

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4218999号  
(P4218999)

(45) 発行日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

C O 9 B 57/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00 (2006.01)

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 3 F 7/031 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

C O 9 B 57/00 Z

C O 9 D 11/00

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 3 F 7/031

請求項の数 20 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-37559

(22) 出願日 平成10年2月19日(1998.2.19)

(65) 公開番号 特開平11-231516

(43) 公開日 平成11年8月27日(1999.8.27)

審査請求日 平成16年7月13日(2004.7.13)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(73) 特許権者 591221097

富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

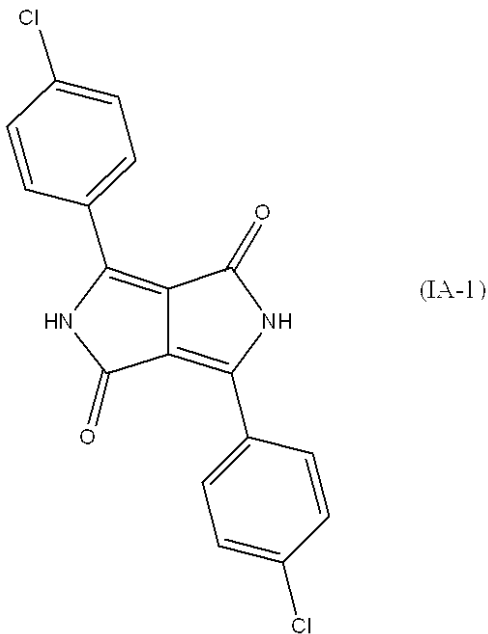
(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用感光性着色組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 顔料、(B) 結着樹脂、(C) 感放射線性化合物及び(D) 溶剤を含有するカラーフィルター用感光性着色組成物において、前記(A) 顔料の全固形分中の濃度が34～60質量%であること、前記(A) 顔料が、平均粒子サイズが0.01 $\mu$ m～0.2 $\mu$ mである下記顔料(IA-1)を含むことを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物。

## 【化 1】



10

## 【請求項 2】

顔料（IA-1）が、分散剤と混合後、分散する工程により調製されていることを特徴とする請求項 1 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

20

## 【請求項 3】

前記分散する工程における顔料の分散が、ホモジナイザー、ニーダー、ボールミル、2 本又は 3 本ロールミル、ペイントシェーカー及びサンドミルの少なくともいずれかにより行われることを特徴とする請求項 2 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

## 【請求項 4】

前記分散する工程が、顔料と結着樹脂を混練し、着色体を得る第一工程、該着色体を分散機により分散剤とともに分散する第二工程を有することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

## 【請求項 5】

更に、他の顔料を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

30

## 【請求項 6】

他の顔料が赤色顔料または黄色顔料であることを特徴とする請求項 5 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

## 【請求項 7】

前記他の顔料が、C . I . Pigment Red 177、及び、C . I . Pigment Yellow 139、150 及び 185 から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物を用いることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

40

## 【請求項 9】

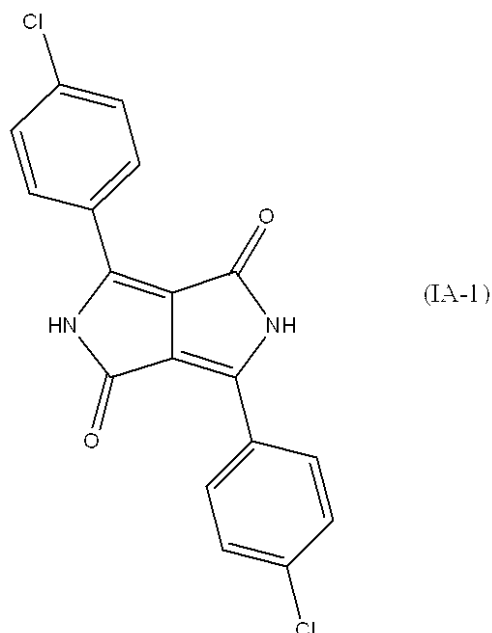
請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物により基板上に感光性着色組成物層を形成し、マスクパターンを介して露光し、現像液で現像することにより形成された、着色されたパターンを有するカラーフィルター。

## 【請求項 10】

顔料と樹脂を含む着色樹脂層を有するカラーフィルターにおいて、前記顔料の全固形分中の濃度が 3.4 ～ 60 質量%であること、前記顔料が、平均粒子サイズが 0.01 μm ～ 0.2 μm である下記顔料（IA-1）を含むことを特徴とするカラーフィルター。

50

## 【化 2】



10

## 【請求項 1 1】

顔料（I A - 1）が、分散剤と混合後、分散する工程により調製されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載のカラーフィルター。

20

## 【請求項 1 2】

前記分散する工程における顔料の分散が、ホモジナイザー、ニーダー、ボールミル、2 本又は 3 本ロールミル、ペイントシェーカー、サンドグラインダー及びサンドミルの少なくともいずれかにより行われることを特徴とする請求項 1 1 に記載のカラーフィルター。

## 【請求項 1 3】

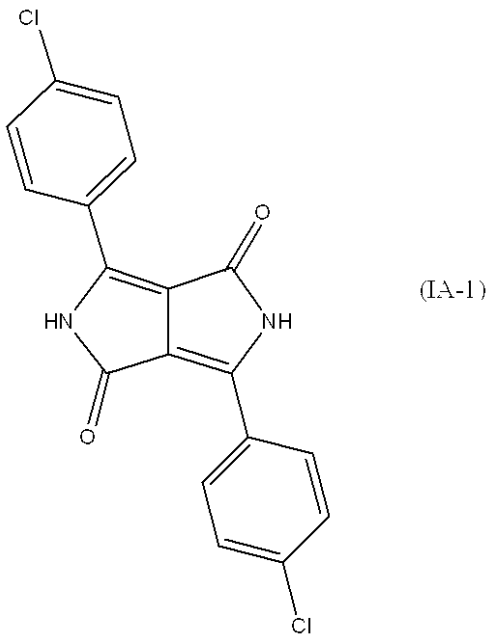
前記分散する工程が、顔料と結着樹脂を混練し、着色体を得る第一工程、該着色体を分散機により分散剤とともに分散する第二工程を有することを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載のカラーフィルター。

