粘结剂聚合物特别优选。

[0391] 作为本发明涉及的特定聚氨酯树脂的分子量, 优选以重均分子量计为 10000 以上, 更优选为 40000 ~ 20 万的范围。特别是在将本发明的着色固化性组合物用于形成滤色

器的着色区域时,重均分子量在该范围内,图像部的强度优异,采用碱性显影液的非图像部的显影性优异。

[0392] 此外,本发明涉及的特定聚氨酯树脂,优选使用在聚合物末端、主链具有不饱和基团的聚合物。通过在聚合物末端、主链具有不饱和基团,进一步提高聚合性化合物与特定聚氨酯树脂之间、或特定聚氨酯树脂间的交联反应性,光固化物强度增加。其结果,将特定聚氨酯树脂用于着色固化性组合物时,能够形成强度优异的着色区域。其中,作为不饱和基团,从交联反应发生的容易程度出发,特别优选具有碳-碳双键。

[0393] 作为将不饱和基团导入聚合物末端的方法,有以下所示的方法。即,在前述聚氨酯树脂合成的工序中的用醇类或胺类等对聚合物末端的残存异氰酸酯基进行处理的工序中,使用具有不饱和基团的醇类或胺类等即可。作为这样的化合物,具体而言,可以举出与前面作为具有不饱和基团的单官能的醇或单官能的胺化合物举出的例示化合物相同的化合物。

[0394] 再有,从导入量的控制容易并且能够增加导入量,而且交联反应效率提高的观点出发,与聚合物末端相比,优选将不饱和基团导入聚合物侧链。

[0395] 作为导入的烯键式不饱和键基团,从交联固化膜形成性的观点出发,优选甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯乙烯基,更优选为甲基丙烯酰基、丙烯酰基。从兼顾交联固化膜的形成性和直接保存性的观点出发,进一步优选甲基丙烯酰基。

[0396] 此外,作为甲基丙烯酰基的导入量,如前所述,优选为0.30meq/g以上,更优选为0.35~1.50meq/g的范围。即,作为本发明的粘结剂聚合物,以0.35~1.50meq/g的范围在侧链导入了甲基丙烯酰基的聚氨酯树脂是最优选的形态。

[0397] 作为在主链导入不饱和基团的方法,有将主链方向具有不饱和基团的二醇化合物用于合成聚氨酯树脂的方法。作为主链方向具有不饱和基团的二醇化合物,具体可以举出以下的化合物。

[0398] 即,顺式-2-丁烯-1,4-二醇、反式-2-丁烯-1,4-二醇、聚丁二烯二醇等。

[0399] 本发明涉及的特定聚氨酯树脂,也可以并用包含结构与该特定聚氨酯树脂不同的聚氨酯树脂的碱可溶性高分子。例如,特定聚氨酯树脂可以并用主链和/或侧链含有芳香族基的聚氨酯树脂。

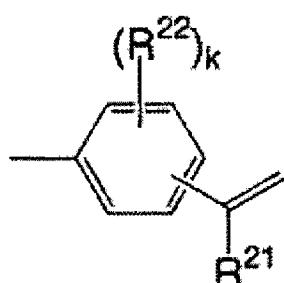
[0400] 其次,对作为本发明的另一优选形态的特定苯乙烯系树脂进行详细说明。

[0401] (侧链具有烯键式不饱和键的苯乙烯系树脂)

[0402] 所谓本发明中使用的特定苯乙烯系树脂,可以举出其侧链具有下述通式(23)所示的苯乙烯性双键(苯乙烯和α-甲基苯乙烯系双键)、和下述通式(24)所示的乙烯基吡啶鎓基中至少一者的苯乙烯系树脂。

[0403] [化77]

[0404]



通式(23)

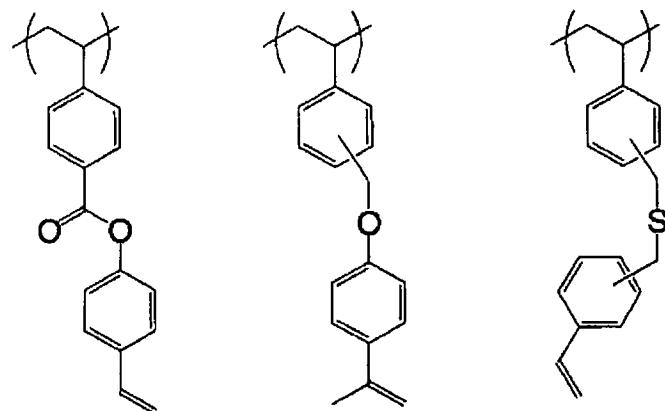
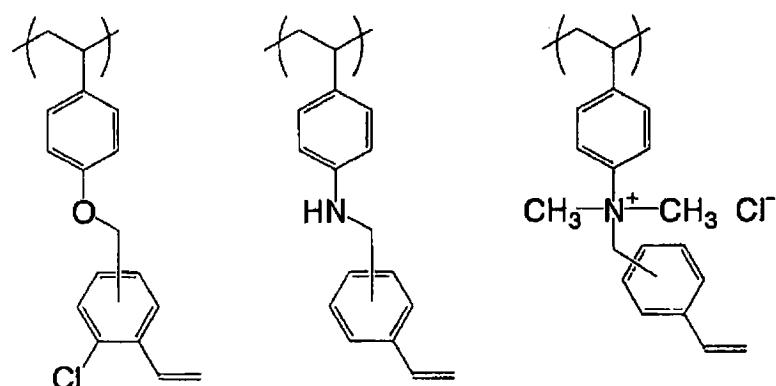
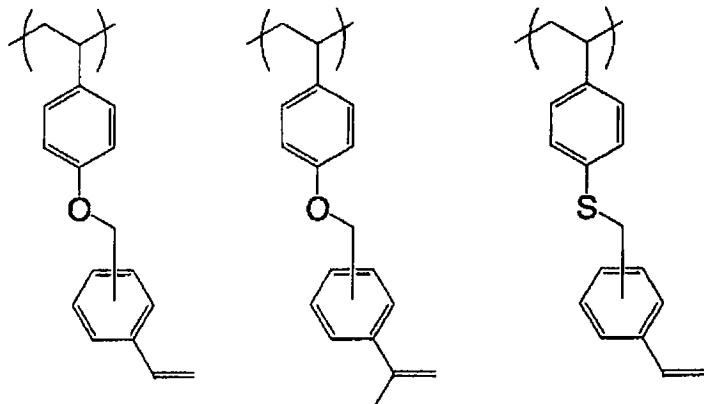
[0405] 通式 (23) 中, R²¹ 表示氢原子或甲基。R²² 表示可以取代的任意的原子或原子团。K 表示 0 ~ 4 的整数。

[0406] 再有, 通式 (23) 所示的苯乙烯性双键通过单键、或由任意的原子或原子团构成的连结基团与聚合物主链连结, 对于结合方式并无特别限制。

[0407] 以下示出作为具有通式 (23) 所示官能团的高分子化合物的重复单元的优选实例, 但本发明并不限于这些实例。

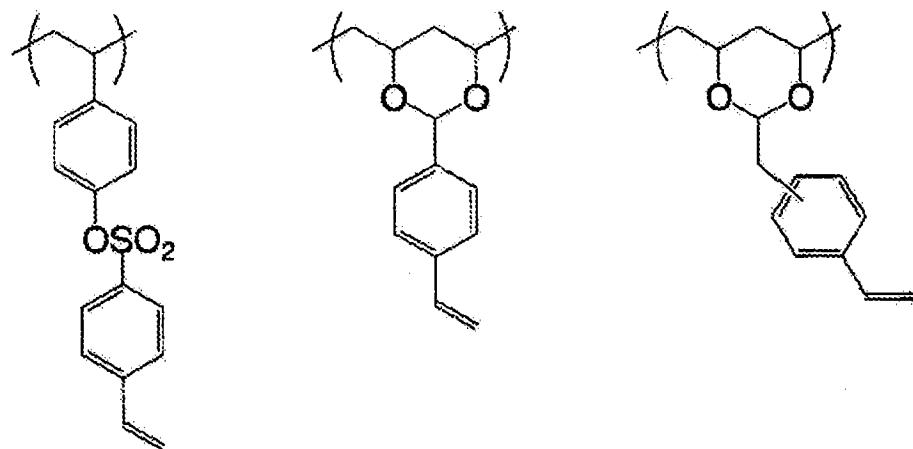
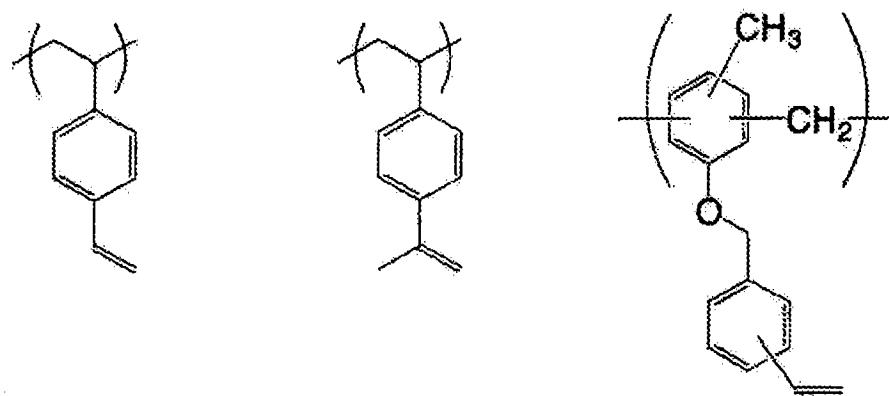
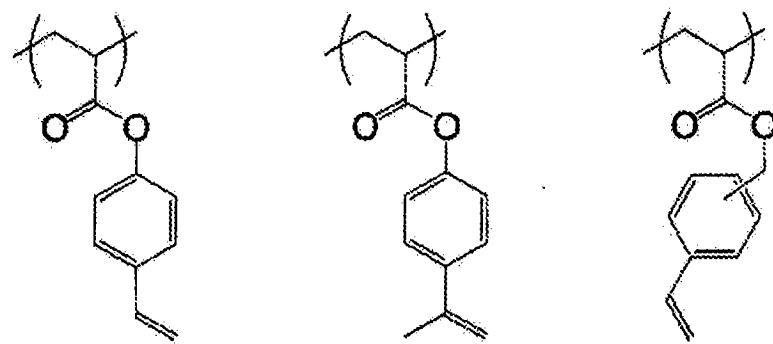
[0408] [化 78]

[0409]



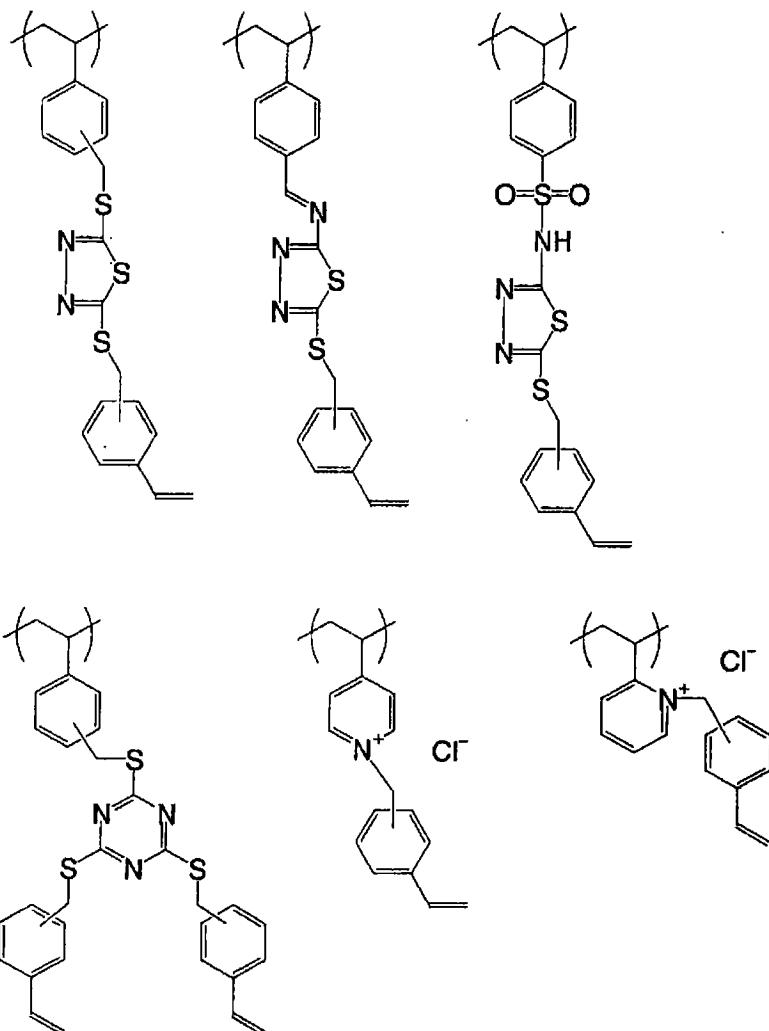
[0410] [化 79]

[0411]



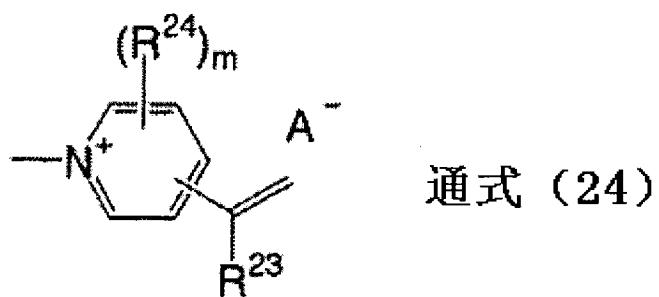
[0412] [化 80]

[0413]



[0414] [化 81]

[0415]



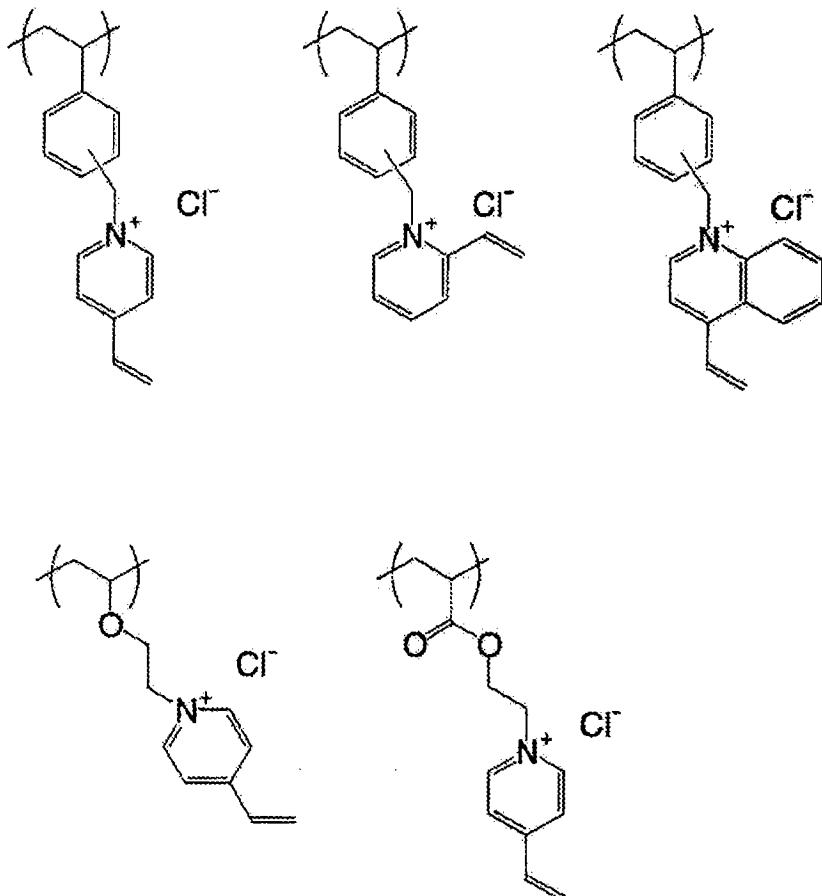
[0416] 通式 (24) 中, R^{23} 表示氢原子或甲基。 R^{24} 表示可以取代的任意的原子或原子团。 m 表示 $0 \sim 4$ 的整数。 A^- 表示阴离子。此外, 吡啶鎓环, 可以采用将作为取代基的苯环稠合的苯并吡啶鎓的形式, 这种情况下, 包含喹啉鎓基和异喹啉鎓基。

[0417] 再有, 通式 (24) 所示的乙烯基吡啶鎓基, 通过单键、或由任意的原子或原子团构成的连结基团与聚合物主链连结, 对于结合方式并无特别限制。

[0418] 以下示出作为具有通式 (24) 所示官能团的高分子化合物的重复单元优选的实例, 但本发明并不限于这些实例。

[0419] [化 82]

[0420]



[0421] 作为合成本发明涉及的特定苯乙烯系树脂的方法之一,可以举出使用公知的共聚法将具有上述通式(23)或(24)所示官能团并且具有可与其他共聚成分共聚的官能团的单体之间共聚的方法。其中,特定苯乙烯系树脂可以是只具有通式(23)和(24)所示官能团中任一方中的1种的均聚物,也可以是具有任一方或双方的官能团中分别2种以上的共聚物。

[0422] 此外,还可以是与不含这些官能团的其他共聚单体的共聚物。作为这种情况的其他共聚单体,例如出于赋予该聚合物对于碱水溶液的可溶性的目的等,优选选择含有羧基的单体,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸2-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-羧基乙酯、巴豆酸、马来酸、富马酸、马来酸单烷基酯、富马酸单烷基酯、4-羧基苯乙烯等实例。

[0423] 也可优选进行除了具有羧基的单体以外,在共聚物中导入其他单体成分而作为(多元)共聚物合成、使用。这种情况下,作为能够进入共聚物中的单体,使用苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-羧基苯乙烯、4-氨基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯等苯乙烯衍生物、乙烯基膦酸、乙烯基磺酸及其盐、苯乙烯磺酸及其盐、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基咔唑、4-乙烯基苄基三甲基氯化铵、N-乙烯基咪唑的利用甲基氯形成的季化物、4-乙烯基苄基吡啶鎓氯化物、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯基马来酰亚胺、羟基苯基马来酰亚胺、乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类、甲基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等乙烯基醚类、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰基吗啉、氯乙烯、偏氯乙烯、烯丙醇、乙烯基三甲基硅烷等各种单体作为适当的共聚单体。

[0424] 使用上述的共聚物作为本发明涉及的特定苯乙烯系树脂时,作为具有通式(23)

和 / 或通式 (24) 所示官能团的重复单元在全部共聚物组成中所占的比例, 优选为 20 质量%以上, 更优选为 40 质量%以上。在该范围内, 本发明的效果优异, 给予高感度的交联体系。

[0425] 此外, 本发明涉及的特定苯乙烯系树脂, 通过在其重复单元中含有季盐结构, 其性质会成为水溶性。将含有这样的树脂的本发明的着色固化性组合物用于形成滤色器的着色区域时, 曝光后, 也可以用水进行显影。

[0426] 特别是在重复单元中具有通式 (23) 所示官能团, 并且在连结主链与通式 (23) 所示官能团的连结基团中具有季盐结构的情况下(例如上述具体例等), 可以是具有这样的结构的均聚物, 但在这样的情况以外, 优选为与以下举出的其他共聚单体的共聚物。例如, 优选使用 4- 乙烯基苄基三甲基氯化铵、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基丙烯酰胺的利用甲基氯形成的季化物、N- 乙烯基咪唑的利用甲基氯形成的季化物、4- 乙烯基苄基吡啶鎓氯化物等。

[0427] 此外, 在重复单元中包含通式 (24) 所示官能团的情况下, 可以是均聚物, 也可以是与上述其他共聚单体的共聚物。

[0428] 或者, 在作为共聚物导入了羧基的情况下, 也可以用碱水溶液进行显影。在任何情况下具有通式 (23) 和 / 或通式 (24) 所示官能团的重复单元的比例优选为 20 质量%以上, 这些以外的重复单元的导入可根据目的自由地选择。

[0429] 作为本发明涉及的特定苯乙烯系树脂的分子量, 以重均分子量计, 优选为 10000 ~ 300000, 更优选为 15000 ~ 200000 的范围, 最优选为 20000 ~ 150000 的范围。特别是在将本发明的着色固化性组合物用于形成滤色器的着色区域时, 重均分子量在该范围内, 图像部的强度优异, 利用碱性显影液的非图像部的显影性优异。

[0430] 其次, 对上述特定聚氨酯树脂和特定苯乙烯系树脂以外的 (a-3) 特定分散树脂进行说明。

[0431] 作为侧链具有烯键式不饱和基团的酚醛清漆树脂, 可以举出例如在特开平 9-269596 号公报记载的聚合物中使用特开 2002-62648 公报记载的方法在侧链导入了烯键式不饱和键的树脂等。

[0432] 作为侧链具有烯键式不饱和键的缩醛树脂, 可以举出例如特开 2002 ~ 162741 公报中记载的树脂等。

[0433] 作为侧链具有烯键式不饱和键的聚酰胺系树脂, 可以举出例如在特愿 2003-321022 公报记载的树脂或其中引用的聚酰胺树脂中采用特开 2002-62648 公报记载的方法在侧链导入了烯键式不饱和键的树脂等。

[0434] 作为侧链具有烯键式不饱和键的聚酰亚胺树脂, 可以举出例如在特愿 2003-339785 公报记载的树脂或其中引用的聚酰亚胺树脂中采用特开 2002-62648 公报记载的方法在侧链导入了烯键式不饱和键的树脂等。

