(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3940475号
(P3940475)

(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.			F I		
G02B	5/22	(2006.01)	G02B	5/22	
C09K	3/00	(2006.01)	C09K	3/00	T
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/027	502

請求項の数 5　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-244855
(22)出願日　平成9年8月27日(1997.8.27)
(65)公開番号　特開平11-72616
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成14年6月14日(2002.6.14)
審判番号　不服2005-18086(P2005-18086/J1)
審判請求日　平成17年9月21日(2005.9.21)

(73)特許権者　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100100985
弁理士　福沢　俊明
(72)発明者　長塚　富雄
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者　清水　義寛
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カラーフィルタ用感放射線性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）着色剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）多官能性モノマーおよび（Ｄ）光重合開始剤を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物において、前記（Ａ）成分がC.I.ピグメントイエロー１３８とC.I.ピグメントグリーン３６との混合物からなり、前記（Ｂ）成分が（ｉ）アクリル酸および／またはメタクリル酸と（ii）スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、Ｎ－フェニルマレイミド、ポリスチレンの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー、およびポリメチルメタクリレートの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマーの群から選ばれる１種以上との共重合体からなり、前記（Ｃ）成分がトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートの群から選ばれる少なくとも１種からなり、前記（Ｄ）成分が２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テト

ラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールおよび２，２’－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールの群から選ばれるビイミダゾール系化合物を１種以上を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項２】

（Ｄ）成分がさらに他の光重合開始剤、増感剤、硬化促進剤および高分子光架橋・増感剤の群から選ばれる１種以上の成分を含む請求項１に記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項３】

（Ｃ）成分がトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの群から選ばれる少なくとも１種からなる請求項１または請求項２に記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物。

【請求項４】

請求項１～３の何れかに記載のカラーフィルタ用感放射線性組成物から形成してなる画素を有するカラーフィルタ。

【請求項５】

請求項４に記載のカラーフィルタを具備するカラー撮像管素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタの製造に使用されるカラーフィルタ用感放射線性組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

カラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタは、感光性樹脂の塗膜にフォトマスクを介し放射線を照射して、放射線照射部を硬化させ、その後現像処理を行なって、塗膜の放射線未照射部を除去してパターンを形成したのち、染色する方法（染色法）や、感光性樹脂に着色剤を分散した組成物を用いて、前記と同様に塗膜形成、放射線照射および現像処理を行うフォトリソグラフィー法等の方法により製造されており、これらのカラーフィルタの着色剤には、赤、緑および青の３原色のほか、特にカラー撮像管の場合、シアン、マゼンタおよび黄の補色の組み合わせも使用されている。

そして、近年におけるカラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等の高品質化および用途の拡大を反映して、カラーフィルタに用いられる着色剤には、放射線に対する透明性、彩度と明度のバランス、樹脂成分への分散性のほか、画素アレイを形成する際の塗布均一性、現像液に対する溶解性や、感放射線性組成物としての感度、パターン形状等が厳しく要求されている。

しかしながら、カラーフィルタに使用される着色剤の種類は多岐を極めており、前記諸特性のバランスに優れた適切な着色剤あるいはその組み合わせを見出すことは極めて困難であるのが実状である。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、画素アレイを形成する際の塗布均一性、感度、現像性、パターン形状等が優れており、しかも放射線に対する透明性、彩度と明度のバランス等に優れた画素アレイを形成することができるカラーフィルタ用感放射線性組成物を提供することにある。

【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明の要旨は、
（Ａ）着色剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）多官能性モノマーおよび（Ｄ）光重合開始剤を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物において、前記（Ａ）成分がC.I.ピグメントイエロー１３８とC.I.ピグメントグリーン３６との混合物からなり、前記（Ｂ）成分が（ｉ）アクリル酸および／またはメタクリル酸と（ii）スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、Ｎ－フェニルマレイミド、ポリスチレンの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー、およびポリメチルメタクリレートの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマーの群から選ばれる１種以上との共重合体からなり、前記（Ｃ）成分がトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートの群から選ばれる少なくとも１種からなり、前記（Ｄ）成分が２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールおよび２，２’－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールの群から選ばれるビイミダゾール系化合物を１種以上を含有することを特徴とするカラーフィルタ用感放射線性組成物、からなる。
【０００７】
以下、本発明を詳細に説明する。
（Ａ）着色剤
本発明における着色剤は、C.I.ピグメントイエロー１３８とC.I.ピグメントグリーン３６との混合物からなることを特徴とする。
【００９２】
C.I.ピグメントグリーン３６の使用量は、全着色剤１００重量部に対して、通常、９９重量部以下、好ましくは９０重量部以下である。この場合、C.I.ピグメントグリーン３６の使用量が９９重量部を超えると、彩度と明度のバランスをとりつつ、良好な塗布性、感度、現像性等を確保することが困難となる傾向がある。
【００９３】
本発明における着色剤は、所望により、分散剤とともに使用することができる。このような分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を挙げることができる。
前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；３級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類のほか、以下商品名で、ＫＰ（