## 【請求項 1 4】

顔料を含有する着色組成物のパターンを有するカラーフィルターにおいて、前記顔料の全固形分中の濃度が 3 4 ~ 6 0 質量%であること、前記顔料が、平均粒子サイズが 0 . 0 1  $\mu\text{m}$  ~ 0 . 2  $\mu\text{m}$  である下記顔料（I A - 1）を含むことを特徴とするカラーフィルター。

30

## 【化 3】



10

## 【請求項 15】

顔料（IA-1）が、分散剤と混合後、分散する工程により調製されていることを特徴とする請求項 14 に記載のカラーフィルター。

20

## 【請求項 16】

前記分散する工程における顔料の分散が、ホモジナイザー、ニーダー、ボールミル、2本又は3本ロールミル、ペイントシェーカー、サンドグラインダー及びサンドミルの少なくともいずれかにより行われることを特徴とする請求項 15 に記載のカラーフィルター。

## 【請求項 17】

前記分散する工程が、顔料と結着樹脂を混練し、着色体を得る第一工程、該着色体を分散機により分散剤とともに分散する第二工程を有することを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載のカラーフィルター。

## 【請求項 18】

更に他の顔料を含有することを特徴とする請求項 14 ~ 17 のいずれかに記載のカラーフィルター。

30

## 【請求項 19】

他の顔料が赤色顔料または黄色顔料であることを特徴とする請求項 18 に記載のカラーフィルター。

## 【請求項 20】

前記他の顔料が、C . I . Pigment Red 177、及び、C . I . Pigment Yellow 139、150 及び 185 から選択されることを特徴とする請求項 18 に記載のカラーフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料を含むカラーフィルター用感光性着色組成物に関し、特に液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製するに好適なカラーフィルター用感光性着色組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法および顔料分散法が知られている。

染色法は、ゼラチン、グリユー、カゼイン等の天然樹脂あるいはアミン変性ポリビニルア

50

ルコール等の合成樹脂からなる染着基材を酸性染料等の染料で染色してカラーフィルターを作製する方法である。

【 0 0 0 3 】

染色法に於いては、染料を用いるため耐光性や耐熱性および耐湿性等に問題がある他、大画面では染色および固着特性を均一にコントロールする事が難しく色ムラが発生し易く、また染色に際しては防染層を必要とし工程が煩雑である等の問題点を有する。

電着法は、予め透明電極を所定のパターンで形成しておき、溶媒中に溶解または分散した顔料を含む樹脂をイオン化させ電圧を印加して着色画像をパターン状に形成することによってカラーフィルターを作製する方法である。

【 0 0 0 4 】

電着法では、表示用の透明電極以外にカラーフィルター形成用の透明電極の製膜とエッチング工程を含むフォトリソ工程が必要である。その際ショートがあると線欠陥になり歩留まりの低下をきたす。また原理上ストライプ配列以外、例えばモザイク配列には適用が困難であり、さらには透明電極の管理が難しい等の問題点がある。

【 0 0 0 5 】

印刷法は、熱硬化樹脂または紫外線硬化樹脂に顔料を分散したインクを用いてオフセット印刷等の印刷によってカラーフィルターを作製する簡便な方法であるが、使用出来るインキが高粘度であるためフィルタリングが難しく、ゴミ、異物およびインキバインダーのゲル化した部分による欠陥が発生し易いことや、印刷精度に伴う位置精度や線幅精度および平面平滑性に問題がある。

【 0 0 0 6 】

顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルターを作製する方法である。この方法は、顔料を使用しているために光や熱などに安定であると共にフォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度も十分で大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルターの作製に好適な方法である。

【 0 0 0 7 】

顔料分散法によりカラーフィルターを作製するには、ガラス基板上に感放射線性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し乾燥させ塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し、現像することにより着色した画素を得、この操作を各色毎に行いカラーフィルターを得ている。

顔料分散法としては、特開平 1 - 1 0 2 4 6 9 号、特開平 1 - 1 5 2 4 9 9 号、特開平 2 - 1 8 1 7 0 4 号、特開平 2 - 1 9 9 4 0 3 号、特開平 4 - 7 6 0 6 2 号、特開平 5 - 2 7 3 4 1 1 号、特開平 6 - 1 8 4 4 8 2 号、特開平 7 - 1 4 0 6 5 4 号の各公報に記載され、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤を用いるネガ型感光性組成物が開示されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、近年、液晶表示素子においては更なる高精細化、バックライトの省電力化、高輝度化が要求されておりカラーフィルターの更なる高透過率化及び高コントラスト化が望まれている。

カラーフィルターの製造上の観点からは、カラーフィルター用の感光性組成物の高感度化、広い現像ラチチュード、顔料の沈降のない分散安定性の高いもの等が要求されている。カラーフィルターの高透過率化を達成するために、カラーフィルター用の感光性組成物中の顔料成分の含有量を減らしたり、膜厚を薄くしたりする方法があるが、カラーフィルターの彩度が低下し全体的に白っぽくなり、色の鮮やかさが失われる。

【 0 0 0 9 】

従来、赤顔料としては、特開平 1 - 2 5 4 9 1 8 号、特開平 2 - 1 5 3 3 5 3 号の各公報等に記載されているように、主にジアンスラキノン系の顔料（PR - 1 7 7 等）が用いられてきた。しかしながら、この顔料でも上記のような近年における要望に対しては対応できず、微細分散化しても透過率は大きくならなかった。

10

20

30

40

50

また、特開平 8 - 6 2 4 2 号公報には、顔料分散が不要な新しい方法として、分子分散した顔料前駆体を画像形成したのち、化学的方法、熱的方法、光分解的方法などによって顔料前駆体を顔料化する方法が開示されている（ラテントピグメント）。この方法だと、化学的方法、熱的方法、光分解的方法などで行われる顔料化が十分でないため満足できる結果は得られていない。特に、温度によって顔料化の程度が異なるため、加熱温度によって異なる色調に発色してしまう。従って、耐熱性も十分でなく、実用できる段階になってない。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようする課題】

上記従来の技術では、カラーフィルターに求められている最近の要望に対して十分に答えるものではなかった。

10

従って、本発明は、前記の従来技術の諸欠点を改良するためになされたものでその目的は、高感度で、得られるカラーフィルターの透過率、コントラスト、解像力が高く、一定した優れた色度のものが得られるカラーフィルター用感光性着色組成物を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