[0435] (a-3) 特定分散树脂具有作为粘结剂聚合物的功能, 在制备 (A) 颜料分散液时, 与 (a-1) 颜料一起添加并分散, 含量在 (A) 颜料分散液的固态成分中为 2 ~ 70 质量%, 更优选为 4 ~ 50 质量%, 进一步优选为 5 ~ 40 质量%。

[0436] 本发明中调制 (A) 颜料分散液时, 除了上述 (a-1) ~ (a-3) 的必需成分以外, 可添加各种化合物。以下对调制 (A) 颜料分散液有用的任意成分进行说明。

[0437] <可在颜料分散液中加入的其他成分>

[0438] - 其他分散剂 -

[0439] 本申请的分散液中,为了提高分散稳定性和 / 或调节显影性,可以使用上述特定分散树脂以外的其他分散剂。

[0440] 作为其他分散剂,例如可以适当选择公知的颜料分散剂、表面活性剂而使用。

[0441] 具体而言,可以使用各种化合物,可以举出例如有机硅氧烷聚合物 KP341(信越化学工业(株)制)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物 Polyflow No. 75、No. 90、No. 95(共荣社化学工业(株)制)、W001(裕商(株)公司制)等阳离子系表面活性剂;聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等非离子系表面活性剂;W004、W005、W017(裕商(株)公司制)等阴离子系表面活性剂;EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA 聚合物 100、EFKA 聚合物 400、EFKA 聚合物 401、EFKA 聚合物 450(均为汽巴特殊化学品公司制)、Disperse Aid 6、Disperse Aid 8、Disperse Aid 15、Disperse Aid 9100(均为 SAN NOPCO 公司制)等高分子分散剂;Solsperse 3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000 等各种 Solsperse 分散剂(日本 Lubrizol(株)公司制);アデカブルロニック L31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123(旭电化(株)制)和 ISONET S-20(三洋化成(株)制)、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(株)公司制)。此外,还可以举出丙烯酸系共聚物等分子末端或侧链具有极性基的低聚物或聚合物。

[0442] 作为其他分散剂在颜料分散液中的含量,相对于已述的(a-1) 颜料 100 质量份,优选 1 ~ 100 质量份,更优选 3 ~ 70 质量份。

[0443] - 其他颜料衍生物 -

[0444] 本发明的(A) 颜料分散液中,根据需要,可以添加上述本发明涉及的(a-2) 特定颜料衍生物以外的其他颜料衍生物。

[0445] 通过使用其他颜料衍生物,能够使与分散剂具有亲和性的部分或者使导入了极性基团的颜料衍生物附着于颜料表面而作为分散剂的吸附点使用,因此能够使颜料成为微细的粒子分散在光固化性组合物中,防止其再凝集,对于构成对比度高、透明性优异的滤色器有效。

[0446] 关于其他颜料衍生物,具体而言,是以有机颜料为母体骨架,侧链导入了酸性基、碱性基、芳香族基作为取代基的化合物。作为有机颜料,具体而言,可以举出喹吖啶酮系颜料、酞菁系颜料、偶氮系颜料、喹啉并酞酮系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚满酮系颜料、喹啉颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料、苯并咪唑啉酮颜料等。一般地,也包含不称为色素的萘系、蒽醌系、三嗪系、喹啉系等淡黄色的芳香族多环化合物。作为色素衍生物,可以使用特开平 11-49974 号公报、特开平 11-189732 号公报、特开平 10-245501 号公报、特开 2006-265528 号公报、特开平 8-295810 号公报、特开平 11-199796 号公报、特开 2005-234478 号公报、特开 2003-240938 号公报、特开 2001-356210 号公报等中记载的色素衍生物。

[0447] 作为本发明涉及的其他颜料衍生物在颜料分散液中的含量,相对于颜料 100 质量份,优选 0 ~ 30 质量份,更优选 3 ~ 20 质量份。如果该含量在上述范围内,能够将粘度控

制在低水平,同时能够良好地进行分散,而且还能使分散后的分散稳定性提高,透射率高,得到优异的颜色特性,制作滤色器时能够构成为具有良好颜色特性的高对比度。

[0448] <(A) 颜料分散液的调制>

[0449] 作为调制含有上述 (a-1) ~ (a-3) 任意成分的颜料分散液的方法,例如,预先将 (a-1) 颜料和 (a-3) 特定分散树脂混合,使用均化器等进行分散,将所得产物采用使用了氧化锆珠粒等的珠分散机(例如 GETZMANN 公司制的 Dispermat) 等使其微分散而进行。作为分散时间,优选 3 ~ 6 小时左右。(a-2) 特定颜料衍生物的添加可以在用于形成颜料分散液的任何工序中添加,优选在微细化工序和 / 或微分散时添加。

[0450] 通过使用如此调制的 (A) 颜料分散液,配合后述的 (B) 胍酯系引发剂、(C) 聚合性化合物以及其他成分,从而得到本发明的着色固化性组合物。

[0451] 作为本发明的着色固化性组合物中所含的 (A) 颜料分散液的量,优选为 5 ~ 90 质量% 的范围,更优选为 25 ~ 85 质量% 的范围。

[0452] 此外,通过以上述配合量 (A) 含有颜料分散液,本发明的着色固化性组合物中所含的 (a-1) 颜料的量,优选在固态成分中为 25 ~ 65 质量% 的范围,能形成即使是薄层也具有充分色相的着色区域。

[0453] <(B) 胍酯系引发剂>

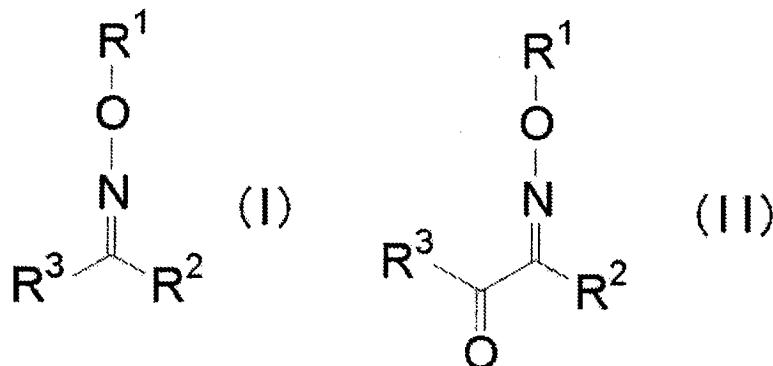
[0454] 本发明的着色固化性组合物中,特别是在形成薄膜时,如前所述需要提高颜料浓度,因此不能大量添加产生自由基的引发剂。此外,由于颜料浓度高,无法使增感剂和引发剂的浓度充足,无法充分获得使用增感剂的电子迁移、能量迁移导致的引发机构产生的固化性提高效果。

[0455] 特别是如固体摄像元件那样,为了高清晰地形成微细的着色区域而使用本发明的固化性组合物时,尽管是高感度,通过曝光产生卤素的三嗪系的引发剂有可能污染步进式曝光装置等的光源,不能使用。因此,在该条件下,优选使用可宽范围地适应 300nm 以上的光源且在光的作用下直接分解的胍化合物作为引发剂,也就是说使用胍酯系引发剂(以下有时适当称为胍型引发剂。)。特别是颜料在固化性组合物全部固态成分中含有 30 质量% 以上、进而 40 质量% 以上且聚合性成分的比率低的固化性组合物,胍型引发剂的使用更有效。

[0456] 本发明中能用作引发剂的胍化合物,只要是分子内具有 [-C = N-O-] 键的化合物,可无限制地使用,优选可以举出下述通式 (I)、(II) 所示的化合物。

[0457] [化 83]

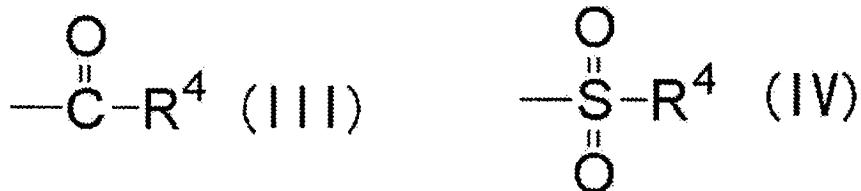
[0458]



[0459] 通式(I)、(II)中, R¹为1价的有机基团, 优选为结构内具有羰基或磺基的有机基团, 从感度、稳定性的观点出发, R¹优选为下述通式(III)或通式(IV)所示的1价有机基团。

[0460] [化84]

[0461]



[0462] 在通式(III)、(IV)中, R⁴表示1价的有机基团, 具体而言, 优选为碳数1~20的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、烷氧基。

[0463] 它们可以进一步具有取代基, 作为可导入的取代基, 可以举出卤素原子、羟基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、氰基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、羧基、烷氧羰基、磺基、磺酰胺基、脲基、硫脲基、氨基、酰胺基、羰基、硝基或者具有这些基团的取代基。

[0464] 其中, 从经时稳定性、感度、生产率方面出发, 最优选为通式(III)所示的取代基, R⁴为烷基或芳基。

[0465] 通式(I)、(II)中, R²表示氢原子或1价的有机基团, 作为R²表示1价有机基团时的有机基团, 可以举出例如碳数1~20的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、烷氧基等。

[0466] 它们可进一步具有取代基, 作为可导入的取代基, 可以举出卤素原子、羟基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、羧基、烷氧羰基、磺基、磺酰胺基、脲基、硫脲基、氨基、酰胺基、羰基、硝基或者具有这些基团的取代基。

[0467] R³表示1价的有机基团, 可以举出例如碳数1~20的烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂环基、烷氧基。

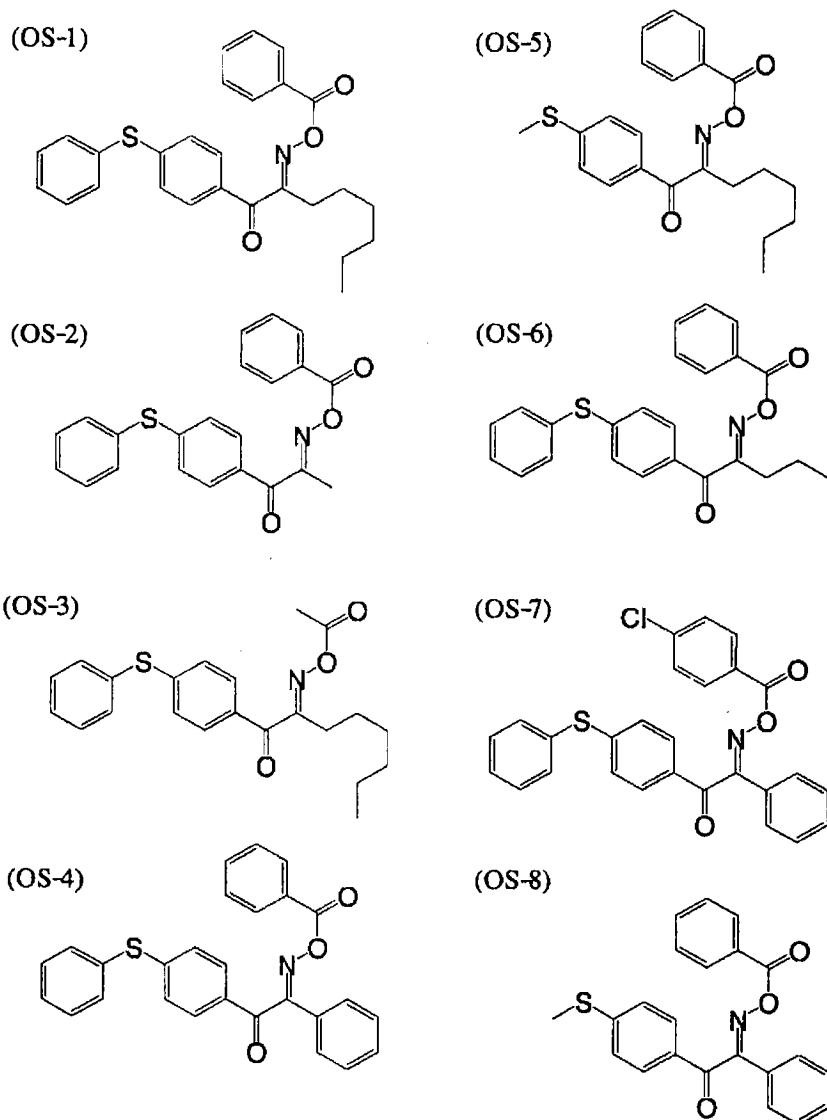
[0468] 它们可进一步具有取代基, 作为可导入的取代基, 可以举出卤素原子、羟基、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、氰基、杂环基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、羧基、烷氧羰基、磺基、磺酰胺基、脲基、硫脲基、氨基、酰胺基、羰基、硝基或者具有这些基团的取代基。

[0469] 上述中, 从感度的观点出发, R³优选为芳基或杂环基, 在为芳基时, 优选被具有氮原子、硫原子的取代基取代, 此外, 在为杂环时, 优选含有氮原子、氧原子、硫原子。

[0470] 以下示出本发明中可优选使用的(B)肟型引发剂的具体例, 但本发明并不限于这些。

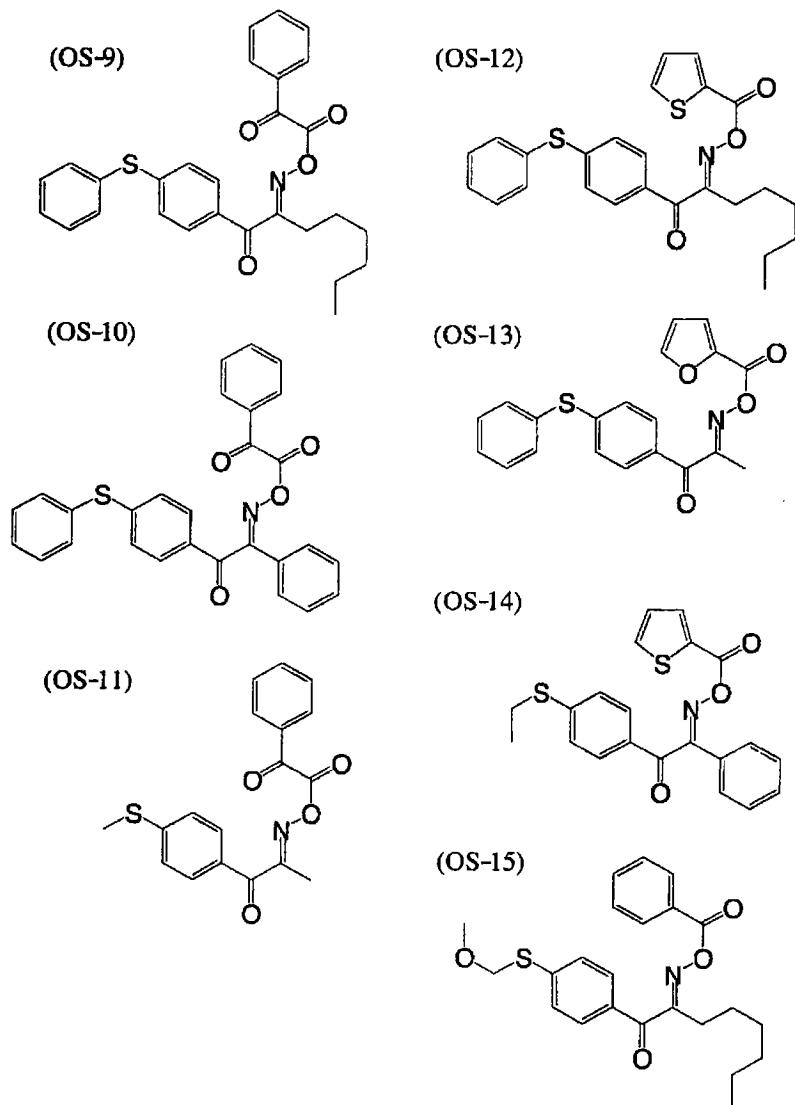
[0471] [化85]

[0472]



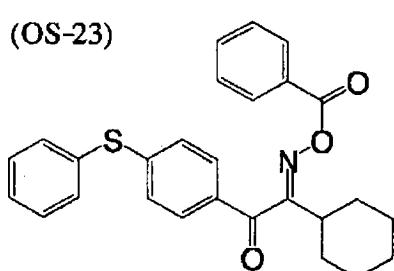
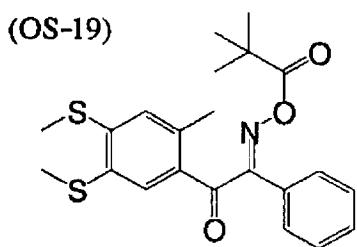
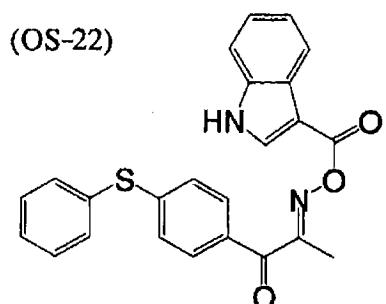
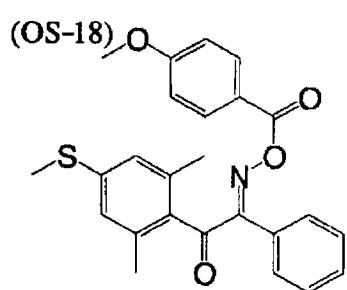
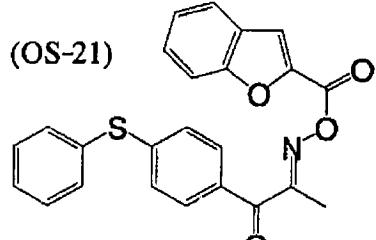
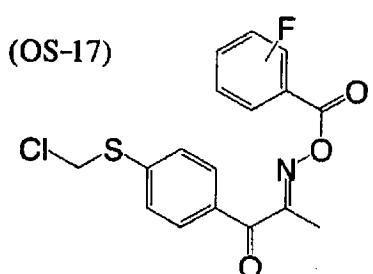
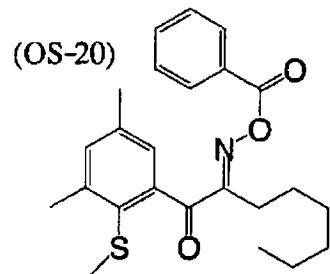
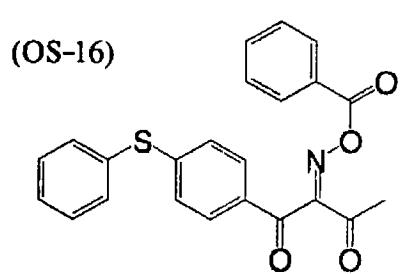
[0473] [化 86]

[0474]



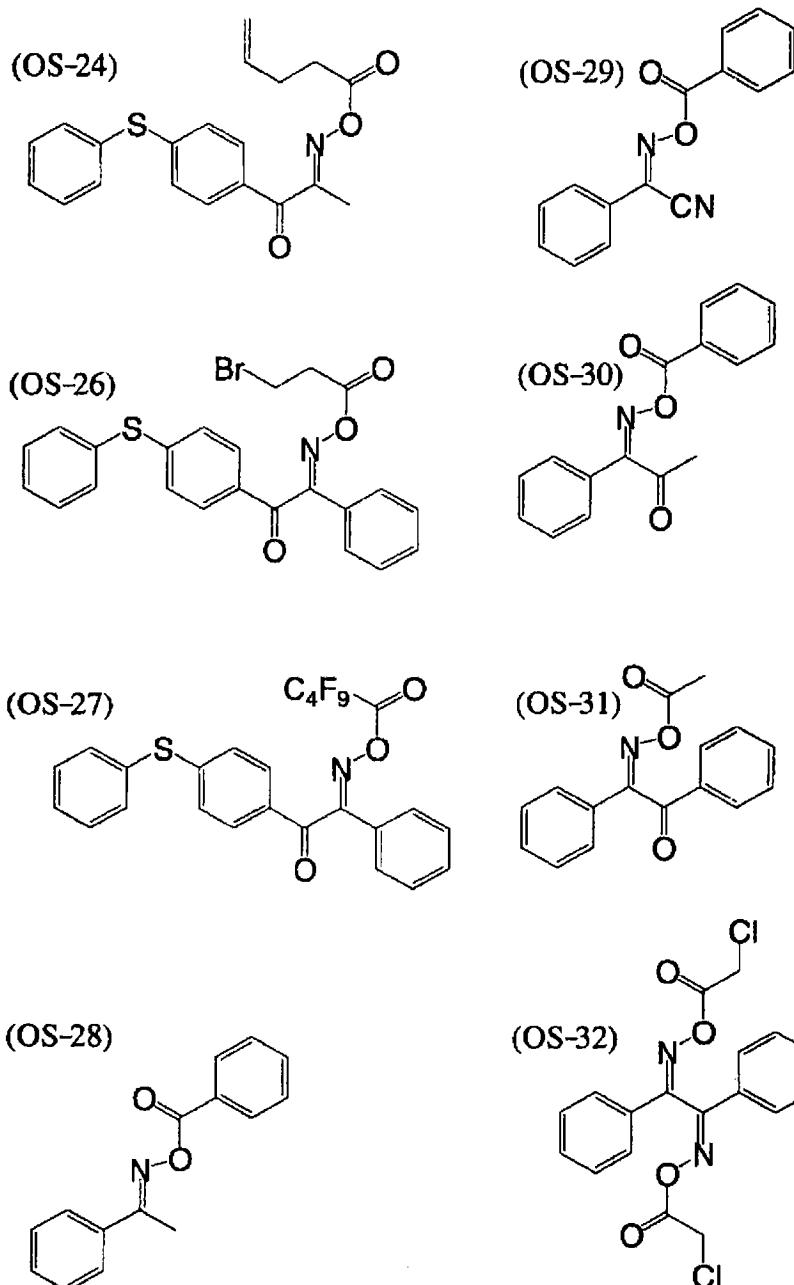
[0475] [化 87]