信越化学工業製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友スリーエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
界面活性剤の使用量は、着色剤１００重量部に対して、通常、１５０重量部以下、好ましくは０～１００重量部である。

【００９４】

（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、着色剤に対してバインダーとして作用し、かつカラーフィルタ製造時の現像処理工程において用いられるアルカリ現像液に可溶性の樹脂であり、（ｉ）アクリル酸および／またはメタクリル酸と（ii）スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、Ｎ－フェニルマレイミド、ポリスチレンの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマー、およびポリメチルメタクリレートの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基あるいはモノメタクリロイル基を有するマクロモノマーの群から選ばれる１種以上との共重合体からなる。

【００９５】

好ましいアルカリ可溶性樹脂の具体例としては、
アクリル酸／ベンジルアクリレート共重合体、アクリル酸／スチレン／ベンジルアクリレート共重合体、アクリル酸／スチレン／メチルアクリレート共重合体、アクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸／メチルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、アクリル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート共重合体、アクリル酸／スチレン／メチルメタクリレート共重合体、アクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／メチルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、アクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、アクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体等のアクリル酸共重合体；メタクリル酸／ベンジルアクリレート共重合体、メタクリル酸／スチレン／ベンジルアクリレート共重合体、メタクリル酸／スチレン／メチルアクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルアクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／スチレン／メチルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド共重合体、メタクリル酸／スチレン／フェニルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド共重合体、メタク

リル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／フェニルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／フェニルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／フェニルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／スチレン／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／フェニルメタクリレート／Ｎ－フェニルマレイミド／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体等のメタクリル酸共重合体
等を挙げることができる。

【００９７】

アルカリ可溶性樹脂におけるアクリル酸および／またはメタクリル酸の共重合割合は、通常、５～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％である。この場合、アクリル酸および／またはメタクリル酸の共重合割合が５重量％未満では、得られる感放射線性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、また５０重量％を超えると、アルカリ現像液による現像時に、形成された画素の基板からの脱落や画素表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

特にアクリル酸および／またはメタクリル酸を前記特定の共重合割合で含有するカルボキシル基含有共重合体（ｂ）は、アルカリ現像液に対して優れた溶解性を有するものであり、当該共重合体をバインダーとして用いた感放射線性組成物は、アルカリ現像液による現像後に未溶解物が残存することが極めて少なく、基板上の画素を形成する部分以外の領域における地汚れ、膜残り等が発生し難く、しかも該組成物から得られる画素は、アルカリ現像液に過剰に溶解することがなく、基板に対して、優れた密着性を有し、基板から脱落するおそれもないものとなる。

アルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ；溶出溶媒テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」という。）は、好ましくは３，０００～３００，０００、さらに好ましくは５，０００～１００，０００である。

【００９９】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の使用量は、（Ａ）着色剤１００重量部に対して、通常、１０～１０００重量部、好ましくは２０～５００重量部である。この場合、アルカリ可溶性樹脂の使用量が１０重量部未満では、例えば、アルカリ現像性が低下したり、画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生するおそれがあり、一方１０００重量部を超えると、相対的に着色剤濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となる場合がある。

【０１００】

（Ｃ）多官能性モノマー

本発明における多官能性モノマーは、重合可能なエチレン性不飽和結合を２個以上有するモノマーであり、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートの群から選ばれる少なくとも１種からなる。

これらの多官能性モノマーのうち、特にトリメチロールプロパントリアクリレート、ペ

ンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが、画素強度が高く、画素表面の平滑性に優れ、かつ画素が形成される部分以外の領域での地汚れ、膜残り等を発生し難い点で好ましい。

本発明における多官能性モノマーの使用量は、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常、５～５００重量部、好ましくは２０～３００重量部である。この場合、多官能性モノマーの使用量が５重量部未満では、画素強度あるいは画素表面の平滑性が不十分となる傾向があり、一方５００重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、画素が形成される部分以外の領域での地汚れや膜残りが発生しやすくなる傾向がある。