前記目的は、下記構成によって達成された。

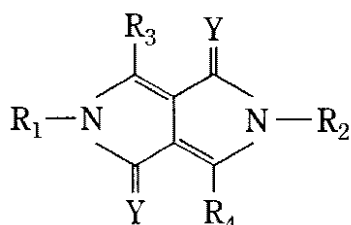
( 1 ) ( A ) 顔料、( B ) 結着樹脂、( C ) 感放射線性化合物及び( D ) 溶剤を含有するカラーフィルター用感光性着色組成物において、前記( A ) 顔料が、平均粒子サイズが  $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$  である下記一般式( I )で表される顔料を含むことを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物。

20

【 0 0 1 2 】

【化 3】

式( I )



30

【 0 0 1 3 】

式( I )中、Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$R_1$ 、 $R_2$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

$R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又は炭素環もしくは複素環式芳香族残基を表す。

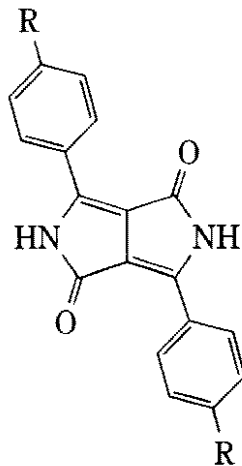
( 2 ) 前記( A ) 顔料が、平均粒子サイズが  $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$  である下記一般式( I A )で表される顔料を含むことを特徴する上記( 1 )に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

40

【 0 0 1 4 】

【化 4】

式 (IA)



10

## 【0015】

一般式 (IA) 中、R は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-CF_3$ 、塩素原子又は臭素原子を表す。

(3) 前記 (A) 顔料が、一般式 (IA) における R がいずれも塩素原子であることを特徴とする上記 (2) に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

(4) 更に、他の顔料を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

(5) 前記他の顔料が赤色顔料または黄色顔料であることを特徴とする上記 (4) に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

(6) 前記他の顔料が、C.I. Pigment Red 177、及び、C.I. Pigment Yellow 139、150 及び 185 から選択されることを特徴とする上記 (4) に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

(7) 上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物を用いることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

(8) 上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物により基板上に感光性着色組成物層を形成し、マスクパターンを介して露光し、現像液で現像することにより形成された、着色されたパターンを有するカラーフィルター。

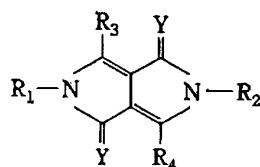
(9) 顔料と樹脂を含む着色樹脂層を有するカラーフィルターにおいて、前記顔料が、平均粒子サイズが  $0.01 \mu m \sim 0.2 \mu m$  である下記一般式 (I) で表される顔料を含むことを特徴とするカラーフィルター。

20

30

## 【化6】

式 (I)



40

一般式 (I) 中、Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$R_1$ 、 $R_2$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

$R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又は炭素環もしくは複素環式芳香族残基を表す。

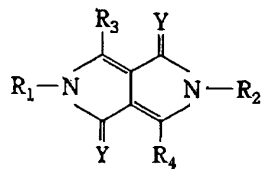
(10) 顔料を含有する着色組成物のパターンを有するカラーフィルターにおいて、前記顔料が、平均粒子サイズが  $0.01 \mu m \sim 0.2 \mu m$  である下記一般式 (I) で表される

50

顔料を含むことを特徴とするカラーフィルター。

【化 7】

式 (I)



一般式 (I) 中、Y は、酸素原子又は硫黄原子を表す。

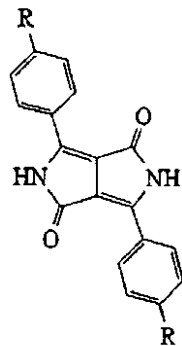
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> は、同じでも異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又は炭素環もしくは複素環式芳香族残基を表す。

(11) 前記顔料が、平均粒子サイズが 0.01 μm ~ 0.2 μm である下記一般式 (IA) で表される顔料を含むことを特徴とする上記 (9) 又は (10) に記載のカラーフィルター。

【化 8】

式 (IA)



一般式 (IA) 中、R は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、塩素原子又は臭素原子を表す。(12) 前記顔料が、一般式 (IA) における R がいずれも塩素原子である化合物であることを特徴とする上記 (11) に記載のカラーフィルター。

(13) 更に他の顔料を含有することを特徴とする上記 (9) ~ (12) のいずれかに記載のカラーフィルター。

(14) 他の顔料が赤色顔料または黄色顔料であることを特徴とする上記 (13) に記載のカラーフィルター。

(15) 前記他の顔料が、C.I. Pigment Red 177、及び、C.I. Pigment Yellow 139、150 及び 185 から選択されることを特徴とする上記 (13) に記載のカラーフィルター。

【0016】

本発明においては、上記特定の顔料を用いることにより、従来の顔料（例えば上記 PR-177）に比べ、紫外線に対する透過率が高いため、紫外線照射による露光時に顔料による不要な光吸収がなく露光効率がよく、これを感光性組成物に用いることにより高感度となる。本発明のカラーフィルター用感光性着色組成物は高感度であるため、露光時間が短く、生産性が向上する。生産性については、特に大型基板になれば成るほど効果が著しい。更に本発明においては、現像性が向上する。即ち、現像時間、現像温度、現像液濃度等の現像条件によって得られる画像の変化（画像の荒れ、線幅変化等）が少ない（現像ラチチュードが広い）。本発明のカラーフィルター用感光性着色組成物においては、更に画像のエッジ部（周辺部）のプロファイルが順テーパー、即ち画像周辺部の縦断面が画像表

10

20

30

40

50

面から基板接触面に向かってなだらかな傾斜を有する。これにより基板との密着性が優れるようになる。

上記のように本発明における一般式(Ⅰ)で表される顔料は紫外線の透過率が高いため、組成物中の顔料濃度を高くすることができる。これにより、色純度の高いカラーフィルターが得られる。従来であれば、顔料濃度を高くすると露光部と未露光部との差が出にくく、満足するパターンができない。

#### 【0017】

更に、本発明のカラーフィルター用感光性着色組成物は、顔料が微細に分散されているため、光の透過率が高くなり、粗大粒子による散乱が少ない。それにより、一層の高感度が得られ、得られるカラーフィルターが高解像力、高コントラストである。また、上記ラテントピグメントに比べ、安定な顔料を用いているため、常に一定した、優れた色度のカラーフィルターが得られる。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