[0476]



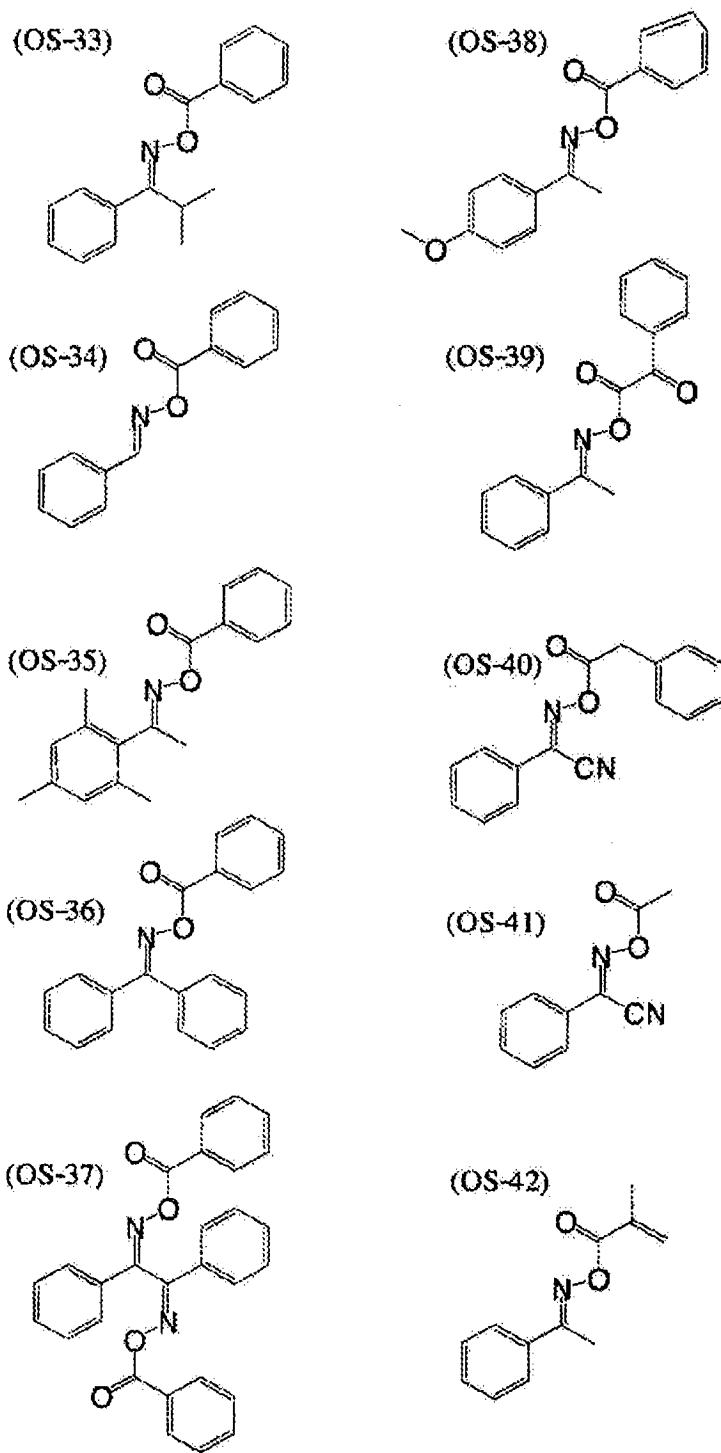
[0477] [化 88]

[0478]



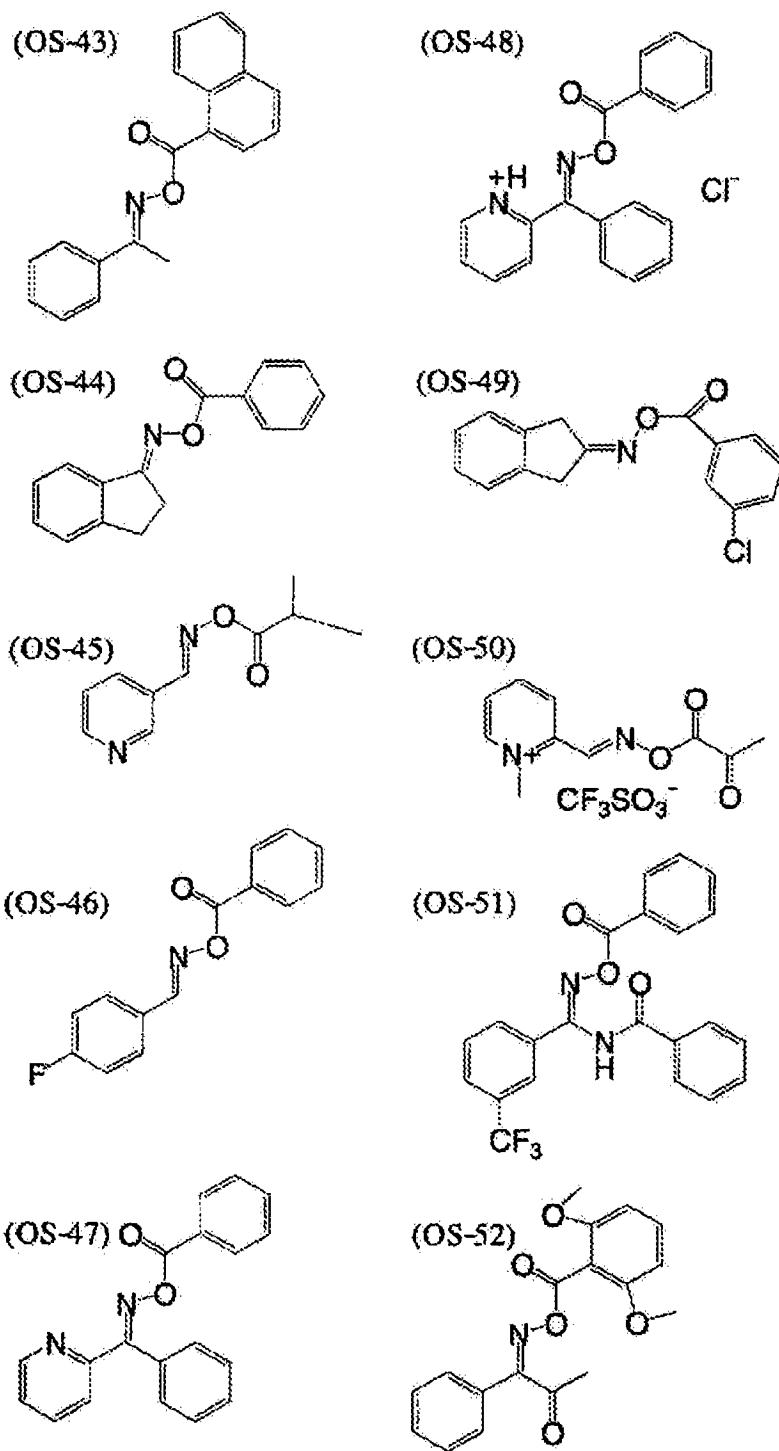
[0479] [化 89]

[0480]



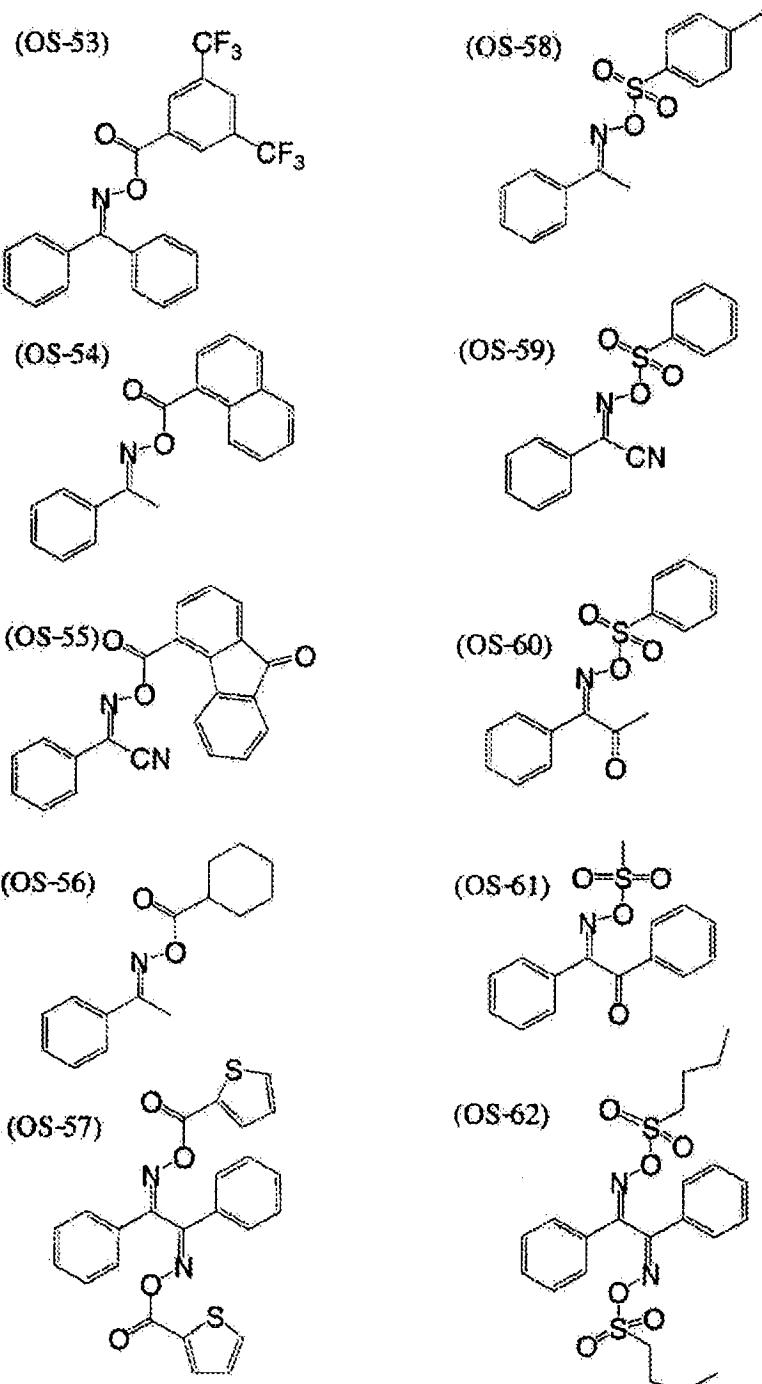
[0481] [化 90]

[0482]



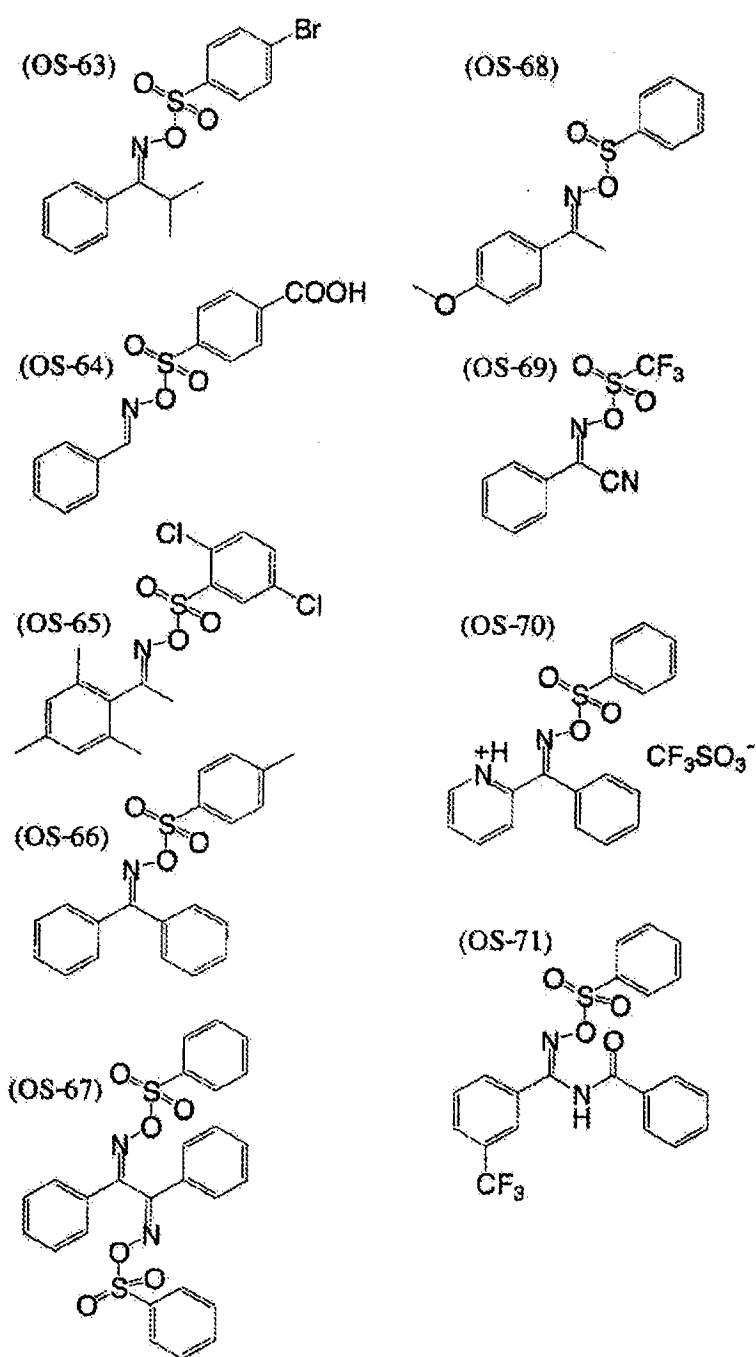
[0483] [化 91]

[0484]



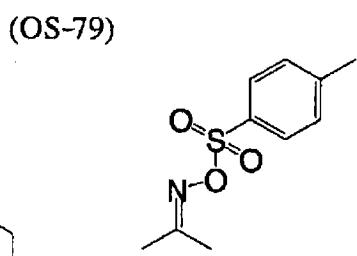
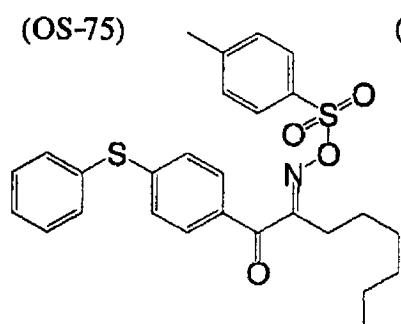
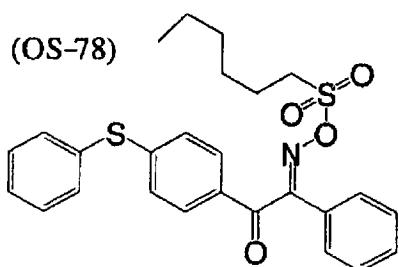
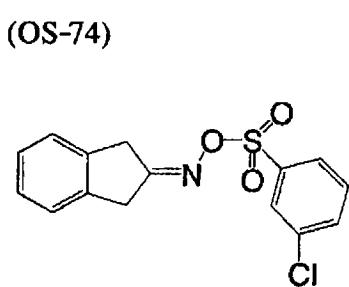
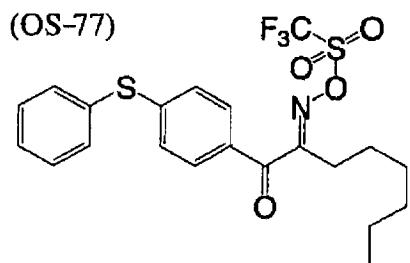
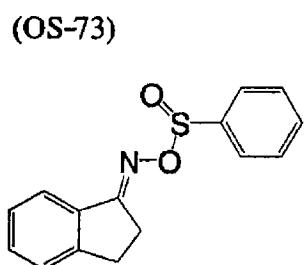
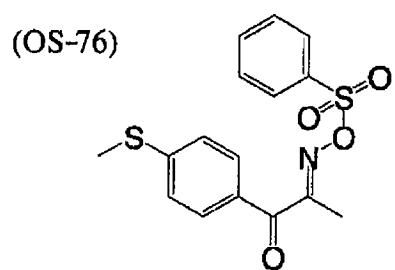
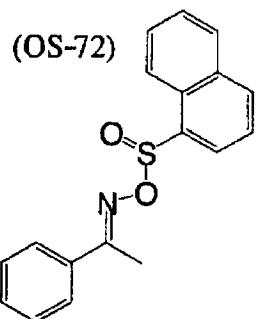
[0485] [化 92]

[0486]



[0487] [化 93]

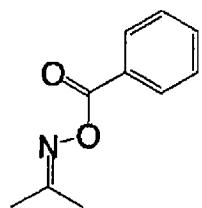
[0488]



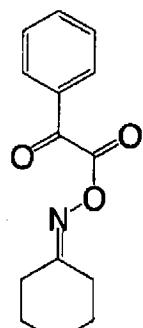
[0489] [化 94]

[0490]

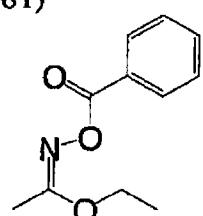
(OS-80)



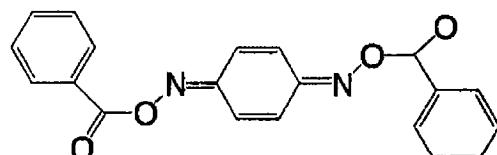
(OS-84)



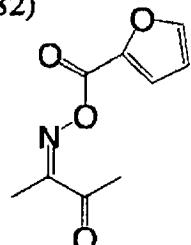
(OS-81)



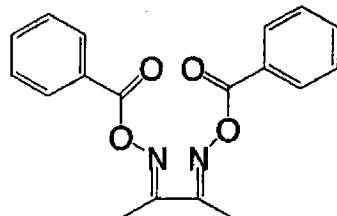
(OS-85)



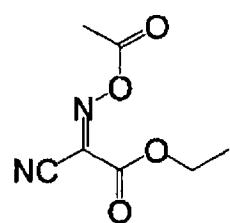
(OS-82)



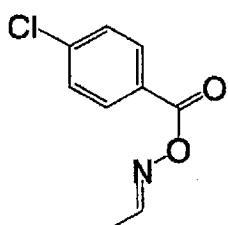
(OS-86)



(OS-83)



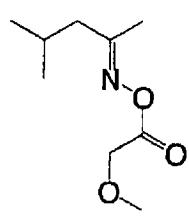
(OS-87)



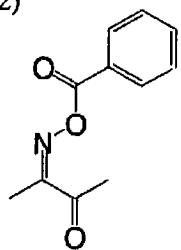
[0491] [化 95]

[0492]

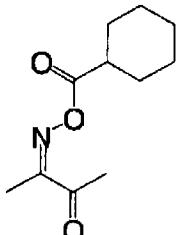
(OS-88)



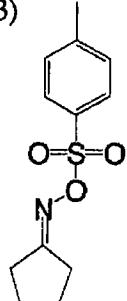
(OS-92)



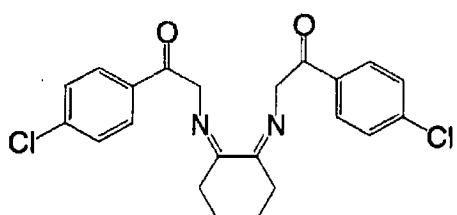
(OS-89)



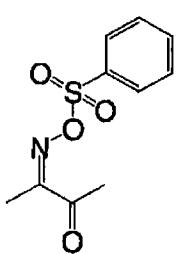
(OS-93)



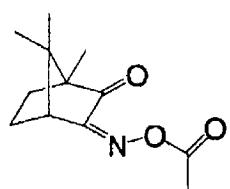
(OS-90)



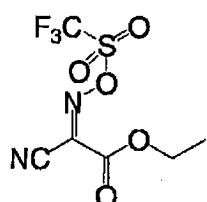
(OS-94)



(OS-91)

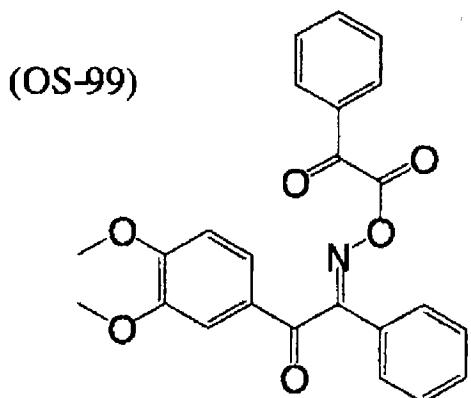
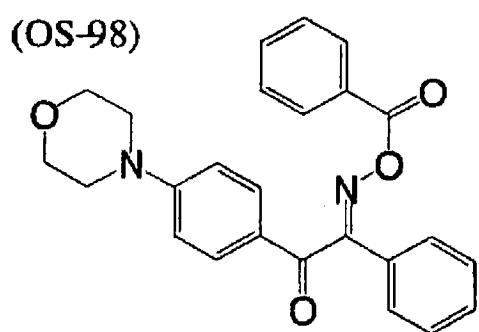
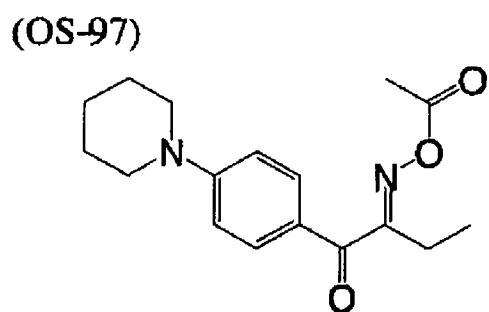
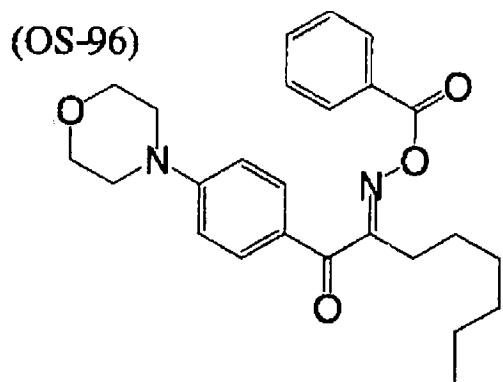