【０１０１】

（Ｄ）光重合開始剤

本発明における光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等の放射線の照射により、前記（Ｃ）多官能性モノマーの重合を開始しうる活性種を発生することができる化合物であり、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールおよび２，２’－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールの群から選ばれるビイミダゾール系化合物を１種以上を含有するものである。

これらのビイミダゾール系化合物は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の放射線照射により硬化反応を十分進行させるとともに、コントラストが高く、放射線未照射部で硬化反応が生じることがないため、放射線照射後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、パターンの欠落、欠損やアンダーカットのない優れたカラーフィルタを形成することができる。

本発明においては、前記ビイミダゾール系化合物と共に、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、α－ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ジアゾ系化合物、トリアジン系化合物等を１種以上併用することができる。

【０１０６】

また、前記ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、メチル－２－ベンゾイルベンゾエート等を挙げることができる。

前記アセトフェノン系化合物としては、例えば、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４－ｉ－プロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、２，２－ジメトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２－メチル－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノ－１－プロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、４－アジドアセトフェノン、４－アジドベンザルアセトフェノン等を挙げることができる。

前記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン等を挙げることができる。

前記α－ジケトン系化合物としては、例えば、ジアセチル、ジベンゾイル、メチルベンゾ

イルホルメート等を挙げることができる。
前記多核キノン系化合物としては、例えば、アントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１，４－ナフトキノン等を挙げることができる。
前記キサントン系化合物としては、例えば、キサントン、チオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等を挙げることができる。
前記ジアゾ系化合物としては、例えば、４－ジアゾジフェニルアミン、４－ジアゾ－４’－メトキシジフェニルアミン、４－ジアゾ－３－メトキシジフェニルアミン等を挙げることができる。
前記トリアジン系化合物としては、例えば、２－（２’－フリルエチリデン）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（３’，４’－ジメトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４’－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２’－ブロモ－４’－メチルフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（２’－チオフェニルエチリデン）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等を挙げることができる。
さらに、前記以外の光重合開始剤として、４－アジドベンズアルデヒド、アジドピレン、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、Ｎ－フェニルチオアクリドン、トリフェニルピリリウムパークロレート等を使用することもできる。

【０１０７】

本発明における光重合開始剤の使用量は、（Ｃ）多官能性モノマー１００重量部に対して、通常、０．０１～２００重量部、好ましくは１～１２０重量部、特に好ましくは５～１００重量部である。この場合、光重合開始剤の使用量が０．０１重量部未満では、放射線照射による硬化が不十分となり、パターンに欠落、欠損やアンダーカットを生じるおそれがあり、一方２００重量部を超えると、形成されたパターンが現像時に基板から脱落しやすく、またパターンが形成される部分以外の領域で地汚れ、膜残り等を生じやすくなる。

【０１０８】

さらに、本発明においては、前記光重合開始剤と共に、増感剤、硬化促進剤、高分子光架橋・増感剤等を併用することもできる。
前記増感剤としては、例えば、４－ジエチルアミノアセトフェノン、４－ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、２－エチルヘキシル－１，４－ジメチルアミノベンゾエート、２，５－ビス（４’－ジエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、７－ジエチルアミノ－３－（４－ジエチルアミノベンゾイル）クマリン、４－（ジエチルアミノ）カルコン等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
前記硬化促進剤としては、例えば、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２－メルカプト－４，６－ジメチルアミノピリジン等の連鎖移動剤を挙げることができる。これらの硬化促進剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
また、前記高分子光架橋・増感剤は、放射線の照射により架橋剤および／または増感剤として作用しうる少なくとも１種の官能基を主鎖および／または側鎖中に有する高分子化合物であり、その例としては、４－アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、４－アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、４－アクリロイルフェニルシンナモイルエステルの単独重合体あるいは共重合体、１，４－ポリブタジエン、１，２－ポリブタジエン等を挙げることができる。これらの高分子光架橋・増感剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
本発明における増感剤、硬化促進剤および高分子光架橋・増感剤の合計使用量は、光重合開始剤１００重量部に対して、通常、３００重量部以下、好ましくは０～２００重量部、

さらに好ましくは０～１００重量部である。

【０１０９】

本発明においては、形成された画素が現像時に基板から脱落し難く、画素強度および感度の点から、光重合開始剤として、ビイミダゾール系化合物とベンゾフェノン系化合物および／またはチアゾール系硬化促進剤とを組み合わせて使用することもできる。

本発明において、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物と他の成分とを併用する場合、他の成分の使用量は、光重合開始剤全体の８０重量％以下であることが好ましい。