##### (A) 顔料

本発明においては、顔料として一般式(Ⅰ)で表される顔料で、その顔料の平均粒子サイズが $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ であるものを含む。

式(Ⅰ)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ におけるアルキル基としては分岐していても分岐していなくともよく、好ましくは1～18個、更に好ましくは、1～12個、とりわけ好ましくは、1～6個の炭素原子を有しているのがよい。具体的には、メチル、エチル、イソプロピル、第二ブチル、第三ブチル、第三アミル基、オクチル、デシル、ドデシルまたはオクタデシル基等が挙げられる。

#### 【0019】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ におけるシクロアルキル基としては、好ましくは3～8個、更に好ましくは、3～6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアルケニル基としては、好ましくは2～8個、更に好ましくは、2～6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアルキニル基としては、好ましくは2～8個、更に好ましくは、2～6個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、エチニル基等が挙げられる。

#### 【0020】

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアリール基としては、好ましくは6～10個の炭素原子を有しているのがよく、具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアルキルカルバモイル基のアルキル基としては、上記のアルキル基と同様のものを挙げるができる。

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアリールカルバモイル基のアリール基としては、上記のアリール基と同様のものを挙げるができる。

$R_1$ 、 $R_2$ におけるアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、炭素数1～4個のものを挙げることができ、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等を挙げるができる。

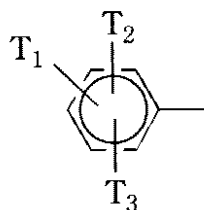
#### 【0021】

式(Ⅰ)において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ がアラルキル基を表わす場合には、特に、単環～三環式、更に好ましくは、単環式または二環式のアリール残基を含有するのがよい。具体的には、例えば、ベンジルおよびフェニルエチルが挙げられる。

式(Ⅰ)において、 $R_3$ および $R_4$ が炭素環式芳香族残基を表わす場合には、単環～四環式、とりわけ単環式または二環式残基、すなわちフェニル、ジフェニルまたはナフチルが好適である。具体的には下記式、

#### 【0022】

## 【化 5】



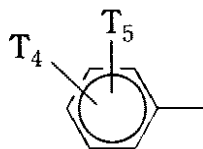
## 【 0 0 2 3 】

( 式中  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  は位置が相異なり、各々独立に水素、ハロゲン、カルバモイル、シアノ、トリフルオロメチル、炭素数 2 ~ 13 個のアルキルカルバモイル、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル、炭素数 1 ~ 12 個のアルコキシ、炭素数 1 ~ 12 個のアルキルメルカプト、炭素数 2 ~ 13 個のアルコシカルボニル、炭素数 2 ~ 13 個のアルカノイルアミノ、炭素数 1 ~ 12 個のモノアルキルアミノ、炭素数 2 ~ 24 個のジアルキルアミノ、非置換またはハロゲン、炭素数 1 ~ 12 個のアルキルもしくは炭素数 1 ~ 12 個のアルコキシによって置換された、フェノキシ、フェニルメルカプト、フェノシカルボニル、フェニルカルバモイルまたはベンゾイルアミノを表わす。 )

または、下記式、

## 【 0 0 2 4 】

## 【化 6】



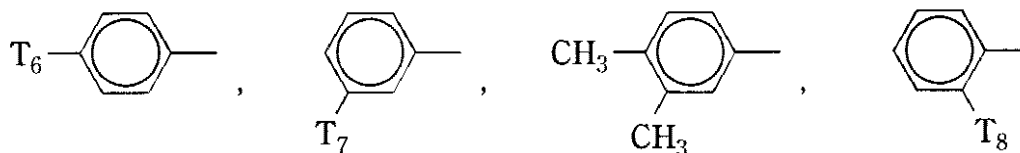
## 【 0 0 2 5 】

( 式中  $T_4$ 、 $T_5$  は位置が相異なり、各々独立に水素、塩素、臭素、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル、シアノ、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ、非置換または塩素もしくはメチルによって置換された、フェノキシ、カルバモイル、炭素数 2 ~ 5 個のアルキルカルバモイル、非置換または塩素、メチルもしくはメトキシによって置換されたフェニルカルバモイルを表わす。 )

または、下記式、

## 【 0 0 2 6 】

## 【化 7】



## 【 0 0 2 7 】

( 式中、 $T_6$  はメチル、イソブチル、塩基、臭素、メトキシ、フェノキシまたはシアノを表わし、 $T_7$  はメチル、塩素またはシアノを表わし、かつ  $T_8$  はメチルまたは塩素を表わす ) である。

## 【 0 0 2 8 】

式 ( I ) において、 $R_3$  および  $R_4$  が複素環式芳香族残基を表わす場合には、単環 ~ 三環式のもの好適である。これらのものは純複素環式であってもよく、また 1 個の複素環および 1 個または複数の縮合ベンゼン環を含有していてもよく、具体的には、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、クマリニル、ベンゾフラニル、ベンゾイミダゾリルまたはベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

炭素環式芳香族残基であっても複素環式芳香族残基であっても、例えば、欧州特許出願第 9 4 9 1 1 号に記載されているような通常の非水溶性化置換基を示すこともある。

【 0 0 2 9 】

一般式 ( I ) においては、 $R_1$ 、 $R_2$  は水素原子が好ましい、また、 $R_3$ 、 $R_4$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、ジアルキルアミノ基、ハロアルキル基あるいはハロゲン原子を置換基として有していてもよいフェニル基が好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明においては、上記顔料は一般式 ( I A ) で表される顔料が好ましい。中でも、R として水素原子、塩素原子、臭素原子、あるいはメチル基がより好ましく、特に R として塩素原子が好ましい。

上記一般式 ( I ) で表される顔料は、例えば米国特許第 4 , 4 1 5 , 6 8 5 号、欧州特許出願公開公報第 1 3 3 , 1 5 6 号又は特開昭 6 1 - 1 2 0 8 6 1 号公報に記載の方法により合成できる。

【 0 0 3 1 】

上記一般式 ( I ) で表される顔料は、単独もしくは色度調整のため他の顔料と併用して用いることができる。具体例を以下に示す。併用して用いることができる顔料としては、各種の黄色顔料や赤顔料が挙げられる。

黄色顔料としては、

C . I . P i g m e n t   Y e l l o w   1 1、2 4、3 1、5 3、8 3、9 3、9 9、1 0 9、1 1 0、1 1 7、1 2 9、1 3 8、1 3 9、1 5 0、1 5 1、1 6 7、1 8 5 が