(OS-95)



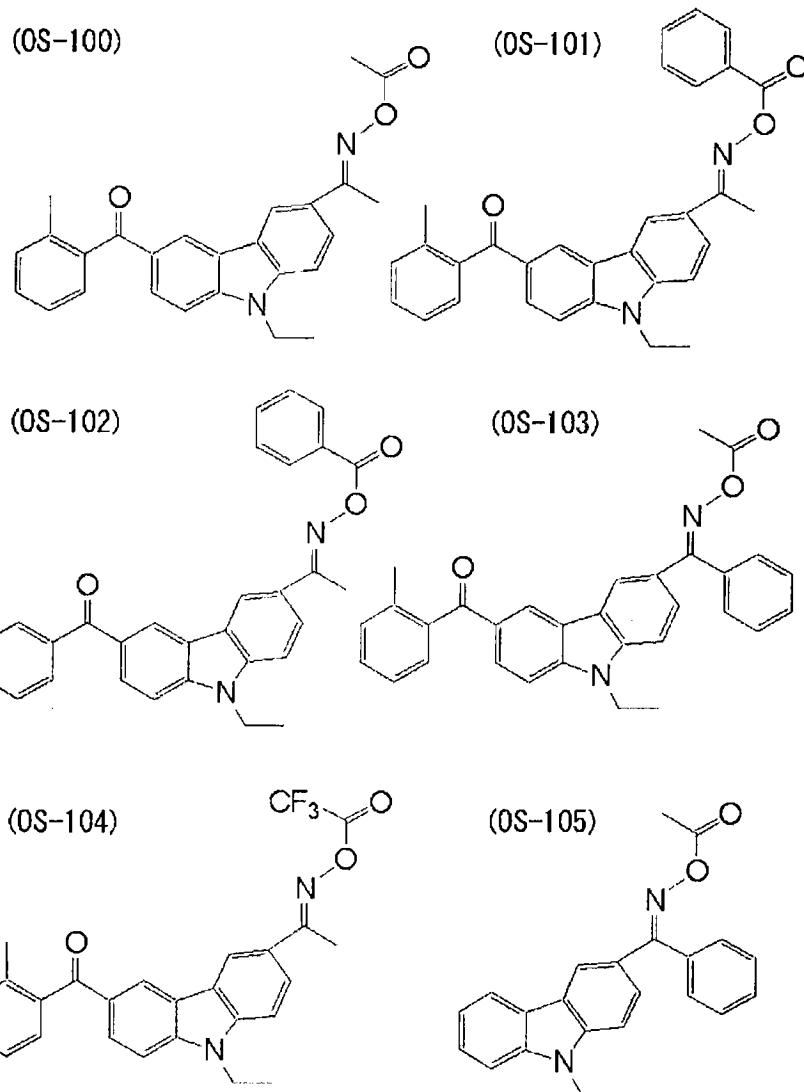
[0493] [化 96]

[0494]



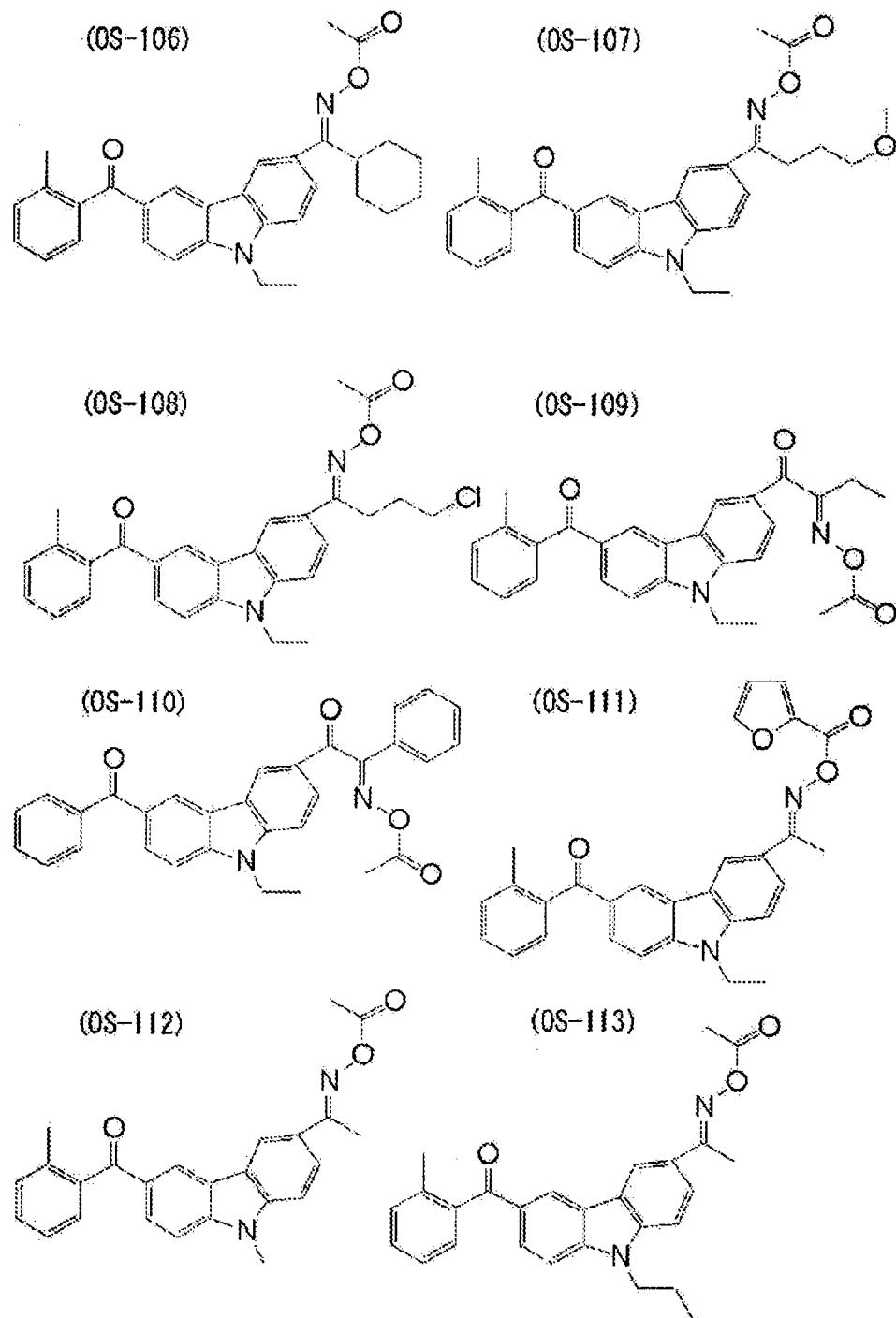
[0495] [化 97]

[0496]



[0497] [化 98]

[0498]



[0499] 这些化合物中，优选是上述的通式(I)或(II)中的R³为用具有硫原子的取代基取代的芳基、或含有氮的芳香族环且R¹为芳基或烷基的化合物。最优先(II)中R³为含有氮的芳香族环、R¹为碳数1～3的烷基的化合物。

[0500] 关于本发明的着色固化性组合物中(B)肟型引发剂的含量，相对于该组合物全部固态成分，优选为0.3～30质量%的范围，更优选为1～20质量%的范围。

[0501] 由于(B)肟型引发剂为高感度，在大量含有颜料的本发明的着色固化性组合物中，在上述配配合量下也能形成优异的固化膜。

[0502] <(C)聚合性化合物>

[0503] 在本发明中，作为固化成分，与上述(B)肟型引发剂一起使用(C)聚合性化合物。作为本发明能够使用的聚合性化合物，可以举出一般的自由基聚合性化合物，可以没有特

别限定地使用本产业领域中作为具有烯键式不饱和双键的化合物被公知的化合物。它们具有例如单体、预聚物、即 2 聚体、3 聚体和低聚物、或它们的混合物以及它们的共聚物等化学形态。

[0504] 作为单体及其共聚物的实例，可以举出不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等），它们的酯类、酰胺类，优选使用不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类。此外，具有羟基、氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应产物、以及与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应产物等，也适合使用。此外，具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应产物、以及具有卤素基、甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应产物也适合。此外，作为另外的实例，也可以使用代替上记不饱和羧酸而替换为不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等的化合物组。

[0505] 作为脂肪族多元醇化合物和不饱和羧酸的酯的单体的具体例，作为丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（丙烯酰氧基丙基）醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、三（丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。此外，还可以举出这些化合物的 EO 改性体或 PO 改性体。

[0506] 作为甲基丙烯酸酯，有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨醇三甲基丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、双[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、双[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等、以及它们的 EO 改性体、PO 改性体。

[0507] 作为衣康酸酯，有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亚甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨醇四衣康酸酯等。作为巴豆酸酯，有乙二醇二巴豆酸酯、四亚甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨醇四巴豆酸酯等。作为异巴豆酸酯，有乙二醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨醇四异巴豆酸酯等。作为马来酸酯，有乙二醇二马来酸酯、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨醇四马来酸酯等。

[0508] 作为其他酯的实例，还适合使用例如特公昭 51-47334 号、特开昭 57-196231 记载的脂肪族醇系酯类，特开昭 59-5240、特开昭 59-5241、特开平 2-226149 记载的具有芳香族系骨架的酯类，特开平 1-165613 记载的含有氨基的酯类等。此外，前述酯单体也可以用作混合物。

[0509] 此外，作为脂肪族多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺的单体的具体例，有亚甲基

双-丙烯酰胺、亚甲基双-甲基丙烯酰胺、1,6-亚己基双-丙烯酰胺、1,6-亚己基双-甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、苯二亚甲基双丙烯酰胺、苯二亚甲基双甲基丙烯酰胺等。作为其他优选的酰胺系单体的实例，可以举出特公昭 54-21726 记载的具有亚环己基结构的酰胺系单体。

[0510] 此外，使用异氰酸酯和羟基的加成反应制造的氨基甲酸酯系加聚性化合物也适合，作为这样的具体例，可以举出例如特公昭 48-41708 号公报中记载的使下述通式 (E) 所示的含有羟基的乙烯基单体与 1 分子具有 2 个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物加成而得到的 1 分子中含有 2 个以上聚合性乙烯基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。

[0511] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH}$ (E)

[0512] (其中， R^4 和 R^5 表示 H 或 CH_3 。)

[0513] 此外，特开昭 51-37193 号、特公平 2-32293 号、特公平 2-16765 号中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类，特公昭 58-49860 号、特公昭 56-17654 号、特公昭 62-39417 号、特公昭 62-39418 号记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类也适合。此外，通过使用特开昭 63-277653 号、特开昭 63-260909 号、特开平 1-105238 号中记载的、分子内具有氨基结构、硫醚结构的加聚性化合物类，能够得到感光速度非常优异的固化性组合物。

[0514] 作为其他实例，可以举出特开昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类、使环氧树脂和（甲基）丙烯酸发生反应而成的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。此外，还可举出特公昭 46-43946 号、特公平 1-40337 号、特公平 1-40336 号记载的特定的不饱和化合物，特开平 2-25493 号记载的乙烯基膦酸系化合物等。此外，在某些情况下，适合使用特开昭 61-22048 号记载的含有全氟烷基的结构。此外，也可以使用日本接着协会志 vol. 20、No. 7、300 ~ 308 页（1984 年）中作为光固化性单体和低聚物介绍的化合物。

[0515] 本发明中，从固化感度的观点出发，优选 1 分子中含有 2 个以上的烯键式不饱和键，更优选含有 3 个以上。其中，优选含有 2 个以上（甲基）丙烯酸酯结构，更优选含有 3 个以上，最优选含有 4 个以上。此外，从固化感度和未曝光部的显影性的观点出发，优选含有 EO 改性体。此外，从固化感度和曝光部强度的观点出发，优选含有氨基甲酸酯键。

[0516] 从以上的观点出发，作为优选的实例，可以举出双酚 A 二丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯 EO 改性体、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（丙烯酰氧基丙基）醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、三（丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯 EO 改性体、二季戊四醇六丙烯酸酯 EO 改性体等，此外，作为市售品，优选氨基甲酸酯低聚物 UAS-10、UAB-140（山阳国策造纸公司制）、DPHA-40H（日本化药公司制）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共荣公司制）。

[0517] 其中，更优选双酚 A 二丙烯酸酯 EO 改性体、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三（丙烯酰氧基乙基）异氰脲酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯 EO 改性体、二季戊四醇六丙烯酸酯 EO 改性体等，作为市售品，更优选 DPHA-40H（日本化药公司制）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共荣公司制）。

司制)。

[0518] 此外,具有酸基的烯键式不饱和化合物类也是适合的,作为市售品,可以举出例如东亚合成株式会公司制的含有羧基的3官能丙烯酸酯即T0-756和含有羧基的5官能丙烯酸酯即T0-1382等。

[0519] (C)聚合性化合物可以只使用1种,也可以将2种以上并用。

[0520] 本发明的着色固化性组合物中(C)聚合性化合物的含量,以固态成分换算,优选为4~80质量%的范围,更优选为7~50质量%的范围。

[0521] 特别是在要形成膜厚为0.8μm以下的固化膜的情况下,(C)聚合性化合物的含量在总固态成分中为7~40质量%、特别为6~25质量%的范围是有效的。

[0522] 本发明的着色固化性组合物中,除了上述(A)~(C)成分以外,在不损害本发明的效果的范围内,可以根据目的使用各种添加剂。

[0523] 以下对能够在本发明的着色固化性组合物中含有的任意成分进行说明。

[0524] <粘结剂聚合物>

[0525] 在本发明的固化性组合物中,为了被膜特性的提高、显影性的调整等,可以根据需要进一步使用粘结剂聚合物。

[0526] 优选使用线状有机聚合物作为粘结剂。作为这样的“线状有机聚合物”,可以任意使用公知的线状有机聚合物。优选为了使水显影或弱碱水显影成为可能,选择在水或弱碱水中具有可溶性或溶胀性的线状有机聚合物。线状有机聚合物不仅被用作被膜形成剂,而且根据作为水、弱碱水或有机溶剂显影剂的用途适当选择使用。例如,如果使用水可溶性有机聚合物,则能够水显影。作为这样的线状有机聚合物,可以举出侧链具有羧酸基的自由基聚合物,例如特开昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特开昭54-92723号、特开昭59-53836号、特开昭59-71048号中记载的自由基聚合物,即,将具有羧基的单体均聚或共聚而成的树脂、将具有酸酐的单体均聚或共聚并将酸酐单元水解或半酯化或半酰胺化的树脂、用不饱和单羧酸和酸酐将环氧树脂改性的环氧丙烯酸酯等。作为具有羧基的单体,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、4-羧基苯乙烯等,作为具有酸酐的单体,可以举出马来酸酐等。

[0527] 此外,还有同样在侧链具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外,使环状酸酐与具有羟基的聚合物加成而成的产物等是有用的。

[0528] 使用碱可溶性树脂作为共聚物时,作为共聚的化合物,也可以使用前面举出的单体以外的其他单体。作为其他单体的实例,可以举出下述(1)~(12)的化合物。

[0529] (1)丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯等具有脂肪族羟基的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类。

[0530] (2)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸2-苯基乙烯酯、丙烯酸1-丙烯酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸2-烯丙氧基乙酯、丙烯酸炔丙酯等丙烯酸烷基酯。

[0531] (3)甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己

酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-氯乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸2-苯基乙烯酯、甲基丙烯酸1-丙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸2-烯丙氧基乙酯、甲基丙烯酸炔丙酯等甲基丙烯酸烷基酯。

[0532] (4) 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺、乙烯基丙烯酰胺、乙烯基甲基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基甲基丙烯酰胺、烯丙基丙烯酰胺、烯丙基甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0533] (5) 乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等乙烯基醚类。

[0534] (6) 乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯类。

[0535] (7) 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、对-乙酰氧基苯乙烯等苯乙烯类。

[0536] (8) 甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等乙烯基酮类。

[0537] (9) 乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等烯烃类。

[0538] (10) N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0539] (11) 马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺、N-(对-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺等不饱和酰亚胺。

[0540] (12) 在 α 位结合有杂原子的甲基丙烯酸系单体。可以举出例如特愿2001-115595号说明书、特愿2001-115598号说明书等中记载的化合物。

[0541] 其中，侧链具有烯丙基、乙烯酯基和羧基的(甲基)丙烯酸类树脂和特开2000-187322号公报、特开2002-62698号公报中记载的侧链具有双键的碱可溶性树脂、特开2001-242612号公报中记载的侧链具有酰胺基的碱可溶性树脂，其膜形成性、感度、显影性的均衡性优异，适合使用。

[0542] 此外，特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特开昭63-287944号、特开昭63-287947号、特开平1-271741号、特愿平10-116232号等中记载的含有酸基的氨基甲酸酯系粘结剂聚合物、特开2002-107918中记载的侧链具有酸基和双键的氨基甲酸酯系粘结剂聚合物，强度非常优异，因此在耐刷性和低曝光适合性方面有利。

[0543] 此外，欧洲专利993966、欧洲专利1204000、特开2001-318463等中记载的具有酸基的缩醛改性聚乙烯醇系粘结剂聚合物，膜强度、显影性的均衡性优异，适合使用。

[0544] 此外，作为其他的水溶性线状有机聚合物，聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷等是有用的。此外，为了提高固化被膜的强度，醇可溶性尼龙、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和表氯醇的聚醚等也有用。

[0545] 作为能够在本发明中使用的粘结剂聚合物的重均分子量，优选为3,000以上，更优选为5,000~30万的范围，对于数均分子量，优选为1,000以上，更优选为2,000~25万的范围。多分散度(重均分子量/数均分子量)优选1以上，更优选为1.1~10的范围。

[0546] 这些粘结剂聚合物可以是无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等任何一种。

[0547] 本发明中能够使用的粘结剂聚合物，可采用以往公知的方法合成。作为合成时使

用的溶剂,例如可以举出四氢呋喃、二氯乙烯、环己酮、甲乙酮、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙酸 2- 甲氧基乙酯、二甘醇二甲醚、1- 甲氧基 -2- 丙醇、乙酸 1- 甲氧基 -2- 丙酯、N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二甲亚砜、水等。这些溶剂可以单独使用或者将 2 种以上混合使用。

[0548] 作为合成本发明中能够使用的粘结剂聚合物时使用的自由基聚合引发剂,可以举出偶氮系引发剂、过氧化物引发剂等公知的化合物。

[0549] 粘结剂聚合物也可以在颜料分散时添加,此外,也可以在使用分散过的分散液调制固化性组合物时添加。关于粘结剂聚合物的添加量,在固化性组合物的总固态成分中,优选为 0 质量% ~ 50 质量%,更优选为 2 质量% ~ 30 质量%。

[0550] 此外,本发明中,当在液晶用或固体摄像元件用滤色器中用于采用碱显影的图像形成时,优选使用具有酸基和 / 或亲水性基团的粘结剂聚合物,作为以这样的目的使用的粘结剂聚合物所具有的优选酸基,为羧基、磺酰胺基、磺酸基、膦酸基、酚基,从显影性和感度的观点出发,优选的酸值为 0.1mmol/g ~ 10mmol/g,更优选为 0.2mmol/g ~ 5mmol/g,最优选为 0.3mmol/g ~ 3mmol/g。

[0551] <光聚合引发剂>

[0552] 本发明的着色固化性组合物,根据需要可以还含有上述 (B) 胍型引发剂以外的 (B-2) 其他光聚合引发剂。

[0553] 本发明中的 (B-2) 其他光聚合引发剂,是因光而分解从而引发、促进上述 (C) 聚合性化合物的聚合的化合物,优选是在波长 300 ~ 500nm 的区域具有吸收的化合物。此外,光聚合引发剂可以单独使用或者将 2 种以上并用。

[0554] 作为光聚合引发剂,可以举出例如有机卤化化合物、噁二唑化合物、羰基化合物、缩酮化合物、苯偶姻化合物、吖啶化合物、有机过氧化化合物、偶氮化合物、香豆素化合物、叠氮化合物、金属茂化合物、六芳基联咪唑化合物、有机硼酸化合物、二磺酸化合物、鎗盐化合物、酰基膦(氧化物)化合物。

[0555] 作为有机卤化化合物,具体可以举出若林等、“Bull Chem. Soc Japan”42、2924(1969)、美国专利第 3,905,815 号说明书、特公昭 46-4605 号、特开昭 48-36281 号、特开昭 55-32070 号、特开昭 60-239736 号、特开昭 61-169835 号、特开昭 61-169837 号、特开昭 62-58241 号、特开昭 62-212401 号、特开昭 63-70243 号、特开昭 63-298339 号的各公报、M.P. Hutt “Journal of Heterocyclic Chemistry” 1 (No3), (1970) 等中记载的化合物,特别可以举出用三卤代甲基取代的噁唑化合物、s- 三嗪化合物。