本発明における特に好ましい光重合開始剤を、その構成成分の組み合わせとして示すと、下記のものを挙げることができる。即ち、

２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、

２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン／２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、

２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン／１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン／１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン／２－メルカプトベンゾチアゾール、

２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、

２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン／２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、

２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン／１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、

２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール／４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン／１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン／２－メルカプトベンゾチアゾール。

【０１１０】

<u>溶剤</u>

本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物には、溶剤を配合することができる。

前記溶剤としては、前記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）成分や、所望により配合される他の添加剤成分を溶解または分散し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。

このような溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノｎ－プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノｎ－ブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサ

ノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等のケトン類；２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、ぎ酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪酸ｉ－プロピル、酪酸エチル、酪酸ｎ－ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸ｎ－プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

さらに、前記溶剤とともに、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を併用することもできる。これらの高沸点溶剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

前記溶剤のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、ぎ酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪酸ｉ－プロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましく、また高沸点溶剤としてはγ－ブチロラクトン等が好ましい。

本発明における溶剤の使用量は、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、通常、１００～１００００重量部、好ましくは５００～５０００重量部である。

【０１１１】

他の添加剤

さらに、本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、必要に応じて溶剤以外の種々の添加剤を含有することもできる。

このような添加剤としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の体質顔料；銅フタロシアニン誘導体等の青色顔料誘導体や黄色顔料誘導体等の分散助剤；ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリ（フロロアルキルアクリレート）等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；２，２－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール等の酸化防止剤；２－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤等を挙げることができる。

【０１１２】

カラーフィルタの形成方法
次に、本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物を用いて、カラーフィルタを形成する方法について説明する。
まず、透明基板の表面上の画素パターンを形成する部分を区画するように遮光層を形成し、この基板上に、（Ａ）着色剤が分散された組成物を塗布したのち、プリベークを行って溶剤を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して放射線を照射したのち、アルカリ現像液で現像処理を行い、塗膜の放射線未照射部を溶解除去することによって、着色された画素が所定のパターンで配置された画素アレイを形成する。
その後、必要に応じて、他の色（例えば、赤、緑または青）の着色剤が分散された各組成物を用い、上記と同様にして、各組成物の塗布、プリベーク、放射線照射および現像処理を行い、各色の画素アレイを同一基板上に順次形成することにより、カラーフィルタを得る。
カラーフィルタを形成する際に使用される透明基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの透明基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。
本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物を透明基板に塗布する際には、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布法を採用することができる。塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、０．１～１０μｍ、好ましくは０．２～１．５μｍである。
カラーフィルタを形成する際に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等を使用することができるが、波長が１９０～４５０ｎｍの範囲にある放射線が好ましい。放射線の照射エネルギー量は、好ましくは１～１０００ｍＪ／ｃｍ^2 である。
また、前記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等の水溶液が好ましい。
前記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。
アルカリ現像法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができ、現像条件は、常温で５～３００秒が好ましい。
このようにして形成されたカラーフィルタは、特にカラー撮像管素子に好適に使用されるほか、カラー液晶表示装置、カラーセンサー等にも有用である。
【０１１３】
【発明の実施の形態】
本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、（Ａ）着色剤、（Ｂ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｃ）多官能性モノマーおよび（Ｄ）光重合開始剤を必須成分として含有するものであるが、特に好ましい組成物を具体的に例示すると、下記（イ）～（ヘ）のとおりである。
（イ）　（Ｄ）成分が２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾールおよび２，２’－ビス（２－ブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラキス（４－エトキシカルボニルフェニル）－１，２’－ビイミダゾールの群から選ばれる１種以上を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物。
（ロ）　（Ｄ）成分が２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１