挙げられる。

赤色顔料としては、

C . I . P i g m e n t   R e d   1 0 5、1 2 2、1 4 9、1 5 0、1 5 5、1 7 1、1 7 5、1 7 7、2 0 9、2 2 4、2 5 5 が挙げられる。

併用可能な顔料の使用量としては、本発明に関わる顔料 1 0 0 重量部に対して、2 0 0 重量部以下が好ましく、より好ましくは 1 0 0 重量部以下である。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、上記一般式 ( I ) で示される顔料は、平均粒子サイズが  $0.01 \mu\text{m}$  ~  $0.2 \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$  ~  $0.15 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$  ~  $0.1 \mu\text{m}$  である。

【 0 0 3 3 】

上記顔料は合成後、種々の方法で乾燥を経て供給される。通常は水媒体から乾燥させて粉末体として供給されるが、水が乾燥するには大きな蒸発潜熱を必要とするため、乾燥して粉末とさせるには大きな熱エネルギーを与える。

そのため、顔料は一次粒子が集合した凝集体 ( 二次粒子 ) を形成しているのが普通である。

【 0 0 3 4 】

このような凝集体を形成している顔料を微粒子に分散するのは容易ではない。そのため顔料をあらかじめ種々の樹脂で処理しておくことが好ましい。

これら樹脂として、後述する種々の樹脂を挙げることができる。

処理の方法としては、フラッシング処理やニーダー、エクストルーダー、ボールミル、2 本又は 3 本ロールミル等による混練方法がある。このうち、フラッシング処理や 2 本又は 3 本ロールミルによる混練法が微粒子化に好適である。

【 0 0 3 5 】

フラッシング処理は通常、顔料の水分散液と水と混和しない溶媒に溶解した樹脂溶液を混合し、水媒体中から有機媒体中に顔料を抽出し、顔料を樹脂で処理する方法である。この方法によれば、顔料の乾燥を経ることがないので、顔料の凝集を防ぐことができ、分散が容易となる。

2 本又は 3 本ロールミルによる混練では、顔料と樹脂又は樹脂の溶液を混合した後、高いシェア ( せん断力 ) をかけながら、顔料と樹脂を混練することによって、顔料表面に樹脂

10

20

30

40

50

をコーティングすることによって、顔料を処理する方法である。

【0036】

又、本発明においては、あらかじめアクリル樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂等で処理した加工顔料も都合良く用いることができる。

樹脂で処理された加工顔料の形態としては、樹脂と顔料が均一に分散している粉末、ペースト状、ペレット状が好ましい。また、樹脂がゲル化した不均一な塊状のものは好ましくない。

【0037】

本発明の組成物は、上記成分(A)顔料とともに、後述する(B)、(C)及び(D)成分、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を溶媒と混合し各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

混合機、分散機としては、従来公知のものを使用することができる。例を挙げると、ホモジナイザー、ニーダー、ボールミル、2本又は3本ロールミル、ペイントシェーカー、サンドグライNDER、ダイノミル等のサンドミルを挙げることができる。

【0038】

好ましい調製法としては、まず顔料と結着樹脂に溶剤を加え均一に混合した後、2本又は2本ロールを用い必要によっては加熱しながら混練し、顔料と結着樹脂を十分になじませ、均一の着色体を得る方法がある。

次に得られた着色体に溶媒を加え、必要に応じて分散剤や各種の添加剤を加え、ボールミル又はガラスビーズを分散メジアとして用いる各種のサンドミル例えばダイノミルを用いて分散を行なう。この時ガラスビーズの径が小さければ小さい程微小の分散体を得られる。この時、分散液の温度を一定にコントロールすることで再現性の良い分散結果が得られる。

【0039】

ここで得られた分散体は、必要に応じて遠心分離やデカンテーションによって粗大の粒子を取り除くことができる。

この様にして得られた分散液の顔料粒子の平均粒子径を上記の範囲にすることができる。この様にして得られた着色分散体は、(B)、(C)、(D)と混合され、感光性組成物として供される。

【0040】

又、顔料の感光性着色組成物の全固形成分中の顔料濃度は、5重量%から80重量%が好ましい。5重量%未満では、10 $\mu$ m以上の膜厚にしなければ色純度が上がりず実用上問題になった。80重量%を超えると、非画像部の地汚れや膜残りが生じやすい等の問題が生じた。好ましくは10重量%から60重量%である。

【0041】

次に本発明に供せられる(B)結着樹脂について説明する。

本発明の感光性着色組成物においては、下記アルカリ可溶性の樹脂、グラフト共重合体を結着樹脂として用いることができる。

これらのアルカリ可溶性の結着樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号明細書に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらのなかでベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/および他のモノマーとの多元共重合体が好適である。この他に水溶性ポリマーとして、2-ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシエチルメタクリレート、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニールアルコール等も有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンのポリエーテルなども有用である。

【0042】

また、特開平7-140654号に記載の2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

10

【0043】

また、結着樹脂と顔料分散剤を兼ねるものとして、特願平9-61457号に記載の下記に示すようなグラフト共重合体を用いることができる。

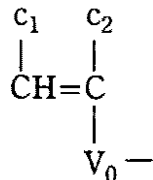
少なくとも、1 下記一般式(IIa)及び(IIb)で示される重合体成分のうちの少なくとも1種を含有する重合体主鎖の、一方の末端のみに下記一般式(A)で示される重合性二重結合基を結合して成る、重量平均分子量 $3 \times 10^4$ 以下の一官能性マクロモノマー、2 下記一般式(III)で示されるモノマー 3 四級アンモニウム塩モノマー、及び4 下記一般式(IV)で表される無置換又は置換酸アミド基を少なくとも1つ分子中に有するモノマーとから少なくとも成る共重合体。

20

【0044】

【化8】

一般式(A)



30

【0045】

〔式(A)中、 $\text{V}_0$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{P}_3)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{P}_3)-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表わす( $\text{P}_3$ は、水素原子又は炭化水素基を表わす)。

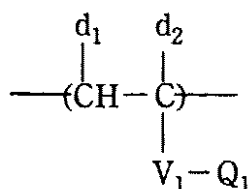
$c_1$ 、 $c_2$ は、互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-\text{COO}-\text{Z}$ 又は炭化水素を介した $-\text{COO}-\text{Z}$ ( $\text{Z}$ は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を示す)を表わす。〕