[0556] 作为 s- 三嗪化合物,更优选的可以举出至少一个的单、二或三卤素取代甲基与 s- 三嗪环结合的 s- 三嗪衍生物,具体可以举出例如 2,4,6- 三 (单氯甲基)-s- 三嗪、2,4,6- 三 (二氯甲基)-s- 三嗪、2,4,6- 三 (三氯甲基)-s- 三嗪、2- 甲基 -4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2- 正丙基 -4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(α , α , β - 三氯乙基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2- 苯基 -4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(3,4- 环氧苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对氯苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-[1-(对甲氧基苯基)-2,4- 丁二烯基]-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2- 苯乙烯基 -4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对异丙氧基苯乙烯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、2-(对

甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-萘氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基硫-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苄基硫-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二溴甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲氧基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪等。

[0557] 作为噁二唑化合物,可以举出2-三氯甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(氯基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(萘甲酰-1-基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-苯乙烯基)苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等。

[0558] 作为羰基化合物,可以举出二苯甲酮、米蚩酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮等二苯甲酮衍生物,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、 α -羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基-(对异丙基苯基)酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)酮、2-甲基-(4'--(甲基硫)苯基)-2-吗啉代-1-丙酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮、2-苄基-2-二甲基氨基-4-吗啉代丙基苯基甲酮等苯乙酮衍生物,噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮衍生物,对-二甲基氨基苯甲酸乙酯、对-二乙基氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯衍生物等。

[0559] 作为缩酮化合物,可以举出苄基甲基缩酮、苄基- β -甲氧基乙基乙基缩醛等。

[0560] 作为苯偶姻化合物,可以举出间苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻甲基醚、甲基邻苯甲酰基苯甲酸酯等。

[0561] 作为吖啶化合物,可以举出9-苯基吖啶、1,7-双(9-吖啶基)庚烷等。

[0562] 作为有机过氧化合物,可以举出例如过氧化三甲基环己酮、过氧化乙酰丙酮、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、过氧化氢叔丁基、氢过氧化枯烯、氢过氧化二异丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二(氢过氧化物)、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化2,5-oxanoyl、过氧化琥珀酸、过氧化苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)、过氧二碳酸二(2-乙氧基乙酯)、过氧碳酸二甲氧基异丙酯、过氧碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧新戊酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧辛酸叔丁酯、过氧月桂酸叔丁酯、叔碳酸酯、3,3',4,4'-四-(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(叔己基过氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四-(对-异丙基枯基过氧羰基)二苯甲酮、羰基二(叔丁基过氧二氢二邻苯二甲酸酯)、羰基二(叔己基过氧二氢二邻苯二甲酸酯)等。

[0563] 作为偶氮化合物,可以举出例如特开平8-108621号公报中记载的偶氮化合物等。

[0564] 作为香豆素化合物,可以举出例如3-甲基-5-氨基-((s-三嗪-2-基)氨基)-3-苯基香豆素、3-丁基-5-二甲基氨基-((s-三嗪-2-基)氨基)-3-苯基香豆素等。

[0565] 作为叠氮化合物,可以举出美国专利第2848328号说明书、美国专利第2852379号说明书以及美国专利第2940853号说明书中记载的有机叠氮化合物、2,6-双(4-叠氮亚苄基)-4-乙基环己酮(BAC-E)等。

[0566] 作为金属茂化合物,可以举出特开昭59-152396号公报、特开昭61-151197号公

报、特开昭 63-41484 号公报、特开平 2-249 号公报、特开平 2-4705 号公报、特开平 5-83588 号公报记载的各种二茂钛化合物，例如二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 - 苯基、二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 -2,6- 二氟苯 -1- 基、二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 -2,4- 二 - 氟苯 -1- 基、二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 -2,4,6- 三氟苯 -1- 基、二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 -2,3,5,6- 四氟苯 -1- 基、二 - 环戊二烯基 -Ti- 双 -2,3,4,5,6- 五氟苯 -1- 基、二 - 甲基环戊二烯基 -Ti- 双 -2,6- 二氟苯 -1- 基、二 - 甲基环戊二烯基 -Ti- 双 -2,4,6- 三氟苯 -1- 基、二 - 甲基环戊二烯基 -Ti- 双 -2,3,5,6- 四氟苯 -1- 基、二 - 甲基环戊二烯基 -Ti- 双 -2,3,4,5,6- 五氟苯 -1- 基，特开平 1-304453 号公报、特开平 1-152109 号公报记载的铁 - 芳烃配位化合物等。

[0567] 作为六芳基联咪唑化合物，可以举出例如特公平 6-29285 号公报、美国专利第 3,479,185 号、美国专利第 4,311,783 号、美国专利第 4,622,286 号等的各说明书中记载的各种化合物，具体而言，可以举出 2,2'- 双 (邻 - 氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻 - 溴苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻, 对 - 二氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻 - 氯苯基)-4,4',5,5'- 四 (间 - 甲氧基苯基) 联咪唑、2,2'- 双 (邻, 邻' 二氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻 - 硝基苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻 - 甲基苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑、2,2'- 双 (邻 - 三氟苯基)-4,4',5,5'- 四苯基联咪唑等。

[0568] 作为有机硼酸盐化合物，可以举出例如特开昭 62-143044 号、特开昭 62-150242 号、特开平 9-188685 号、特开平 9-188686 号、特开平 9-188710 号、特开 2000-131837、特开 2002-107916、专利第 2764769 号、特愿 2000-310808 号等各公报以及 Kunz, Martin "Rad Tech' 98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 等中记载的有机硼酸盐；特开平 6-157623 号公报、特开平 6-175564 号公报、特开平 6-175561 号公报中记载的有机硼锍配位化合物或有机硼羧基锍 (oxo sulphonium) 配位化合物；特开平 6-175554 号公报、特开平 6-175553 号公报中记载的有机硼碘鎓配位化合物；特开平 9-188710 号公报中记载的有机硼𬭸配位化合物；特开平 6-348011 号公报、特开平 7-128785 号公报、特开平 7-140589 号公报、特开平 7-306527 号公报、特开平 7-292014 号公报等的有机硼过渡金属配位化合物等作为具体例。

[0569] 作为二砜化合物，可以举出特开昭 61-166544 号公报、特愿 2001-132318 号说明书等记载的化合物等。

[0570] 作为鎓盐化合物，可以举出例如 S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974) 、 T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 中记载的重氮鎓盐；美国专利第 4,069,055 号说明书、特开平 4-365049 号等中记载的铵盐；美国专利第 4,069,055 号、美国专利第 4,069,056 号的各说明书中记载的𬭸盐；欧洲专利第 104,143 号、美国专利第 339,049 号、美国专利第 410,201 号的各说明书、特开平 2-150848 号、特开平 2-296514 号的各公报中记载的碘鎓盐等。

[0571] 可适合本发明中使用的碘鎓盐，是二芳基碘鎓盐，从稳定性的观点出发，优选用烷基、烷氧基、芳氧基等给电子性基团取代 2 个以上。此外，作为其他优选的锍盐的形态，优选三芳基锍盐的 1 个取代基具有香豆素、蒽醌结构且在 300nm 以上具有吸收的碘鎓盐等。

[0572] 作为可适合本发明中使用的锍盐，可以举出欧洲专利第 370,693 号、欧洲专利第 390,214 号、欧洲专利第 233,567 号、欧洲专利第 297,443 号、欧洲专利第 297,442 号、美国

专利第 4,933,377 号、美国专利第 161,811 号、美国专利第 410,201 号、美国专利第 339,049 号、美国专利第 4,760,013 号、美国专利第 4,734,444 号、美国专利第 2,833,827 号、德国专利第 2,904,626 号、德国专利第 3,604,580 号、德国专利第 3,604,581 号的各说明书中记载的锍盐，从稳定性和感度方面出发，优先用吸电子性基团取代。作为吸电子性基团，优先哈曼特值大于 0。作为优选的吸电子性基团，可以举出卤素原子、羧酸等。

[0573] 此外，作为其他优选的锍盐，可以举出三芳基锍盐的 1 个取代基具有香豆素、蒽醌结构且在 300nm 以上具有吸收的锍盐。作为另外的优选锍盐，可以举出三芳基锍盐的取代基具有芳氧基、芳硫基的在 300nm 以上具有吸收的锍盐。

[0574] 此外，作为鎓盐化合物，可以举出 J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979) 中记载的硒鎓盐，C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 中记载的砷鎓盐等鎓盐等。

[0575] 作为酰基膦(氧化物)化合物，可以举出汽巴特殊化学品公司制的 Irgacure 819、Dilocure 4265、Dilocure TPO 等。

[0576] 作为本发明中使用的(B-2)其他光聚合引发剂，从本发明的着色固化性组合物的使用目的、与使用的(a-1)颜料、(C)聚合性化合物的关系出发，可以选择 1 种或 2 种以上适当的光聚合引发剂使用，从曝光感度的观点出发，优先从三卤代甲基三嗪系化合物、苯偶酰二甲基缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦系化合物、氧化膦系化合物、金属茂化合物、三烯丙基咪唑二聚体、鎓系化合物、苯并噻唑系化合物、二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物及其衍生物、环戊二烯-苯-铁配位化合物及其盐、卤代甲基𫫇二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物中选择的化合物。

[0577] 关于能够在本发明的着色固化性组合物中含有的(B-2)其他光聚合引发剂的含量，相对于固化性组合物的总固态成分，优先为 0~20 质量%，更优选为 0~15 质量%，进一步优选为 0~10 质量%。

[0578] <具有密合性基团的化合物>

[0579] 本发明的着色固化性组合物中，为了提高固化被膜与支承体、基板的密合性，可以使用具有密合性基团的化合物。特别是在将本发明的着色固化性组合物用于形成滤色器的着色区域时，从提高着色区域与基板的密合性的观点出发，优先使用这样的化合物。

[0580] 所谓这样的化合物具有的密合性基团，可以是与滤色器中使用的基板具有密合性的取代基，特别优先与玻璃基板或硅基板具有吸附性的化合物。

[0581] 优先的密合性基团，优先为从磺酸基、膦酸基、羧基等酸基；这些酸的酯基；这些酸的金属盐；这些金属的鎓盐；铵基、吡啶鎓基等鎓基；烷氧基甲硅烷基等通过水解生成硅烷醇基的取代基；酚性羟基、N-氧化物基等两性离子性基团；亚氨基二乙酸等螯合性基团中选择的基团。

[0582] 从密合性的观点出发，优先烷氧基甲硅烷基和 / 或其水解后的基团。

[0583] 此外，本发明中具有密合性基团的化合物，可以根据需要使用在分子内还具有提高显影性的基团、碳碳双键性基、环状烷氧基等提高感度的基团的化合物。

[0584] 作为提高显影性的基团，优先具有杂原子的官能团，可以举出烷氧基、烷氧羰基、羧基、羟基、氨基、氨基甲酸酯基、酰胺基、硫醇基、磺基、脲基等，优先将具有这样的官能团

的化合物并用。

[0585] 作为提高感度的基团,优选举出甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基醚基、烯丙基、环状烯基、呋喃基、氧杂环丁烷基、环氧基、四氢呋喃基,从感度的观点出发,优选将具有甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯乙烯基的化合物并用。

[0586] <增感剂>

[0587] 本发明的固化性组合物,为了提高自由基引发剂的自由基产生效率、感光波长的长波长化,可以含有增感剂。作为能够用于本发明的增感剂,优选对于上述的光聚合引发剂以电子迁移机理或能量迁移机理增感的增感剂。

[0588] 作为能够用于本发明的增感剂,可以举出属于以下列举的化合物类且在300nm~450nm的波长区域具有吸收波长的增感剂。

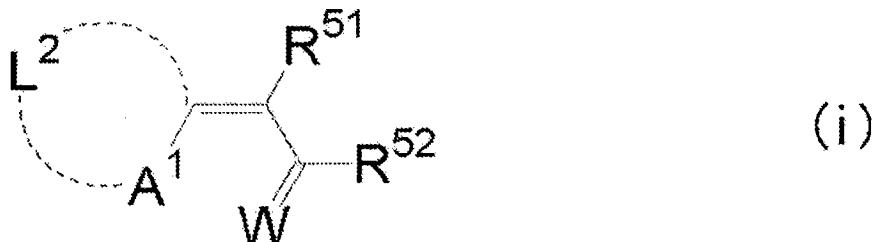
[0589] 作为优选的增感剂的实例,可以举出属于以下的化合物类且在330nm~450nm的区域具有吸收波长的增感剂。

[0590] 例如可以举出多核芳香族类(例如菲、蒽、芘、二萘嵌苯、苯并[9,10]菲、9,10-二烷氧基蒽)、呫吨类(例如荧光素、曙红、藻红、若丹明B、玫瑰红)、噻吨酮类(异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、氯噻吨酮)、菁类(例如硫杂羰花青、氧杂羰花青)、部花青类(例如部花青、羰部花青)、酞菁类、噻嗪类(例如硫堇、亚甲蓝、甲苯胺蓝)、吖啶类(例如吖啶橙、氯黄素、吖啶黄素)、蒽醌类(例如蒽醌)、方酸盐类(例如方酸盐)、吖啶橙、香豆素类(例如7-二乙基氨基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、吩噻嗪类、吩嗪类、苯乙烯基苯类、偶氮化合物、二苯基甲烷、三苯基甲烷、二苯乙烯基苯类、咔唑类、卟啉、螺环化合物、喹吖啶酮、靛、苯乙烯基化合物、吡喃鎓化合物、亚甲基吡咯化合物、吡唑并三唑化合物、苯并噻唑化合物、巴比妥酸衍生物、硫代巴比妥酸衍生物、苯乙酮、二苯甲酮、噻吨酮、米蚩酮等芳香族酮化合物、N-芳基噁唑烷酮等杂环化合物等。此外,还可以举出欧洲专利第568,993号说明书、美国专利第4,508,811号说明书、美国专利第5,227,227号说明书、特开2001-125255号公报、特开平11-271969号公报等中记载的化合物等。

[0591] 作为更优选的增感剂的实例,可以举出下述通式(i)~(v)所示的化合物。

[0592] [化99]

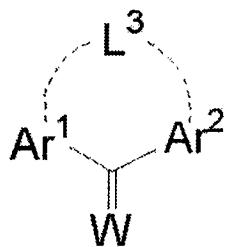
[0593]



[0594] (式(i)中,A¹表示硫原子或NR⁵⁰,R⁵⁰表示烷基或芳基,L²表示与邻接的A¹和邻接碳原子共同形成色素的碱性核的非金属原子团,R⁵¹、R⁵²各自独立地表示氢原子或一价的非金属原子团,R⁵¹、R⁵²可相互结合形成色素的酸性核。W表示氧原子或硫原子。)

[0595] [化100]

[0596]

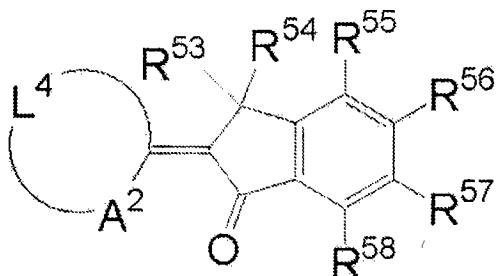


(ii)

[0597] (式 (ii) 中, Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示芳基, 通过 $-\text{L}^3-$ 形成的键来连结。其中, L^3 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 。此外, W 与通式 (i) 中所示的定义同义。)

[0598] [化 101]

[0599]

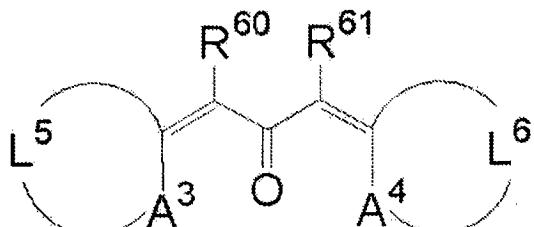


(iii)

[0600] (式 (iii) 中, A^2 表示硫原子或 NR^{59} , L^4 表示与邻接的 A^2 和碳原子共同形成色素的碱性核的非金属原子团, R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 各自独立地表示一价的非金属原子团的基团, R^{59} 表示烷基或芳基。)

[0601] [化 102]

[0602]

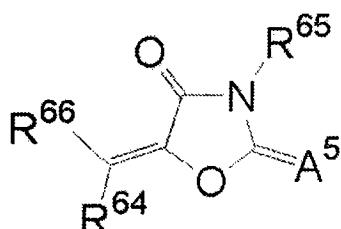


(iv)

[0603] (式 (iv) 中, A^3 、 A^4 各自独立地表示 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^{62}-$ 或 $-\text{NR}^{63}-$, R^{63} 、 R^{64} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基, L^5 、 L^6 各自独立地表示与邻接的 A^3 、 A^4 和邻接碳原子共同形成色素的碱性核的非金属原子团, R^{60} 、 R^{61} 各自独立地为一价的非金属原子团或者可相互结合形成脂肪族性或芳香族性的环。)

[0604] [化 103]

[0605]



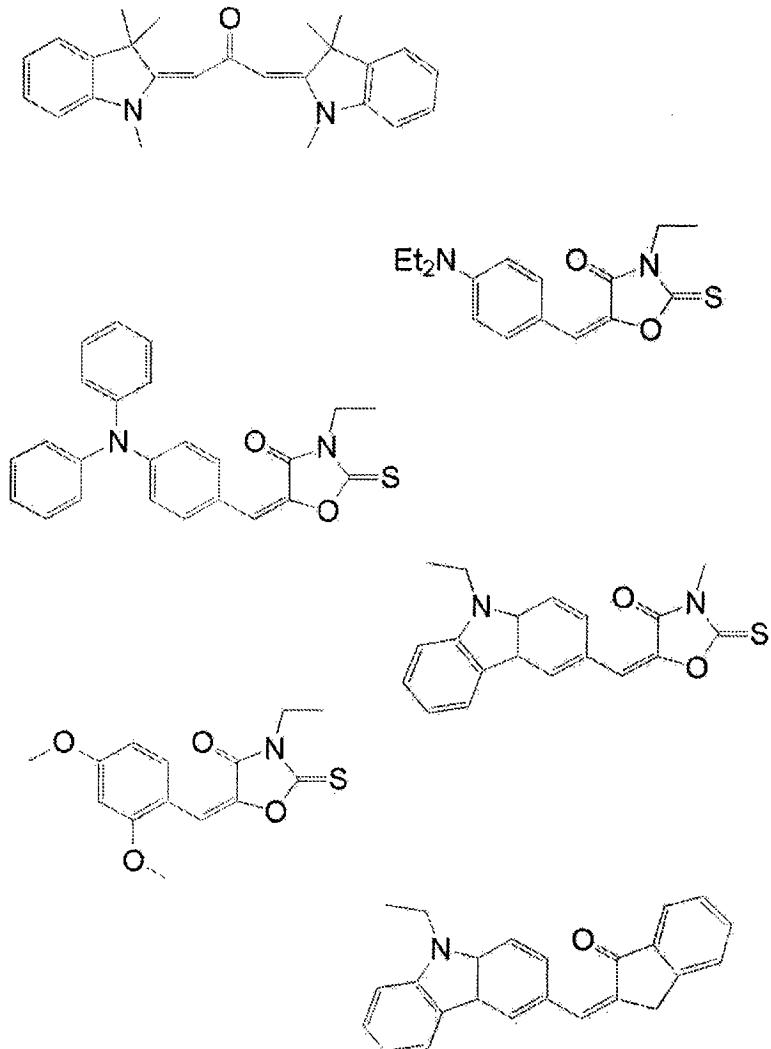
(v)

[0606] (式 (v) 中, R^{66} 表示可以具有取代基的芳香族环或杂环, A^5 表示氧原子、硫原子或 $-\text{NR}^{67}-$ 。 R^{64} 、 R^{65} 和 R^{67} 各自独立地表示氢原子或一价的非金属原子团, R^{67} 和 R^{64} 以及 R^{65} 和 R^{67} 可各自相互为了形成脂肪族性或芳香族性的环而结合。)

[0607] 作为通式 (i) ~ (v) 所示的化合物的优选的具体例, 可以举出以下所示的化合物。

[0608] [化 104]

[0609]



[0610] 增感剂可以 1 种单独使用, 也可以将 2 种以上并用。

[0611] 关于本发明的固化性组合物中增感剂的含量, 从在深部的光吸收效率和引发分解效率的观点出发, 以固态成分换算, 优选为 0.1 ~ 20 质量%, 更优选 0.5 ~ 15 质量%。

[0612] <共增感剂>

[0613] 本发明的固化性组合物也优选含有共增感剂。本发明中共增感剂具有使增感色素、引发剂对于活性放射线的感度进一步提高或者抑制氧引起的聚合性化合物的阻聚等作用。

[0614] 作为这样的共增感剂的实例, 可以举出胺类, 例如 M. R. Sander 等著“Journal of Polymer Society”第 10 卷 3173 页 (1972)、特公昭 44-20189 号公报、特开昭 51-82102 号公报、特开昭 52-134692 号公报、特开昭 59-138205 号公报、特开昭 60-84305 号公报、特开昭 62-18537 号公报、特开昭 64-33104 号公报、Research Disclosure 33825 号记载的化合物等, 具体可以举出三乙醇胺、对 - 二甲基氨基苯甲酸乙酯、对 - 甲酰基二甲基苯胺、对 - 甲硫基二甲基苯胺等。

[0615] 作为共增感剂的另外的实例, 可以举出硫醇和硫醚类, 例如特开昭 53-702 号公

报、特公昭 55-500806 号公报、特开平 5-142772 号公报记载的硫醇化合物、特开昭 56-75643 号公报的二硫化物化合物等，具体可以举出 2- 硫基苯并噻唑、2- 硫基苯并噁唑、2- 硫基苯并咪唑、2- 硫基 -4(3H)- 噻唑啉、β- 硫基萘等。