，２’－ビイミダゾールおよび２，２’－ビス（２，４，６－トリブロモフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾールの群から選ばれる１種以上を含有するカラーフィルタ用感放射線性組成物。
（ハ）　（Ｄ）成分がさらに他の光重合開始剤、増感剤、硬化促進剤および高分子光架橋・増感剤の群から選ばれる１種以上の成分を含む前記（イ）または（ロ）のカラーフィルタ用感放射線性組成物。
（ニ）　（Ｂ）成分が、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／スチレン共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体およびメタクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体の群から選ばれる少なくとも１種の共重合体である前記（イ）、（ロ）または（ハ）のカラーフィルタ用感放射線性組成物。
（ホ）　（Ｃ）成分がトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの群から選ばれる少なくとも１種からなる前記（イ）、（ロ）、（ハ）または（ニ）のカラーフィルタ用感放射線性組成物。
（ヘ）　（Ａ）成分がC.I.ピグメントイエロー１３８を含有する前記（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）または（ホ）のカラーフィルタ用感放射線性組成物。
【０１１４】
以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。
比較例１
（Ａ）成分としてC.I.ピグメントイエロー８３とC.I.ピグメントグリーン３６との１７／８３（重量比）混合物８０重量部、（Ｂ）成分としてメタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体（共重合重量比＝２５／６５／１０、重量平均分子量＝５５，０００）５０重量部、（Ｃ）成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート４０重量部、（Ｄ）成分として２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール１０重量部と４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン１０重量部、および溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート８００重量部を混合して組成物を調製した。
次いで、表面にナトリウムイオンの溶出を防止するシリカ(SiO_2)膜が形成されたソーダガラス製透明基板の表面上に、画素パターンを形成する部分を区画するように遮光層を設けたのち、スピンコーターを用いて前記感放射線性組成物を塗布し、９０℃で２分間プリベークを行なって、膜厚２．０μｍの塗膜を形成した。
その後、基板を冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に波長３６５ｎｍ、４０５ｎｍおよび４３６ｎｍの光を含む１００ｍＪ／ｃｍ^2 の紫外線を照射した。次いで、基板を２５℃の０．１重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に１分間浸漬して現像処理を行い、超純水で洗浄し、風乾したのち、さらに１８０℃で３０分間ポストベークを行なって、各辺２０μｍ×２０μｍの大きさの緑色の画素パターンが形成された画素アレイを作製した。
このとき、プリベーク後の基板を目視にて観察したところ、基板中央部に盛り上がりが見られ、塗布均一性が不十分であった。また、得られた画素アレイを光学顕微鏡で観察したところ、基板上のパターンが形成されていない領域に未溶解物の残存が認められた。
さらに、画素アレイの放射線に対する透明性の指標として、カラーアナライザー（東京電色（株）製ＴＣ－１８００Ｍ）を用い、Ｃ光源、２度視野にて、ＣＩＥ表色系におけるＹ

値を測定したところ、Ｙ＝５５と低い値であった。

【０１１５】

【実施例】

実施例１

（Ａ）成分としてC.I.ピグメントイエロー１３８とC.I.ピグメントグリーン３６との４８／５２（重量比）混合物８０重量部、（Ｂ）成分としてメタクリル酸／ベンジルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー共重合体（共重合重量比＝２５／６５／１０、重量平均分子量＝５５，０００）５０重量部、（Ｃ）成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート４０重量部、（Ｄ）成分として２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール１０重量部と４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン１０重量部、および溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート８００重量部を混合して組成物を調製した。

次いで、この組成物を用い、比較例１と同様に処理して、緑色の画素パターンが形成された画素アレイを作製した。但し、比較例１と同じ色度（ＣＩＥ表色系のｘおよびｙ値）が得られるように、膜厚を調整した。

このとき、プリベーク後の基板を目視にて観察したところ、基板中央部に盛り上がりが無く、塗布均一性に優れていた。しかも、得られた画素アレイを光学顕微鏡で観察したところ、基板上のパターンが形成されていない領域に未溶解物の残存が認められず、現像性に優れており、またパターン形状も良好であった。

さらに、画素アレイの放射線に対する透明性の指標として、カラーアナライザー（東京電色（株）製ＴＣ－１８００Ｍ）を用い、Ｃ光源、２度視野にて、ＣＩＥ表色系におけるＹ値を測定したところ、Ｙ＝７０と高い値が得られた。また、得られた画素アレイは、彩度と明度のバランスも良好であった。

【０１１６】

【発明の効果】

本発明のカラーフィルタ用感放射線性組成物は、画素アレイを形成する際の塗布均一性、現像性が優れ、かつ感度、パターン形状等も良好であり、しかも放射線に対する透明性、彩度と明度のバランス等に優れた画素アレイを形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08F	*2/50*	*(2006.01)*	C08F	2/50
C08L	*101/00*	*(2006.01)*	C08L	101/00
C09D	*4/06*	*(2006.01)*	C09D	4/06

(72)発明者 根本 宏明
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 日本合成ゴム株式会社内
(72)発明者 熊野 厚司
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 日本合成ゴム株式会社内

合議体
審判長 末政 清滋
審判官 森内 正明
審判官 岡田 和加子

(56)参考文献 特開平９－１４５９１５（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２６２２１８（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２２０３２９（ＪＰ，Ａ）
（社）有機合成化学協会編「カラーケミカル事典」（１９９８－３－２８）廣済堂Ｐ．６５３