【0046】

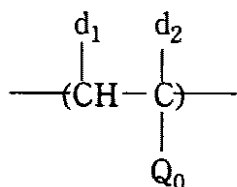
【化9】

40

## 一般式 (IIa)



## 一般式 (IIb)



10

## 【0047】

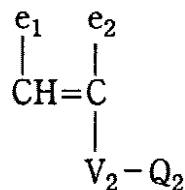
〔式(IIa)又は(IIb)中、 $\text{V}_1$ は、式(A)中の $\text{V}_0$ と同義である。 $\text{Q}_1$ は、炭素数1～18個の脂肪族基又は炭素数6～12個の芳香族基を表わす。 $d_1$ 、 $d_2$ は、互いに同じでも異なってもよく、式(A)中の $c_1$ 、 $c_2$ と同義である。 $\text{Q}_0$ は $-\text{CN}$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{T}$ を表わす。ここでTは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基又は $-\text{COOZ}$  ( $\text{Z}$ はアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を示す)を表わす。〕

20

## 【0048】

## 【化10】

## 一般式 (III)



30

## 【0049】

〔式(III)中、 $\text{V}_2$ は、式(IIa)中の $\text{V}_1$ と同義である。 $\text{Q}_2$ は、式(IIa)中の $\text{Q}_1$ と同義である。 $e_1$ 、 $e_2$ は互いに同じでも異なってもよく、式(A)中の $c_1$ 、 $c_2$ と同義である。〕

## 【0050】

## 【化11】



40

## 【0051】

〔式(IV)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は各々同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～18個の置換されてもよい炭化水素基を表し、また $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3$  ( $\text{R}_3$ は水素原子又は炭素数1～12個の炭化水素基を表す)を介して互いに結合して環を形成してもよい。〕

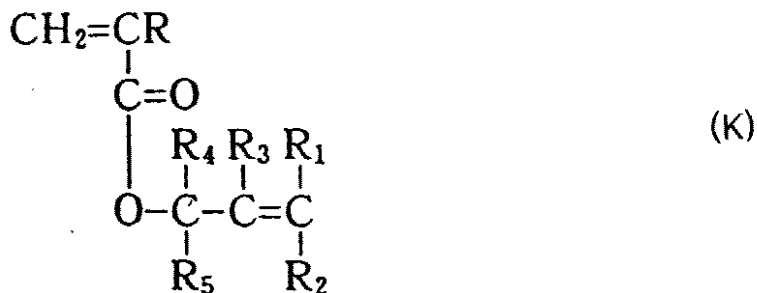
## 【0052】

また、結着樹脂として、特開平10-20496号公報に記載の下記ポリマーも用いることができる。そのポリマーは、下記一般式(K)で示されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られるポリマーである。

## 【0053】

50

## 【化 1 2】



10

## 【0054】

式 (K) 中、R は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$  は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はアリール基を表す。

## 【0055】

上記結着樹脂は、好ましくは重量平均分子量が  $1 \times 10^4$  以上の重合体が好ましく、より好ましくは重量平均分子量が  $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  である。

上記結着樹脂の組成物中の使用量は、組成物中の全固形分に対して 0.01 ~ 60 重量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 30 重量% である。

## 【0056】

次に、本発明の感放射線性化合物について説明する。

20

本発明の感放射線性化合物としては、重合性モノマーと光重合開始剤とから少なくとも構成される。

(1) 少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 100 以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物と

(2) ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物から選択された少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、および 3-アリール置換クマリン化合物

(3) 少なくとも一種のロフィン 2 量体

## 【0057】

(1) として、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で 100 以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭 48-41708 号、特公昭 50-6034 号、特開昭 51-37193 号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートをあげることが出来る。更に、日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300 ~ 308 頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

30

40

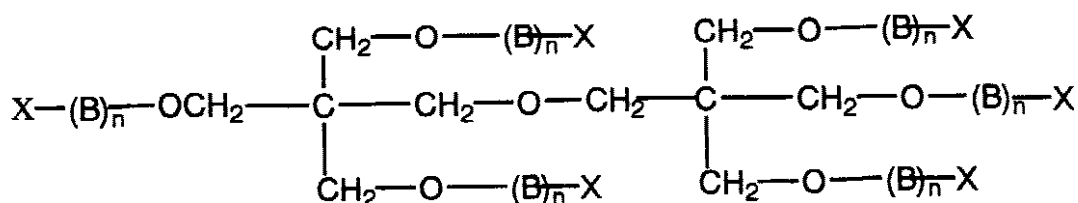
また、下記一般式 (B-1) あるいは (B-2) で示される化合物も使用することができる。

## 【0058】

## 【化 1 3】

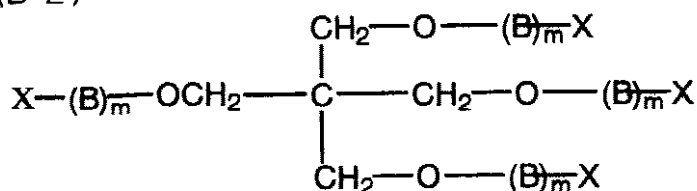
50

## 一般式(B-1)



10

## 一般式(B-2)



## 【0059】

(式(B-1)、(B-2)中、Bは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ および $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ のいずれかを表し；Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基および水素原子のいずれかを表し、しかも、式(B-1)中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は5個または6個であり、式(B-2)中のそれは3個または4個であり；nは、各々独立に0～6の整数を表し、しかも各nの合計は3～24であり；mは、各々独立に0～6の整数を表し、しかも各mの合計は2～16である。)

20

## 【0060】

これらの放射線重合性モノマーまたはオリゴマーは、本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば本発明の目的および効果を損なわない範囲で任意の割合で使用できる。使用量は感放射線性組成物の全固形分に対し5～90重量%、好ましくは10～50重量%である。