[0616] 此外，作为共增感剂的另外的实例，可以举出氨基酸化合物（例如 N- 苯基甘氨酸等）、特公昭 48-42965 号公报记载的有机金属化合物（例如乙酸三丁锡等）、特公昭 55-34414 号公报记载的供氢体、特开平 6-308727 号公报记载的硫化合物（例如三噻烷等）等。

[0617] 关于这些共增感剂的含量，从聚合生长速度和链转移的平衡产生的固化速度的提高的观点出发，相对于固化性组合物的总固态成分的质量，优选 0.1 ~ 30 质量% 的范围，更优选 1 ~ 25 质量% 的范围，进一步优选 0.5 ~ 20 质量% 的范围。

[0618] < 阻聚剂 >

[0619] 本发明中，在着色固化性组合物的制造中或保存中，为了阻止含有可聚合的烯键式不饱和双键的化合物的不必要的热聚合，优选添加少量的热聚合防止剂。

[0620] 作为本发明中能使用的热聚合防止剂，可以举出氢醌、对 - 甲氧基苯酚、二 - 叔丁基 - 对甲酚、连苯三酚、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4' - 硫代双 (3- 甲基 -6- 叔丁基苯酚) 、2,2' - 亚甲基双 (4- 甲基 -6- 叔丁基苯酚) 、N- 亚硝基苯基羟基胺亚铈盐等。

[0621] 关于热聚合防止剂的添加量，相对于全部组合物的质量，优选约 0.01 质量% ~ 约 5 质量%。此外，根据需要，为了防止氧引起的阻聚，可以添加二十二烷酸、二十二烷酸酰胺这样的高级脂肪酸衍生物等，在涂布后的干燥的过程中使其偏在于感光层的表面。关于高级脂肪酸衍生物的添加量，优选为全部组合物的约 0.5 质量% ~ 约 10 质量%。

[0622] < 热聚合成分 >

[0623] 本发明的着色固化性组合物中，含有热聚合成分也是有效的。根据需要，为了提高涂膜的强度，可以添加环氧化合物。作为环氧化合物，为双酚 A 型、甲酚酚醛清漆型、联苯型、脂环式环氧化合物等分子中具有 2 个以上环氧环的化合物。例如，作为双酚 A 型，可以举出 Epotohto YD-115、YD-118T、YD-127、YD-128、YD-134、YD-8125、YD-7011R、ZX-1059、YDF-8170、YDF-170 等（以上东都化成制）、DENACOL EX-1101、EX-1102、EX-1103 等（以上长濑化成制）、PLACCEL GL-61、GL-62、G101、G102（以上大赛璐（Daice1）化学制），此外还可以举出它们的类似的双酚 F 型、双酚 S 型。此外，也能够使用 Ebecryl 3700、3701、600（以上大赛璐 UCB 制）等环氧丙烯酸酯。作为甲酚酚醛清漆型，可以举出 Epotohto YDPN-638、YDPN-701、YDPN-702、YDPN-703、YDPN-704 等（以上东都化成制）、DENACOL EM-125 等（以上长濑化成制）；作为联苯型，可以举出 3,5,3',5' - 四甲基 -4,4' - 二缩水甘油基联苯等；作为脂环式环氧化合物，可以举出 Ceroxide 2021、2081、2083、2085、Epollead GT-301、GT-302、GT-401、GT-403、EHPE-3150（以上大赛璐化学制）、Suntohto ST-3000、ST-4000、ST-5080、ST-5100 等（以上东都化成制）等。此外，也能够使用 1,1,2,2- 四（对 - 缩水甘油基苯基）乙烷、三（对 - 缩水甘油基苯基）甲烷、三缩水甘油基三（羟基乙基）异氰脲酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯，此外还能够使用作为胺型环氧树脂的 Epotohto YH-434、YH-434L、在双酚 A 型环氧树脂的骨架中对二聚酸进行了改性的缩水甘油酯等。

[0624] < 表面活性剂 >

[0625] 本发明的着色固化性组合物,从改善涂布性的观点出发,优选使用各种表面活性剂而构成,可以使用氟系表面活性剂、非离子系、阳离子系、阴离子系的各种表面活性剂。其中,优选氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂。

[0626] 作为氟表面活性剂,可以适当使用在末端、主链和侧链的至少任一部位具有氟烷基或氟亚烷基的化合物。

[0627] 作为具体的市售品,可以举出例如MEGAFAC F142D、MEGAFAC F172、MEGAFAC F173、MEGAFAC F176、MEGAFAC F177、MEGAFAC F183、MEGAFAC 780、MEGAFAC 781、MEGAFAC R30、MEGAFAC R08、MEGAFAC F-472SF、MEGAFAC BL20、MEGAFAC R-61、MEGAFAC R-90(大日本油墨(株)制)、Florado FC-135、Florado FC-170C、Florado FC-430、Florado FC-431、Novec FC-4430(住友3M(株)制)、AashiGuard AG7105,7000,950,7600、Surflon S-112、Surflon S-113、Surflon S-131、Surflon S-141、Surflon S-145、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106(旭硝子(株)制)、F-Top EF351、F-Top 352、F-Top 801、F-Top 802(JEMCO(株)制)等。

[0628] 关于氟系表面活性剂,特别是在使用本发明的着色固化性组合物形成薄涂膜时,对于防止涂布不均、厚度不均有效。此外,在将本发明的着色固化性组合物用于容易产生轧液的狭缝涂布时也是有效的。

[0629] 作为非离子系表面活性剂的实例,特别优选例如聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、山梨糖醇酐烷基酯类、单酸甘油酯烷基酯类等非离子系表面活性剂。具体而言,有聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯聚苯乙烯化醚、聚氧乙烯三苄基苯基醚、聚氧乙烯-丙烯聚苯乙烯醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类、乙二胺聚氧乙烯-聚氧丙烯缩合物等非离子系表面活性剂,它们可以适当使用由花王(株)、日本油脂(株)、竹本油脂(株)、(株)ADEKA、三洋化成(株)等市售的产品。除了上述以外,也能够使用前述以外的分散剂。

[0630] <其他添加剂>

[0631] 除了上述以外,本发明的着色固化性组合物中可以使用各种添加剂。作为添加剂的具体例,有2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、烷氧基二苯甲酮等紫外线吸收剂、聚丙烯酸钠等防凝集剂、玻璃、氧化铝等填充剂;衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物、部分酯化马来酸共聚物、酸性纤维素衍生物、使酸酐与具有羟基的聚合物加成而成的产物、醇可溶性尼龙、由双酚A和表氯醇形成的苯氧基树脂等碱可溶树脂等。

[0632] 此外,为了促进未固化部的碱溶解性,实现着色固化性组合物的显影性的进一步提高,调制上述(A)颜料分散液时,可以进行有机羧酸,优选添加分子量1000以下的低分子量有机羧酸。具体而言,可以举出例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、新戊酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸、辛酸等脂肪族一元羧酸;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、巴西二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基琥珀酸、四甲基琥珀酸、柠檬酸等脂肪族二元羧酸;丙三甲酸、乌头酸、樟脑三酸等脂肪族三元羧酸;苯甲酸、甲基苯甲酸、枯茗酸、2,3-二甲基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸等芳香族一元羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、偏苯四甲酸、均苯四甲酸等芳香族多元

羧酸；苯基乙酸、氢化阿托酸、氢化肉桂酸、扁桃酸、苯基琥珀酸、阿托酸、肉桂酸、肉桂酸甲酯、肉桂酸苄酯、肉桂叉乙酸、香豆酸、伞形酸等其他羧酸。

[0633] 此外，本发明中，为了改进固化被膜的物性，可以添加无机充填剂、增塑剂、能够提高感光层表面的油墨着附性的感脂化剂等公知的添加剂。

[0634] 作为增塑剂，有例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二（十二烷基）酯、三甘醇二辛酯、二甲基乙二醇邻苯二甲酸酯、磷酸三（甲苯）酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、三乙酰甘油等，在使用了结合剂时，相对于具有烯键式不饱和双键的化合物与结合剂的合计质量，可以添加 10 质量%以下。

[0635] 上述本发明的着色固化性组合物以高感度固化，并且保存稳定性也良好。此外，对于应用固化性组合物的基板等硬质材料表面显示高密合性。因此，本发明的固化性组合物在三维激光束测试法、全息照相、滤色器这样的图像形成材料、油墨、涂料、粘合剂、涂布剂等领域中可优选使用。

[0636] < 使用了着色固化性组合物的滤色器的制造方法 >

[0637] 本发明的着色固化性组合物可以通过使已述的（A）颜料分散液（优选与溶剂一起）含有（B）肟酯系引发剂、（C）聚合性化合物和根据希望并用的碱可溶性树脂，根据需要向其混合表面活性剂等添加剂，经过使用各种混合机、分散机进行混合分散的混合分散工序而调制。

[0638] 再有，混合分散工序优选由混炼分散和随其后进行的微分散处理组成，但也可以省略混炼分散。

[0639] 以下示出本发明的着色固化性组合物的制造方法的一例。

[0640] (1. 微细化颜料的调制)

[0641] 对于颜料和水溶性有机溶剂和水溶性无机盐类的混合物，使用双辊、三辊、球磨机、Tronmill、分散机、捏合机、共捏合机、均化器、掺混机、单轴或双轴的挤出机等混炼机，边施加强剪切力边将颜料磨碎后，将该混合物投入水中，用搅拌机等制成浆料状。其次，将该浆料过滤、水洗，将水溶性有机溶剂和水溶性无机盐除去后，进行干燥，得到了微细化的颜料。

[0642] (2. (A) 颜料分散液的调制)

[0643] 配合（a-1）颜料、（a-3）特定分散树脂、（a-2）特定颜料衍生物和溶剂，进行珠粒分散。主要使用纵型或横型的砂磨机、针磨机、狭缝磨机、超声波分散机等，用 0.01 ~ 1mm 的粒径的玻璃、氧化锆等形成的珠粒进行微分散处理，得到（A）颜料分散液。此外，也可以省略将颜料微细化的处理。

[0644] 再有，对于混炼、分散的详细情况记载于 T. C. Patton 著“Paint Flow and Pigment Dispersion”（1964 年 John Wiley and Sons 社刊）等中。

[0645] 此外，在如上所述得到的（A）颜料分散液中添加（C）聚合性化合物、（B）肟酯系引发剂和根据需要并用的（B-2）其他聚合引发剂、碱可溶性树脂等，得到本发明的着色固化性组合物。

[0646] 以下，对于本发明的滤色器，通过其制造方法（本发明的滤色器的制造方法）进行详述。

[0647] 其特征在于，包括：在支承体上涂布如上所述得到的本发明的着色固化性组合物，

形成固化性组合物层的工序（以下适当简称为“固化性组合物层形成工序”）；通过掩模对上述固化性组合物层进行曝光的工序（以下适当简称为“曝光工序”）；和对曝光后的上述固化性组合物层进行显影而形成着色区域的工序（以下适当称为“显影工序”）。

[0648] 以下对本发明的制造方法中的各工序进行说明。

[0649] < 固化性组合物层形成工序 >

[0650] 本发明的滤色器，使用已述的本发明的着色固化性组合物，在玻璃等基板上形成，可通过依次进行如下步骤而适当地制作：将本发明的着色固化性组合物直接或介由其他层通过例如狭缝涂布在基板上形成涂膜后，使该涂膜干燥，进行图形曝光，进行使用了显影液的显影处理。由此，能够以工艺上的困难性少、高品质且低成本地制作用于液晶显示元件、固体摄像元件的滤色器。

[0651] 本发明的着色固化性组合物，可直接或介由其他层在基板上通过旋转涂布、狭缝涂布、流延涂布、辊式涂布、棒涂等涂布方法来涂布。

[0652] 作为上述基板，可以举出例如在液晶显示元件等中使用的无碱玻璃、钠玻璃、派拉克斯（注册商标）玻璃、石英玻璃和使透明导电膜附着于它们而成的产物、用于固体摄像元件等的光电转换元件基板，例如硅基板等以及塑料基板。在这些基板上，通常形成有隔离各像素的黑矩阵，或者为了促进密合等而设置有透明树脂层。

[0653] 对于塑料基板，优选在其表面具有气体阻隔层和 / 或耐溶剂性层。此外，可以在薄膜晶体管（TFT）方式彩色液晶显示装置的配置了薄膜晶体管（TFT）的驱动用基板（以下称为“TFT 方式液晶驱动用基板”。）上也形成由本发明的着色固化性组合物形成的图形被膜，作成滤色器。在此时使用的光掩模，除了用于形成像素的图形以外，还设置有用于形成通孔或 \square 字型的凹陷的图形。作为 TFT 方式液晶驱动用基板中的基板，可以举出例如玻璃、硅、聚碳酸酯、聚酯、芳香族聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等。对于这些基板，也可根据需要预先实施采用硅烷偶联剂等的药品处理、等离子体处理、离子镀、溅射、气相反应法、真空蒸镀等适当的前处理。例如，可以举出 TFT 方式液晶驱动用基板的表面上或该驱动基板的表面上形成了氮化硅膜等钝化膜的基板等。

[0654] 作为将本发明的着色固化性组合物涂布于基板的方法，并无特别限定，优选狭缝旋转法、无旋转涂布法等使用狭缝喷嘴的方法（以下称为狭缝喷嘴涂布法）。在狭缝喷嘴涂布法中，狭缝旋转涂布法与无旋转涂布法因涂布基板的大小而条件不同，例如在通过无旋转涂布法涂布第五代玻璃基板（ $1100\text{mm} \times 1250\text{mm}$ ）时，从狭缝喷嘴的光固化性组合物的喷出量通常为 $500 \sim 2000$ 微升 / 秒，优选为 $800 \sim 1500$ 微升 / 秒，此外，涂布速度通常为 $50 \sim 300\text{mm}/\text{秒}$ ，优选为 $100 \sim 200\text{mm}/\text{秒}$ 。作为光固化性组合物的固态成分，通常为 $10 \sim 20\%$ ，优选为 $13 \sim 18\%$ 。在基板上形成由本发明的着色固化性组合物形成的涂膜时，作为该涂膜的厚度（预烘烤处理后），一般为 $0.3 \sim 5.0\ \mu\text{m}$ ，优选为 $0.5 \sim 4.0\ \mu\text{m}$ ，最优选为 $0.8 \sim 3.0\ \mu\text{m}$ 。

[0655] 再有，将本发明的着色固化性组合物用于形成高分辨率的固体摄像元件用滤色器时，膜厚最优选为 $0.4\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ 的范围。

[0656] 本发明中，对于形成特别是膜厚为 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、进而 $0.45\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 的着色区域特别有效。

[0657] 通常在涂布后实施预烘烤处理。根据需要可在预烘烤前实施真空处理。对于真空

干燥的条件,真空度通常为 0.1 ~ 1.0 torr,优选为 0.2 ~ 0.5 torr 左右。

[0658] 预烘烤处理可以使用热板、烘箱等在 50 ~ 140℃的温度范围、优选 70 ~ 110℃左右,在 10 ~ 300 秒的条件下进行。也可以并用高频处理等。高频处理可以单独使用。

[0659] <曝光工序>

[0660] 曝光工序中,将上述固化性组合物层形成工序中形成的固化性组合物层通过具有规定的掩模图形的掩模进行曝光。

[0661] 本工序中的涂布膜的图形曝光,可以隔着规定的掩模图形进行曝光,只使光照射的涂布膜部分固化,用显影液显影,形成由各色(3 色或 4 色)的像素组成的图形状被膜而进行。作为曝光时能够使用的放射线,特别优选使用 g 线、i 线等紫外线。照射量优选 5 ~ 1500mJ/cm²,更优选 10 ~ 1000mJ/cm²,最优选 10 ~ 500mJ/cm²。

[0662] 将本发明的滤色器用于液晶显示元件时,在上述范围内优选 5 ~ 200mJ/cm²,更优选 10 ~ 150mJ/cm²,最优选 10 ~ 100mJ/cm²。此外,将本发明的滤色器用于固体摄像元件时,在上述范围内优选 30 ~ 1500mJ/cm²,更优选 50 ~ 1000mJ/cm²,最优选 80 ~ 500mJ/cm²。制作固体摄像元件用滤色器时,由于必须形成高清晰的图形,因此优选采用步进式曝光机主要使用 i 线。

[0663] <显影工序>

[0664] 在显影处理中,使曝光后的未固化部在显影液中洗脱,只使固化部残存。作为显影温度,通常为 20 ~ 30℃,作为显影时间,为 20 ~ 90 秒。

[0665] 作为显影液,只要是溶解未固化部分中光固化的光固化性组合物的涂膜而不溶解固化部的显影液,可以使用任何显影液。具体而言,可以使用各种有机溶剂的组合、碱性的水溶液。

[0666] 作为上述有机溶剂,可以举出调制本发明的颜料分散组合物或光固化性组合物时能够使用的已述的溶剂。

[0667] 作为上述碱性的水溶液,可以举出例如将氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一碳烯等碱性化合物溶解以使浓度为 0.001 ~ 10 质量%、优选 0.01 ~ 1 质量%而得到的碱性水溶液。碱性水溶液中,也可适量添加例如甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、表面活性剂等。

[0668] 显影方式可以是浸渍方式、喷淋方式、喷射方式等任何一种,也可以将摇摆(スウイング)方式、旋转方式、超声波方式等与其组合。与显影液接触前,也可预先用水等将被显影面湿润,防止显影不均。此外,也可以使基板倾斜而显影。

[0669] 制作固体摄像元件用滤色器时,可以使用桨式显影。

[0670] 显影处理后,经过将剩余的显影液洗净除去的淋洗工序,实施干燥后,为了使固化完全,所以实施加热处理(后烘烤)。

[0671] 淋洗工序通常用纯水进行,但为了省液,最终洗净使用纯水,开始洗净可以使用用过的纯水,或者使基板倾斜来洗净,或者并用超声波照射。

[0672] 淋洗后将水去除、进行干燥后,通常进行约 200℃ ~ 250℃的加热处理。该加热处理(后烘烤)可使用热板、对流烘箱(热风循环式干燥器)、高频加热器等加热手段以达到上述条件,采用连续式或间歇式对显影后的涂布膜进行。

[0673] 通过按照所需的色相数对各色依次重复进行以上的操作,能够制作形成了着色有多种颜色的固化膜的滤色器。

[0674] 作为包含上述(A) 颜料分散液的本发明的着色固化性组合物的用途,主要以在滤色器中的用途为中心进行了说明,但也可以用于形成对构成滤色器的各着色像素进行隔离的黑矩阵。

[0675] 上述黑矩阵通过对使用了炭黑、钛黑等黑色颜料作为颜料的本发明的着色固化性组合物进行曝光、显影,然后根据需要进行后烘烤以促进膜的固化而形成。

[0676] 本发明的着色固化性组合物,颜料的分散稳定性优异,并且以高感度固化,显影性也优异,因此即使以高浓度含有颜料时,能够以高分辨率形成薄层且颜色特性优异的着色区域,对于滤色器的着色区域的形成特别有用,其应用范围宽。

[0677] 实施例

[0678] 以下,通过实施例对本发明更具体地说明,但本发明只要不超越其主旨,并不受以下实施例的限定。

[0679] 再有,如无特别说明,“%”和“份”为质量基准。

[0680] (合成例 1:特定分散树脂溶液 1 的调制)

[0681] 在反应容器中装入环己酮 800 份,边向容器注入氮气边加热到 100℃,在该温度下用 1 小时滴加苯乙烯 60.0 份、甲基丙烯酸 80.0 份、甲基丙烯酸甲酯 68.0 份、甲基丙烯酸丁酯 62.0 份、偶氮二异丁腈 9.0 份的混合物,进行聚合反应。滴加后再在 100℃下反应 3 小时后,添加用环己酮 50 份溶解偶氮二异丁腈 2.0 份的溶液,再在 100℃下继续反应 1 小时,得到了重均分子量约 30,000、酸值 3.44mmol/g 的特定分散树脂 1 的溶液。重均分子量采用以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定。酸值采用滴定求出。

[0682] 冷却到室温后,取树脂溶液约 2g 作为试样,在 180℃下加热干燥 20 分钟,测定不挥发成分,在先前合成的树脂溶液中添加环己酮以使不挥发成分达到 20 质量%,调制特定分散树脂溶液 1。

[0683] (合成例 2:特定分散树脂溶液 2 的调制)

[0684] 在上述合成例 1 中得到的特定分散树脂溶液 1 中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 10 质量份、四乙基溴化铵 1 质量份,在 90℃下搅拌 2 小时,得到了在侧链导入了双键性基团的重均分子量约 32,000、酸值 3.1mmol/g 的特定分散树脂 2 的溶液。

[0685] 向特定分散树脂 2 的溶液添加环己酮(溶剂),制备不挥发成为 20 质量% 的特定分散树脂溶液 2。

[0686] (合成例 3:特定分散树脂溶液 3 的调制)

[0687] 在含有重均分子量 10,000、酸值 6.9mmol/g 的聚丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯(重量比 50/50) 100 质量份的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液 333 质量份中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 50 质量份、四乙基溴化铵 1 质量份,在 90℃下搅拌 3 小时,得到了在侧链导入了双键性基团的重均分子量 12,000、酸值 1.95mmol/g 的特定分散树脂 3 的溶液。

[0688] 向特定分散树脂 3 的溶液中添加丙二醇单甲醚乙酸酯(溶剂),制备不挥发成为 20 质量% 的特定分散树脂溶液 3。

[0689] (合成例 4:特定分散树脂溶液 4 的制备)

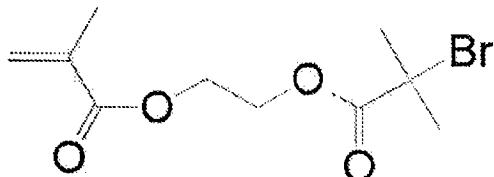
[0690] 在 1000ml 三口烧瓶中装入 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮 100g,在氮气流下加热到 90℃。

用 2 小时向其滴加将下述化合物 (i-1) 84g、甲基丙烯酸苄酯 33g、甲基丙烯酸 14g 和含有 V-601 (和光纯药制) 5.2g 的 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液 100g 混合得到的溶液。滴加结束后，再搅拌 2 小时。然后，将反应溶液冷却到室温后，投入水 7L 中，使高分子化合物析出。滤取已析出的高分子化合物，用水洗净，进行干燥，得到了高分子化合物 131g。

[0691] 对于得到的高分子化合物，采用以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定重均分子量，结果为 11,800。此外，通过滴定求出该高分子化合物的酸值，结果为 69.6mgKOH/g (计算值 69.7mgKOH/g)。

[0692] [化 105]

[0693]



化合物(i-1)

[0694] 在如上所述得到的高分子化合物 131g 中，添加对 - 甲氧基苯酚 1.0g，再加入 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮 580g 进行溶解，用装有冰水的冰浴进行冷却。该混合液的温度达到 5℃ 以下后，再使用滴液漏斗用 1 小时滴加 1,8- 二氮杂双环 [5.4.0]-7- 十一碳烯 (DBU) 150g。滴加结束后，拆除冰浴，再搅拌 8 小时。在得到的反应液加入浓盐酸调节为 pH7 后，投入水 7L 中，使特定分散树脂 4 析出。滤取已析出的特定分散树脂 4，用水洗净，进行干燥，得到 105g 的目标特定分散树脂 4。使特定分散树脂 4 溶解于丙二醇单甲醚，成为特定分散树脂溶液 4 (固态成分 20% 溶液)。

[0695] (合成例 5 : 特定分散树脂 5 的制备)

[0696] 在 1000ml 三口烧瓶中装入丙二醇单甲醚 120g，在氮气流下加热到 90℃。用 2 小时向其滴加将甲基丙烯酸苄酯 75g、甲基丙烯酸 40g 和含有 V-601 (和光纯药公司制) 7.0g 的 N- 甲基吡咯烷酮溶液 120g 混合得到的溶液。滴加结束后，再搅拌 2 小时。然后，将反应溶液冷却到室温后，投入水 8L (升；下同) 中，使高分子化合物析出。滤取已析出的高分子化合物，用水洗净，进行干燥，得到了高分子化合物 (ii-1) 114g。

[0697] 对得到的高分子化合物 (ii-1)，采用以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定重均分子量，结果为 12,000。此外，通过滴定求出该高分子化合物 (ii-1) 的酸值，结果为 258mgKOH/g (计算值 260mgKOH/g)，确认正常地进行了聚合。

[0698] 然后，在 300ml 三口烧瓶中加入已得到的高分子化合物 (ii-1) 40g，向其加入对 - 甲氧基苯酚 110mg，再加入 N- 甲基吡咯烷酮 60g 使其溶解。再向其加入四丁基溴化铵 820mg，加热到 80℃ 后，添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 10g，搅拌 6 小时。然后，通过气相色谱法，确认了来自甲基丙烯酸缩水甘油酯的峰已消失。将该反应液投入水 7L 中，使高分子化合物析出。滤取已析出的高分子化合物，用水洗净，进行干燥，得到了 54g 的高分子化合物 (ii-2)。

[0699] 对于得到的高分子化合物 (ii-2)，采用以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定重均分子量，结果为 17,800。此外，通过滴定求出该高分子化合物 (ii-2) 的酸值，结果为 128mgKOH/g (计算值 129mgKOH/g)。

[0700] 在 300ml 三口烧瓶中加入已得到的高分子化合物 (ii-2) 54g，向其加入对 - 甲氧基

苯酚 110mg,再加入 N- 甲基吡咯烷酮 70g 使其溶解。向其再加入三乙胺 5. 1g, 加热到 50℃ 后, 添加琥珀酸酐 5g, 搅拌 5 小时。通过 NMR 确认未反应的琥珀酸酐已消失。将该反应液投入水 7L 中, 使特定分散树脂 5 析出。滤取已析出的特定分散树脂 5, 用水洗净, 进行干燥, 得到了 54g 的目标特定分散树脂 5。

[0701] 对于特定分散树脂 5, 通过以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定重均分子量, 结果为 20, 100。此外, 通过滴定求出该高分子化合物的酸值, 结果为 115mgKOH/g (计算值 117mgKOH/g)。使特定分散树脂 5 溶解于丙二醇单甲醚, 成为特定分散树脂溶液 5 (固态成分 20% 溶液)。

[0702] (合成例 6: 特定分散树脂 6 的制备)

[0703] 在具有冷凝器、搅拌器的 500ml 的 3 口圆底烧瓶中, 使 2,2- 双 (羟基甲基) 丁酸 8.2g(0.05 摩尔)、下述二醇化合物 (1) 13.0g(0.05 摩尔) 溶解于 N,N- 二甲基乙酰胺 100ml。向其添加 4,4- 二苯基甲烷二异氰酸酯 25.5g(0.102 摩尔)、二月桂酸二丁锡 0.1g, 在 100℃ 下加热搅拌 8 小时。然后, 用 N,N- 二甲基甲酰胺 100ml 和甲醇 200ml 进行稀释, 搅拌 30 分钟。边搅拌边将反应溶液投入到水 3 升中, 使白色的特定分散树脂 6 析出。过滤分离该特定分散树脂 6, 用水洗净后, 在真空下使其干燥, 从而得到了 37g 的特定分散树脂 6。

[0704] 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定分子量, 结果重均分子量 (聚苯乙烯标准) 为 95,000, 酸值为 1.06mmol/g。

[0705] (合成例 7: 特定分散树脂 7 的制备)

[0706] 在具有冷凝器、搅拌器的 500ml 的 3 口圆底烧瓶中, 使 2,2- 双 (羟基甲基) 丁酸 5.9g(0.04 摩尔)、下述二醇化合物 (2) 15.9g(0.06 摩尔) 溶解于 N,N- 二甲基乙酰胺 100ml。向其添加 4,4- 二苯基甲烷二异氰酸酯 20.4g(0.082 摩尔)、1,6- 亚己基二异氰酸酯 3.4g(0.02 摩尔)、二月桂酸二丁锡 0.3g, 在 100℃ 下加热搅拌 8 小时。然后, 用 N,N- 二甲基甲酰胺 100ml 和甲醇 200ml 进行稀释, 搅拌 30 分钟。边搅拌边将反应溶液投入到水 3 升中, 使白色的特定分散树脂 7 析出。过滤分离该特定分散树脂 7, 用水洗净后, 在真空下使其干燥, 从而得到了 34g 的特定分散树脂 7。

[0707] 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定分子量, 结果重均分子量 (聚苯乙烯标准) 为 50,000, 酸值为 0.88mmol/g。

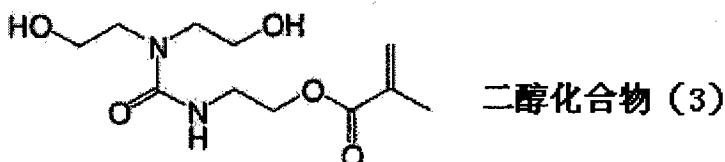
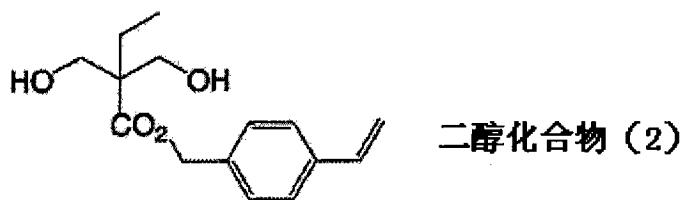
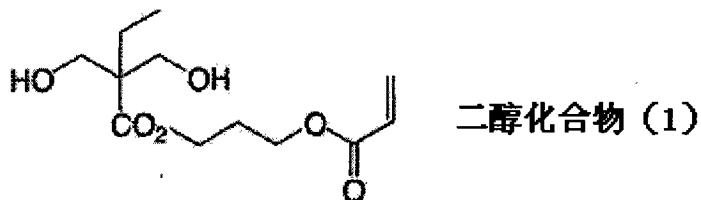
[0708] (合成例 8: 特定分散树脂 8 的制备)

[0709] 在具有冷凝器、搅拌器的 500ml 的 3 口圆底烧瓶中, 使 2,2- 双 (羟基甲基) 丙酸 5.4g(0.04 摩尔)、下述二醇化合物 (3) 15.6g(0.06 摩尔) 溶解于 N,N- 二甲基乙酰胺 100ml。向其添加蔡二异氰酸酯 21.4g(0.102 摩尔)、二月桂酸二丁锡 0.1g, 在 100℃ 下加热搅拌 4 小时。然后, 用 N,N- 二甲基甲酰胺 100ml 和甲醇 200ml 进行稀释, 搅拌 30 分钟。边搅拌边将反应溶液投入到水 3 升中, 使白色的特定分散树脂 8 析出。过滤分离该特定分散树脂 8, 用水洗净后, 在真空下使其干燥, 从而得到了 34g 的特定分散树脂 8。

[0710] 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定分子量, 结果重均分子量 (聚苯乙烯标准) 为 28,000, 酸值为 0.93mmol/g。

[0711] [化 106]

[0712]



[0713] (比较用树脂 1)

[0714] 将以 80/20 的摩尔比率采用公知的方法将甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸自由基聚合而得到的重均分子量 12,000、酸值 2.06mmol/g 的树脂作为比较用树脂 1。

[0715] (比较用树脂 2)

[0716] 将以 60/40 的摩尔比率采用公知的方法将甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸自由基聚合而得到的重均分子量 30,000、酸值 2.85mmol/g 的树脂作为比较用树脂 2。

[0717] (实施例 1～5 和比较例 1、2)

[0718] <颜料分散液的调制 1>

[0719] 将下述组成 (1) 的成分混合, 使用均化器以转速 3,000r. p. m. 搅拌 3 小时进行混合, 调制含有颜料的混合溶液 (A～D、H-1～H-2)。

[0720] [组成 (1)]

- | | |
|------------------------------------|-------|
| [0721] • C. I. 颜料红 254 | 80 份 |
| [0722] • C. I. 颜料黄 139 | 20 份 |
| [0723] • 特定分散树脂或比较用树脂 (下述表 1 中所示) | 275 份 |
| [0724] • 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯 | 630 份 |
| [0725] • 特定颜料衍生物或比较化合物 (下述表 1 中所示) | 8 份 |

[0726] 接着, 将由上述得到的混合溶液 (A～D、H-1～H-2), 进一步采用使用了 0.3mmφ 氧化锆珠粒的珠粒分散机 Dispermat (GETZMANN 公司制) 进行 6 小时分散处理, 然后再使用带有减压机构的高压分散机 NANO-3000-10 (日本 BEE (株) 制), 在 2000kg/cm³ 的压力下以流量 500g/min 进行分散处理。将该分散处理反复 10 次, 得到了红色的颜料分散液 (A～D、H-1～H-2)。

[0727] [表 1]

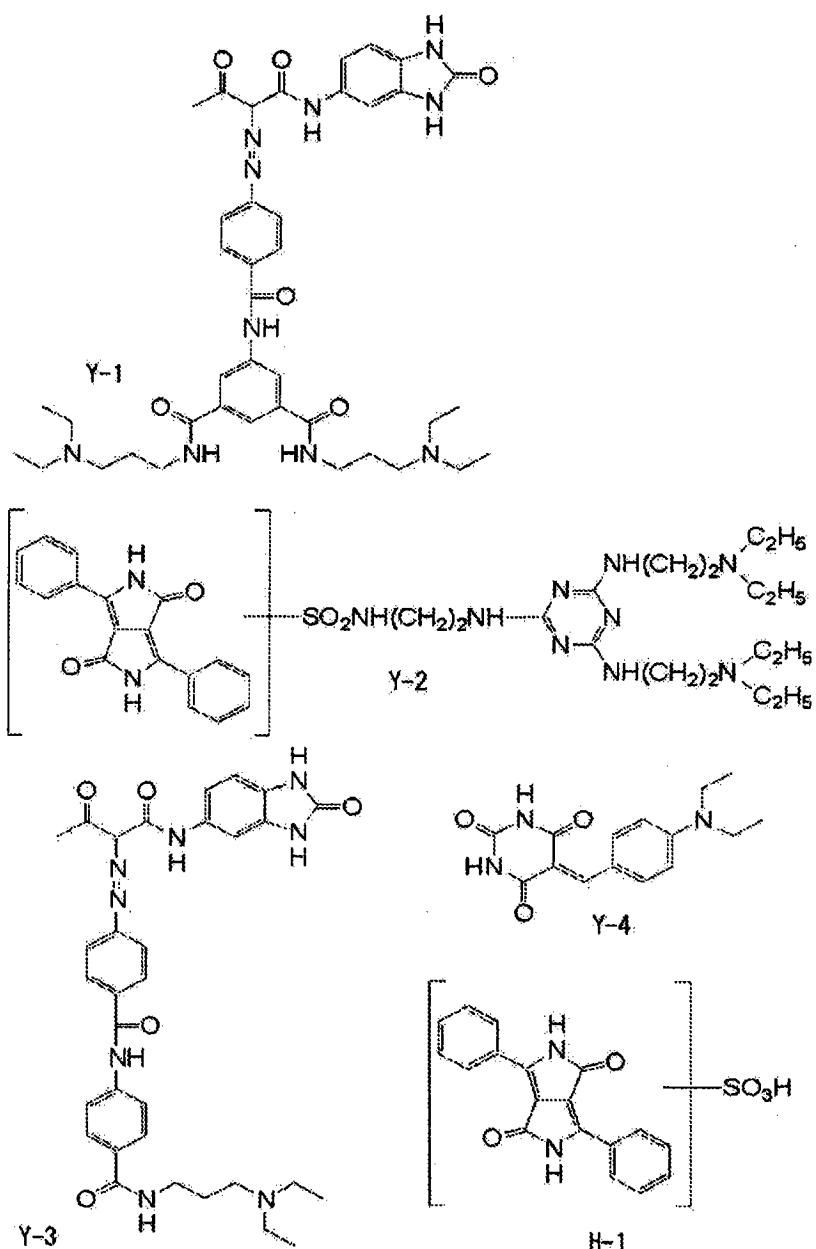
[0728]

	(a-2) 特定颜料 衍生物或比较化合物	(a-3) 特定分 散树脂或比较树脂	粘度变化 (mPa·s)
颜料分散液 A	Y-1	2	2
颜料分散液 B	Y-2	2	2
颜料分散液 C	Y-3	3	3
颜料分散液 D	Y-4	4	3
颜料分散液 H-1	H-1	2	100以上
颜料分散液 H-2	Y-1	比较用树脂 2	3

[0729] 以下示出上述表 1 中记载的本发明涉及的 (a-2) 特定颜料衍生物 (Y-1) ~ (Y-4) 和比较化合物 (H-1) 的结构。

[0730] [化 107]

[0731]



[0732] < 颜料分散液的评价 >

[0733] 对于得到的本发明涉及的颜料分散液 (A ~ D) 和比较颜料分散液 (H-1 ~ H-2), 进行下述的评价。

[0734] (1) 粘度的测定、评价

[0735] 对于得到的颜料分散组合物, 使用 E 型粘度计测定刚刚分散后的颜料分散液的粘度 η^1 和分散后 (在室温 25°C ~ 28°C 下) 经过 1 周后的颜料分散液的粘度 η^2 , 算出差来评价增粘的程度。如果 1 周后的粘度 η^2 与分散后的粘度 η^1 之差为 5 (mPa · s) 以下, 表示分散稳定性良好。将结果汇总于上述表 1。

[0736] 由表 1 可知, 含有 (a-2) 特定颜料衍生物和 (a-3) 特定分散树脂而调制的颜料分散液 A ~ D, 分散稳定性均优异。

[0737] 另一方面, 可知只使用了酸型的衍生物和特定树脂的颜料分散液 H-1 的粘度变化大, 稳定性低。

[0738] 以下举出制备含有着色剂的着色固化性组合物作为固体摄像元件用途的滤色器

形成用的实例进行说明。

[0739] [带有底涂层的硅基板的制作]

[0740] 将下述组成(2)的成分混合溶解,调制底涂层用的抗蚀剂液。

[0741] <组成(2)>

[0742] • 丙二醇单甲醚乙酸酯 19.20 份

[0743] (PGMEA :溶剂)

[0744] • 乳酸乙酯 36.67 份

[0745] • 粘结剂聚合物 30.51 份

[0746] [甲基丙烯酸苯酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸 -2- 羟基乙酯共聚物 (摩尔比 = 60/22/18) 的 40% PGMEA 溶液]

[0747] • 二季戊四醇六丙烯酸酯 12.20 份

[0748] (光聚合性化合物)

[0749] • 阻聚剂 (对 - 甲氧基苯酚) 0.0061 份

[0750] • 氟系表面活性剂 0.83 份

[0751] (F-475、大日本油墨化学工业(株)制)

[0752] • 光聚合引发剂 0.586 份

[0753] (TAZ-107 :三卤代甲基三嗪系的光聚合引发剂、绿化学公司制)

[0754] 在烘箱中,在 200°C 的温度下将 6 英寸硅晶片加热处理 30 分钟。其次,在该硅晶片上涂布上述抗蚀剂液以使干燥膜厚为 2 μm,再在 220°C 的烘箱中加热干燥 1 小时,形成底涂层,得到带有底涂层的硅晶片基板。

[0755] 1-1. 着色固化性组合物(涂布液)的调制

[0756] 在上述分散处理得到的颜料分散液中再添加下述成分,进行搅拌混合,调制固化性组合物溶液。

[0757] • 颜料分散液 [表 2 中记载的分散液] 100 质量份

[0758] • DPHA (日本化药公司制) 3.5 质量份

[0759] • 聚合引发剂 [表 2 中记载的肟酯系引发剂或比较引发剂] 0.6 质量份

[0760] • 甲基丙烯酸烯丙酯 / 甲基丙烯酸 [摩尔比、73/27、重均分子量 57,000]

[0761] 1.0 质量份

[0762] • 表面活性剂 (商品名 :特太来尼克 (Tetranic) 150R1、BASF 公司)

[0763] 0.2 质量份

[0764] • 溶剂 :PGMEA 100 质量份

[0765] [表 2]

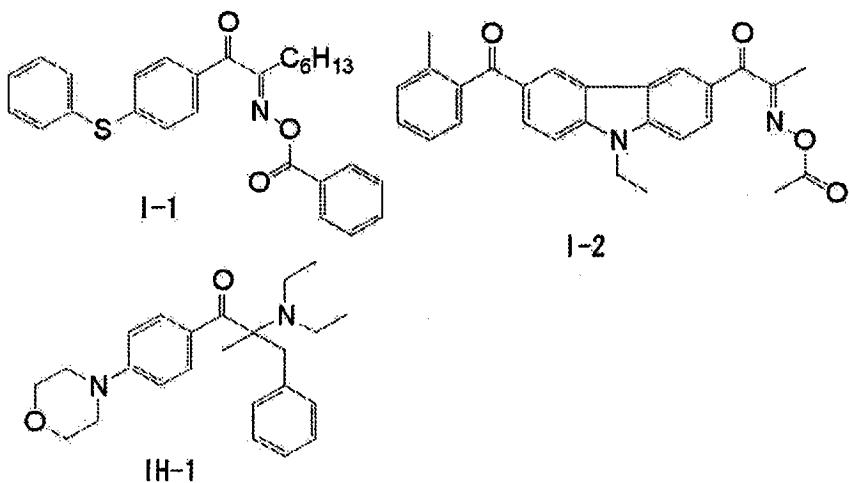
[0766]

	颜料分散液	聚合引发剂	感度 (mJ/cm ²)	显影性
实施例 1	A	I-1	85	没有残渣
实施例 2	A	I-2	75	没有残渣
实施例 3	B	I-1	80	没有残渣
实施例 4	C	I-1	85	没有残渣
实施例 5	D	I-2	75	没有残渣
比较例 1	H-2	I-1	120	没有残渣
比较例 2	A	IH-1	140	没有残渣

[0767] 以下示出上述表 2 中记载的 (B) 胍型引发剂 (I-1)、(I-2)、比较聚合引发剂 (IH-1) 的结构。

[0768] [化 108]

[0769]



[0770] 1-2. 采用着色固化性组合物的滤色器的制作和评价

[0771] - 图形的形成和感度的评价 -

[0772] 将如上所述调制的实施例 1～5 和比较例 1～2 的含有着色剂的固化性组合物，涂布到上述带有底涂层的硅基板上，形成了固化性组合物层（涂布膜）。然后，为了使该涂布膜的干燥膜厚为 0.9 μm，使用 100℃ 的热板进行了 120 秒加热处理（预烘烤）。

[0773] 其次，使用 i 线步进式曝光装置 FPA-3000i5+ (Canon (株) 制)，在 365nm 的波长下，通过隔着图形为 1.4 μm 四方的 Island 图形掩模的曝光，以 50～1600mJ/cm² 的各种曝光量进行曝光，以便得到与掩模图形相同尺寸的 1.4 μm 四方的 Island 图形。其中，利用光照度系统测定 50mJ/cm² 曝光量，以该曝光量为基准，改变照射时间求出累积曝光量 (mJ/cm²) 作为感度。该数值越小，则能够以低曝光量形成高分辨率的微细图形，表示为高感度。将结果一并记于上述表 2。