30

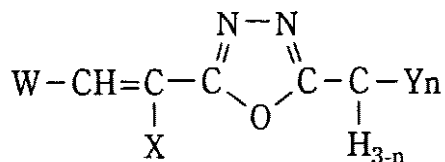
## 【0061】

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

## 【0062】

## 【化14】

## 一般式I



40

## 【0063】

ここでWは、置換された又は無置換のアリール基を、Xは水素原子、アルキル基又はアリール基を、Yは弗素原子、塩素原子又は臭素原子を、nは1～3の整数を表わす。

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

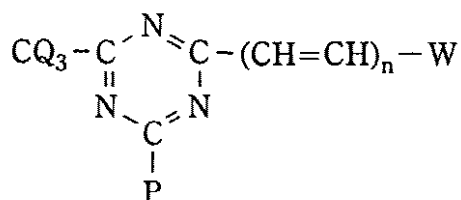
50

ハロメチル - s - トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭 59 - 1281 号公報に記載の下記一般式IIに示されるビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭 53 - 133428 号公報に記載の下記一般式IIIに示される 2 - (ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス - ハロメチル - s - トリアジン化合物及び下記一般式IVに示される 4 - (p - アミノフェニル) - 2 , 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物が挙げられる。

【0064】

【化15】

一般式II



10

【0065】

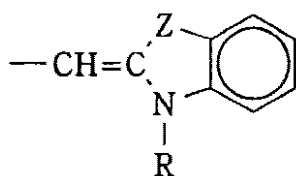
ここでQはBr、Clを表し、Pは - CQ<sub>3</sub>、- NH<sub>2</sub>、- NHR、- N(R)<sub>2</sub>、- OR (ただしRはフェニル又はアルキル基)、Wは任意に置換された芳香族、複素環式核又は下記一般式IIAで示されるものである。ここで、Zは - O - 又は - S - である。

20

【0066】

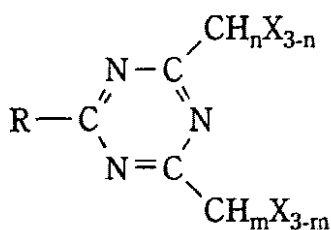
【化16】

一般式IIA



30

一般式III



【0067】

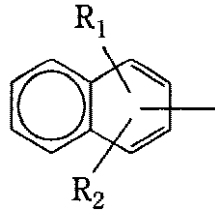
一般式III 中、XはBr、Clを表し、m、nは0～3の整数であり、Rは一般式IIIAで示される。R<sub>1</sub>はH又はOR (Rはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基)、R<sub>2</sub>はCl、Br、アルキル、アルケニル、アリール又はアルコキシ基を表す。

40

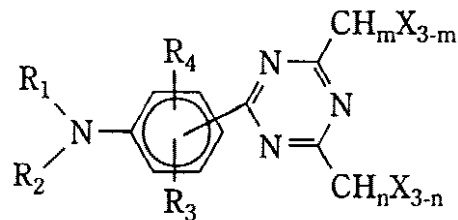
【0068】

【化17】

## 一般式IIIA



## 一般式IV



10

## 【 0 0 6 9 】

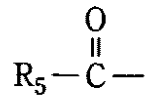
一般式IV中、 $R_1$ 、 $R_2$ は-H、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又は下記一般式IVA、IVBで示される。 $R_3$ 、 $R_4$ は-H、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。

20

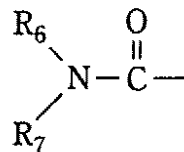
## 【 0 0 7 0 】

## 【 化 1 8 】

## 一般式IVA



## 一般式IVB



30

## 【 0 0 7 1 】

ここで $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は各々アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基及び置換アリール基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホニル誘導体等が挙げられる。 $X$ は-Cl、-Brを示し、 $m$ 、 $n$ は0、1又は2を表す。

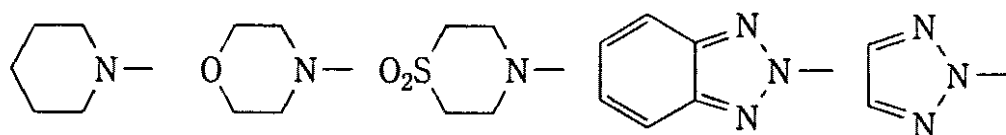
40

## 【 0 0 7 2 】

$R_1$ と $R_2$ がそれぞれと結合せる窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成する場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる。

## 【 0 0 7 3 】

## 【 化 1 9 】



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

10

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

20

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

30

40

50

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

【 0 0 7 7 】

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

【 0 0 7 8 】

これら開始剤には以下の増感剤を併用することができる。

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

【 0 0 7 9 】

3 - アリール置換クマリン化合物は、下記一般式 V で示される化合物を指す。R<sub>8</sub> は水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基 (好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基) を、R<sub>9</sub> は水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、下記一般式 V A で示される基 (好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、一般式 V A で示される基、特に好ましくは一般式 V A で示される基) を表す。

$R_{10}$ 、 $R_{11}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～8個のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8個のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、炭素数1～8個のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、置換されてもよい炭素数6～10個のアリール基（例えばフェニル基）、アミノ基、 $-N(R_{16})(R_{17})$ 、ハロゲン（例えば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ ）を表す。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、 $-N(R_{16})(R_{17})$ 、 $-Cl$ である。

【0080】

$R_{12}$ は置換されてもよい炭素数6～16個のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クミル基）を表す。置換基としてはアミノ基、 $-N(R_{16})(R_{17})$ 、炭素数1～8個のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8個のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、炭素数1～8個のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン（例えば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ ）が挙げられる。

10

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～8個のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）を表す。 $R_{13}$ と $R_{14}$ 及び $R_{16}$ と $R_{17}$ はまた互いに結合し窒素原子とともに複素環（例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等）を形成してもよい。

20

$R_{15}$ は水素原子、炭素数1～8個のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8個のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、置換されてもよい炭素数6～10個のアリール基（例えばフェニル基）、アミノ基、 $-N(R_{16})(R_{17})$ 、ハロゲン（例えば $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ ）を表す。

$Zb$ は $=O$ 、 $=S$ あるいは $=C(R_{18})(R_{19})$ を表す。好ましくは $=O$ 、 $=S$ 、 $=C(CN)_2$ であり、特に好ましくは $=O$ である。

$R_{18}$ 、 $R_{19}$ はそれぞれ、シアノ基、 $-COOR_{20}$ 、 $-COR_{21}$ を表す。 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ はそれぞれ炭素数1～8個のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基）、炭素数1～8個のハロアルキル基（例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など）、置換されてもよい炭素数6～10個のアリール基（例えばフェニル基）を表す。