[0774] 然后，将形成了经照射的涂布膜的硅晶片基板载置于 Spin・Shower 显影机 (DW-30 型、(株) Chemitronics 制) 的水平旋转台上，使用 CD-2000 (富士胶片电子材料 (株) 制)

在 23℃下进行 60 秒桨式显影，在硅晶片基板形成了着色图形。

[0775] 以真空夹持方式将形成了着色图形的硅晶片基板固定在上述水平旋转台上，通过旋转装置使该硅晶片基板以转速 50r. p. m. 进行旋转，同时从其旋转中心的上方由喷嘴以喷淋状供给纯水进行淋洗处理，然后喷雾干燥。然后，使用测长 SEM “S-9260A”（日立高新技术（株）制），以倍率：20,000 观察形成的 1.4 μm 四方的着色图形及其周边部分。观察有无在曝光工序中没有照射光的区域（未曝光部分）的残渣，进行显影性的评价。将结果一并示于表 2。

[0776] 如表 2 所示，采用本发明的实施例 1～5 的着色固化性组合物，能够以高感度形成微细的着色区域，显影后也不存在残渣，因此可知未曝光部分的显影性优异。

[0777] 另一方面，在代替 (B) 胍型引发剂而使用了 α - 氨基苯乙酮系化合物 (IH-1) 的比较例 2 中，没有得到足够的感度。

[0778] 另一方面，在没有使用 (a-2) 特定分散树脂的比较例 1 中，可知感度差。

[0779] (实施例 6-9 和比较例 3)

[0780] < 颜料分散液的调制 2 >

[0781] 将下述组成 (3) 的成分混合，用双辊进行混炼分散处理，得到颜料混合物。

[0782] [组成 (3)]

[0783] • C. I. 颜料绿 36 50 质量份

[0784] • C. I. 颜料黄 150 50 质量份

[0785] • 特定分散树脂或比较用树脂（记载于下述表 3 中） 200 质量份

[0786] • Solsperse 32000GR(日本 Lubrizol 公司制 ;聚酯系分散剂)

[0787] 20 质量份

[0788] • 溶剂 : 丙二醇甲基醚乙酸酯 520 质量份

[0789] • 特定颜料衍生物或比较化合物（记载于下述表 3 中） 5 质量份

[0790] 再在上述得到的颜料混合物中加入下述成分，用砂磨机进行一昼夜的微分散处理，得到了颜料分散液 (E～G) 和比较颜料分散液 (H-3～H-4)。

[0791] • 溶剂 350 质量份

[0792] [丙二醇甲基醚乙酸酯 :PGMEA]

[0793] [表 3]

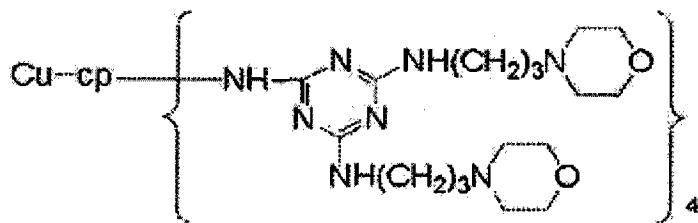
[0794]

	(a-2) 特定颜料 衍生物或比较化合物	(a-3) 特定分散 树脂或比较树脂	粘度变化(mPa·s)
颜料分散液 E	Y-5	4	2
颜料分散液 F	Y-6	5	2
颜料分散液 G	Y-7	6	4
颜料分散液 H-3	H-2	4	75
颜料分散液 H-4	Y-5	比较用树脂 2	5

[0795] 以下,示出上述表 3 中记载的本发明涉及的(a-2)特定颜料衍生物(Y-5)~(Y-7)和比较化合物(H-2)的结构。

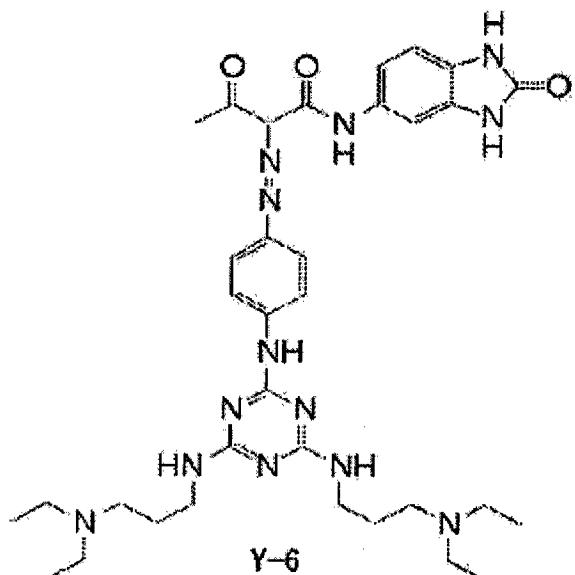
[0796] [化 109]

[0797]

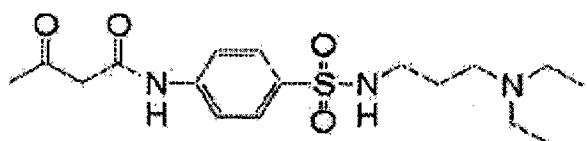


Cu-CP : 铜酞菁残基

Y-5



Y-6



Y-7



Cu-CP : 铜酞菁残基

H-2

[0798] <颜料分散液的评价>

[0799] 对于得到的本发明涉及的颜料分散液(E~G)和比较颜料分散液(H-3~H-4),与颜料分散液A~D同样地,进行粘度的测定和评价。将结果示于上述表3中。

[0800] 由表3可知,含有(a-2)特定颜料衍生物和(a-3)特定分散树脂而调制的颜料分散液E~G,具有优异的分散稳定性。

[0801] 2～1. 着色固化性组合物(涂布液)的调制

[0802] 在上述分散处理而得到的颜料分散液中还添加下述成分, 搅拌混合, 调制固化性组合物溶液。

[0803] • 颜料分散液(记载于下述表4) 100质量份

[0804] • 季戊四醇四丙烯酸酯 3.8质量份

[0805] • 聚合引发剂 0.5质量份

[0806] (下述表4中记载的肟酯系引发剂或比较引发剂)

[0807] • 上述特定分散树脂4(粉体) 0.7质量份

[0808] • 表面活性剂(商品名:特太来尼克150R1、BASF公司) 0.2质量份

[0809] • (3-丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷 0.05质量份

[0810] • 溶剂:PGMEA 100质量份

[0811] [表4]

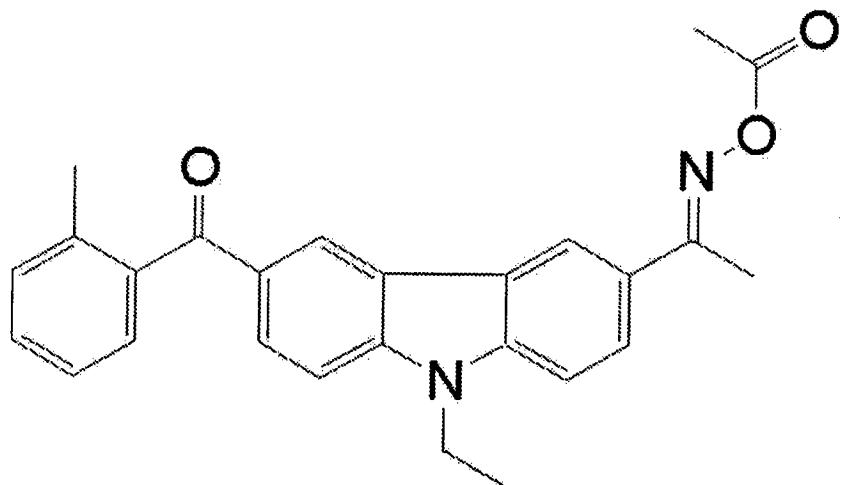
[0812]

	颜料分散液	聚合引发剂	感度(mJ/cm ²)	显影性
实施例6	E	I-1	85	没有残渣
实施例7	E	I-2	75	没有残渣
实施例8	F	I-2	85	没有残渣
实施例9	G	I-3	80	没有残渣
比较例3	H-4	IH-2	140	有残渣

[0813] 上述表4中记载的(B)肟型引发剂(I-1)、(I-2)为上述的化合物。以下示出(B)肟型引发剂(I-3)和比较聚合引发剂(IH-2)的结构。

[0814] [化110]

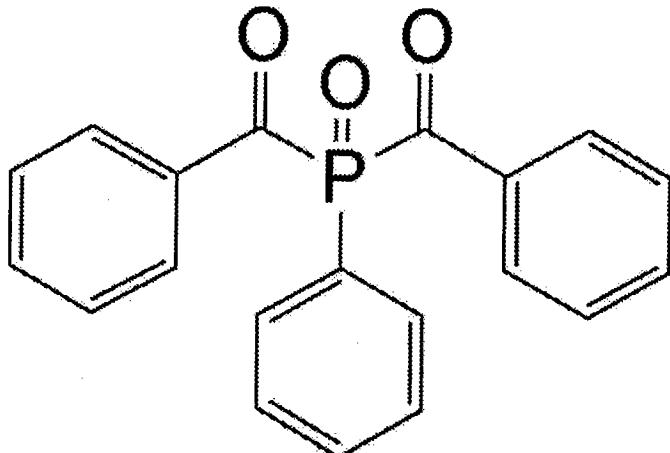
[0815]



I-3

[0816] [化 111]

[0817]



IH-2

[0818] 将如前所述调制的实施例 6～9 和比较例 3 的含有着色剂的固化性组合物涂布到 6 英寸硅基板上, 形成了固化性组合物层(涂布膜)。然后, 为了使该涂布膜的干燥膜厚为 0.8 μm, 使用 100℃ 的热板, 进行了 120 秒钟加热处理(预烘烤)。

[0819] 其次, 使用 i 线步进式曝光装置 FPA-3000i5+(Canon(株)制), 以 365nm 的波长, 通过隔着图形为 1.4 μm 四方的 Island 图形掩模的曝光, 用 50～1600mJ/cm² 的各种曝光量进行曝光, 以便得到与掩模图形相同尺寸的 1.4 μm 四方的 Island 图形。其中, 通过光照度系统来测定 50mJ/cm² 曝光量, 将该曝光量为基准, 改变照射时间求出累积曝光量(mJ/cm²), 作为感度。该数值越小, 越能够以低曝光量形成高分辨率的微细图形, 显示为高感度。将结果一并示于上述表 4。

[0820] 然后, 将形成了经照射的涂布膜的硅晶片基板载置于 Spin・Shower 显影机(DW-30 型、(株)Chemitronics 制)的水平旋转台上, 使用 CD-2000(富士胶片电子材料(株)制)在 23℃ 下进行 60 秒桨式显影, 在硅晶片基板形成了着色图形。

[0821] 以真空夹持方式将形成了着色图形的硅晶片基板固定在上述水平旋转台上, 通过

旋转装置使该硅晶片基板以转速 50r. p. m. 进行旋转, 同时从其旋转中心的上方由喷嘴以喷淋状供给纯水进行淋洗处理, 然后喷雾干燥。然后, 使用测长 SEM “S-9260A”(日立高新技术(株)制), 以倍率:20,000 观察形成的 1.4 μm 四方的着色图形及其周边部分。观察有无在曝光工序中没有照射光的区域(未曝光部分)的残渣, 进行显影性的评价。将结果一并示于上述表 4。

[0822] 如表 4 所示, 采用本发明的着色固化性组合物, 能够以高感度形成微细的着色区域, 显影后残渣也不存在, 因此可知未曝光部分的显影性优异。另一方面, 对于比较例 3, 其使用了颜料分散液 H-4, 可知感度和显影性差, 该颜料分散液 H-4 代替(B) 胍型引发剂而使用了酰基膦化合物(IH-2), 并且代替本发明涉及的(a-3) 特定分散树脂而使用了比较用树脂 2。

[0823] (实施例 10 ~ 14 和比较例 4 ~ 5)

[0824] < 颜料分散组合物的调制 >

[0825] 混合下述组成(5)的成分, 使用均化器以转速 3,000r. p. m. 搅拌混合 3 小时, 调制含有颜料的混合溶液(H ~ K、H-5 ~ H-6)。

[0826] [组成(5)]

- | | | |
|--------|-----------------------------------|-------|
| [0827] | • C. I. 颜料红 254 | 50 份 |
| [0828] | • C. I. 颜料红 177 | 50 份 |
| [0829] | • 特定分散树脂(记载于下述表 5) | 200 份 |
| [0830] | • BYK111(BYK Chemie 公司制; 磷酸酯系分散剂) | 10 份 |
| [0831] | • 特定颜料衍生物或比较化合物(记载于下述表 5) | 4 份 |
| [0832] | • 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯 | 660 份 |

[0833] 接着, 对由上述得到的混合溶液, 进一步用使用了 0.3mmφ 氧化锆珠粒的珠粒分散机 Dispermat(GETZMANN 公司制)进行 6 小时分散处理, 然后, 再使用带减压机构的高压分散机 NANO-3000-10(日本 BEE(株)制), 在 2000kg/cm³ 的压力下以流量 500g/min 进行分散处理。将该分散处理反复 10 次, 得到了红色的颜料分散组合物(H ~ K、H-5 ~ H-6)。

[0834] [表 5]

[0835]

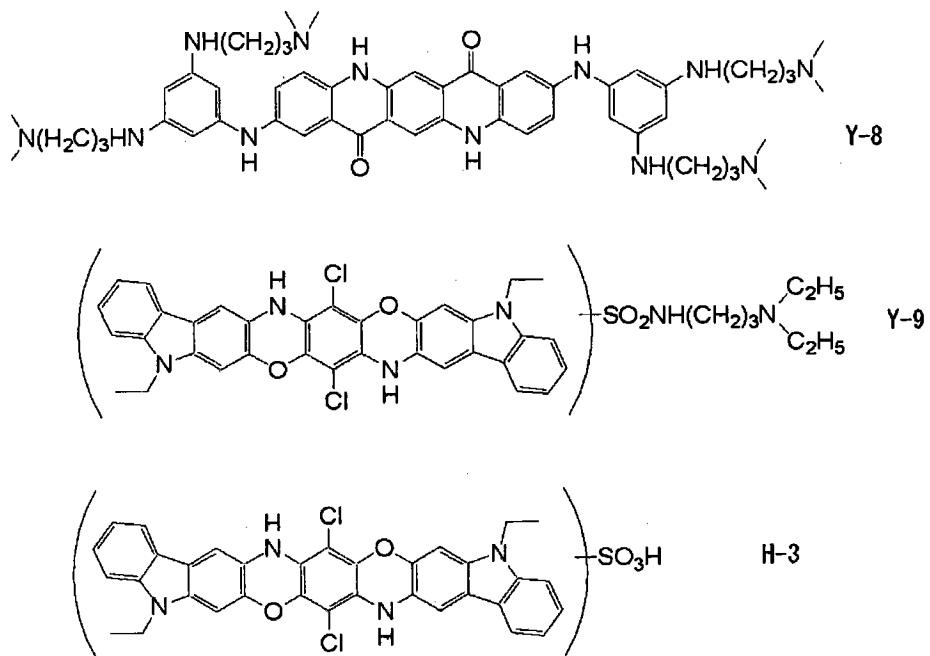
	(a-2) 特定颜料 衍生物或比较化合物	(a-3) 特定分散 树脂或比较树脂	粘度变化(mPa·s)
颜料分散液 H	Y-6	2	3
颜料分散液 I	Y-2	3	3
颜料分散液 J	Y-8	5	3
颜料分散液 K	Y-9	7	2
颜料分散液 H-5	H-3	2	90
颜料分散液 H-6	Y-1	比较用树脂 1	3

[0836] 上述表 5 中记载的本发明涉及的特定颜料衍生物(Y-1)、(Y-2) 和(Y-6) 为与上述

相同的化合物。以下示出特定颜料衍生物 (Y-8)、(Y-9) 和比较化合物 (H-3) 的结构。

[0837] [化 112]

[0838]



[0839] < 颜料分散液的评价 >

[0840] 对于得到的颜料分散组合物 (H ~ K) 和比较颜料分散液 (H-5 ~ H-6)，与颜料分散液 A ~ D 同样地评价分散稳定性。将结果一并记于上述表 5。

[0841] 由表 5 可知，含有 (a-2) 特定颜料衍生物和 (a-3) 特定分散树脂而调制的颜料分散液 H ~ K，具有优异的分散稳定性。

[0842] 以下，作为液晶显示元件用途的滤色器形成用，举出制备含有着色剂的固化性组合物的实例进行说明。

[0843] < 固化性组合物 (涂布液) 的调制 >

[0844] 在上述分散处理得到的颜料分散液中再添加下述成分，进行搅拌混合而调制固化性组合物溶液。

- | | | |
|--------|-----------------------------------|---------|
| [0845] | • 颜料分散液 (记载于下述表 6) | 100 质量份 |
| [0846] | • DPBA (日本化药公司制) | 3.8 质量份 |
| [0847] | • 聚合引发剂 | 1.5 质量份 |
| [0848] | (下述表 6 中记载的肟酯系引发剂或比较引发剂) | |
| [0849] | • 甲基丙烯酸苯酯 / 甲基丙烯酸 | |
| [0850] | (摩尔比、70/30、重量平均分子量 70,000) | 0.7 质量份 |
| [0851] | • 表面活性剂 (商品名：特太来尼克 150R1、BASF 公司) | |
| [0852] | | 0.2 质量份 |
| [0853] | • 溶剂 : PGMEA | 100 质量份 |
| [0854] | [表 6] | |
| [0855] | | |

	颜料分散液	聚合引发剂	感度 (mJ/cm ²)	显影性
实施例 10	H	I-1	85	没有残渣
实施例 11	I	I-2	75	没有残渣
实施例 12	J	I-2	75	没有残渣
实施例 13	K	I-3	80	没有残渣
实施例 14	H	I-3	80	没有残渣
比较例 4	H-6	I-1	110	有残渣
比较例 5	I	IH-1	145	没有残渣

[0856] 上述表 6 中记载的 (B) 胍型引发剂 (I-1)、(I-2)、(I-3) 和 (IH-1) 为上述的化合物。

[0857] <滤色器的制作>

[0858] 3-2. 固化性组合物层的形成

[0859] 将含有上述颜料的固化性组合物作为抗蚀剂溶液, 在 550mm×650mm 的玻璃基板上以下述条件进行狭缝涂布后, 在这样的状态下待机 10 分钟, 实施真空干燥和预烘烤 (prebake) (100°C、80 秒), 形成了固化性组合物涂膜 (固化性组合物层)。

[0860] (狭缝涂布条件)

[0861] 涂布头前端的开口部分的间隙 : 50 μ m

[0862] 涂布速度 : 100mm/秒

[0863] 基板与涂布头的间隙 : 150 μ m

[0864] 涂布厚度 (干燥厚度) : 2 μ m

[0865] 涂布温度 : 23°C

[0866] 3-3. 曝光、显影

[0867] 然后, 使用 2.5kw 的超高压水银灯, 使用线宽 20 μ m 的试验用光掩模, 将光固化性涂布膜曝光为图形状, 曝光后, 用富士胶片电子材料公司制碱显影液 CDK-1 的 1% 水溶液被覆涂布膜的全面, 静止 40 秒钟。

[0868] 3-4. 加热处理

[0869] 静止后, 以喷淋状喷射纯水, 冲洗显影液, 将实施了该光固化处理和显影处理的涂布膜用 220°C 的烘箱加热 1 小时 (后烘烤)。由此, 在玻璃基板上形成由树脂被膜构成的着色区域, 成为滤色器的着色图形。

[0870] [性能评价]

[0871] 与实施例 1 同样地测定使用上述制备的着色固化性组合物而在玻璃基板上形成

的固化性组合物涂布膜（着色层）的固化所需的曝光量，作为感度的基准。该数值越小，则表示为高感度。将结果一并记于上述表 6。

[0872] 此外，以 100mJ/cm^2 的曝光量将另外形成的着色层（ $20\mu\text{m}$ 四方）曝光后，在上述条件下进行显影、后烘烤，在与实施例 1 同样的条件下观察形成的着色区域及其周边部分，确认有无非图像部分的残渣。将结果一并记于上述表 6。

[0873] 由表 6 可知，采用本发明的着色固化性组合物，能够以高感度形成微细的着色区域，显影后也不存在残渣，因此未曝光部分的显影性优异。另一方面，代替 (B) 脂酯系引发剂而使用了 (IH-1) 的比较例 5、使用了未使用本发明涉及的 (a-3) 特定分散树脂的颜料分散液 H-6 的比较例 4，可知感度和显影性差。

[0874] < 液晶显示元件 >

[0875] 对于上述固化性组合物，除了只将颜料变更为说明书中记载的蓝色颜料和绿色颜料以外，同样地制备绿色、蓝色的着色固化性组合物。

[0876] 在上述基板上，首先采用常规方法形成黑矩阵，与红色固化性组合物中实施的情况相同地，依次形成 $20 \times 20\mu\text{m}$ 的红色、绿色、蓝色图形，制作液晶显示元件用滤色器。将得到的滤色器组装到液晶显示元件，结果确认该液晶显示元件的颜色特性、对比度优异。

[0877] < 固体摄像元件 >

[0878] 对于上述固化性组合物，除了只将颜料变更为蓝色颜料和绿色颜料以外，同样地制备绿色、蓝色的着色固化性组合物。

[0879] 在上述基板上，首先，与用红色固化性组合物实施的情况同样地，依次形成 $1.6 \times 1.6\mu\text{m}$ 的红色、绿色、蓝色图形，制作固体摄像元件用滤色器。将得到的滤色器组装到固体摄像元件，结果确认该固体摄像元件为高分辨率，色分离性优异。