30

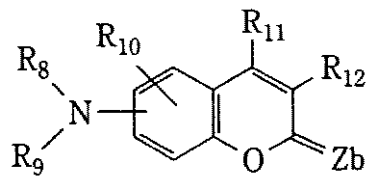
【0081】

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

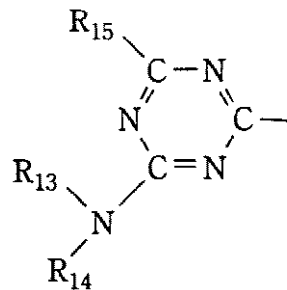
【0082】

【化20】

一般式V

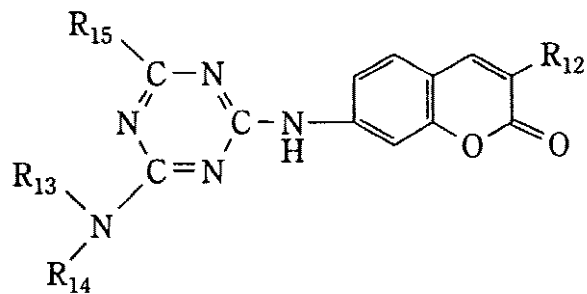


一般式VA



10

一般式VI



20

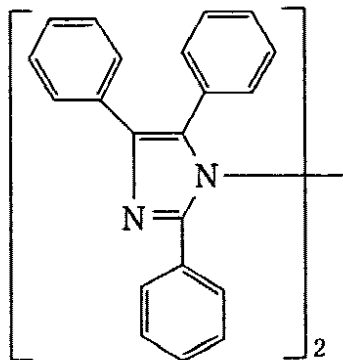
【 0 0 8 3 】

30

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

【 0 0 8 4 】

【 化 2 1 】



40

【 0 0 8 5 】

その具体例としては、2 - ( o - クロルフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - ( o - フルオロフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - ( o - メトキシフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - ( p - メトキシフェニル ) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - ( p - ジメトキシフェニル )

50

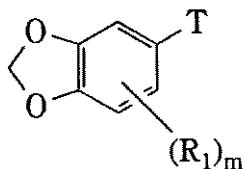
- 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (2, 4 - ジメトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (p - メチルメルカプトフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0086】

本発明において光重合開始剤としては、下記一般式 (C) ~ (H)、(J) も使用することができる。

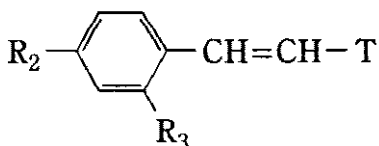
【0087】

【化22】

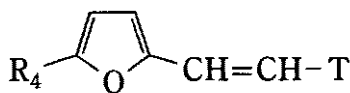


(C)

10

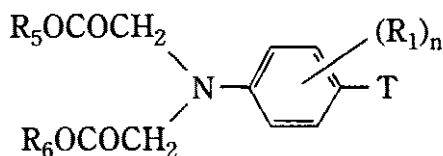


(D)

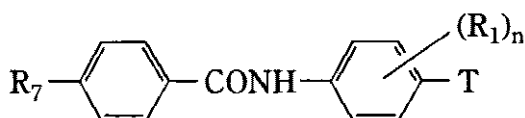


(E)

20

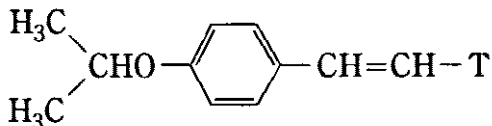


(F)



(G)

30



(H)

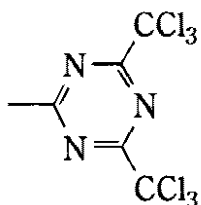
【0088】

式 (C) ~ (H) 中、 $R_1$  は各々独立に、水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 $R_2$  及び  $R_3$  は、各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 3 個のアルコキシ基を示し、 $R_2$  あるいは  $R_3$  のいずれか一方はアルコキシ基であり、 $R_4$  は水素原子、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 $R_5$  及び  $R_6$  は各々独立に炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基を示し、 $R_7$  は水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 3 個のアルキル基又はアルコキシ基を示す。T は、下記式、

【0089】

【化23】

40



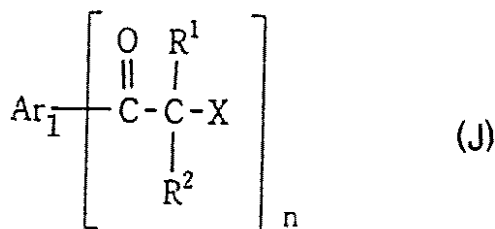
【 0 0 9 0 】

で示される基を示す。m は 1 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を示す。

【 0 0 9 1 】

【 化 2 4 】

10



【 0 0 9 2 】

式 ( J ) 中、n は 1 または 2 であり、

Ar<sub>1</sub> は n が 1 のときフェニル基または塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、-SR<sup>9</sup>、  
-R<sup>10</sup>、-OR<sup>10</sup>、-SR<sup>10</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>、-S-フェニル、-O-フェニルもしくは  
モルホリノ基で置換されたフェニル基を表わし ( R<sup>10</sup> は炭素原子数 1 ないし 9 のアルキル  
基を表す )、Ar<sub>1</sub> は n が 2 のとき、フェニレン-T-フェニレン基 ( T は -O-、-S-  
または -CH<sub>2</sub>- を表わす ) を表わす。

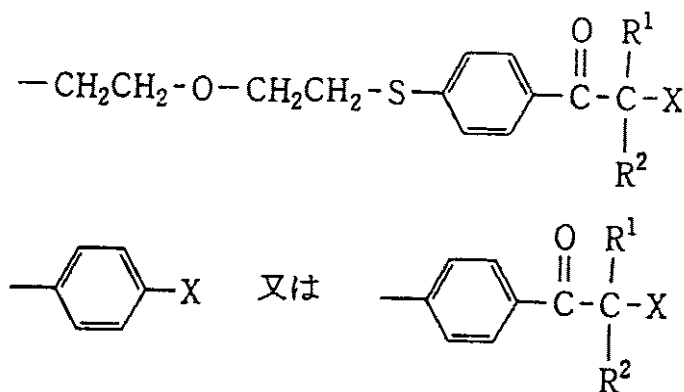
20

R<sup>9</sup> は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基、炭素  
原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニルアルキル基、フェニルヒ  
ドロキシアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、-CH<sub>2</sub>-CH  
<sub>2</sub>OH、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OOC-CH=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-COOR<sup>11</sup> ( R<sup>11</sup> は炭素原  
子数 1 ないし 9 のアルキル基を表す )、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOR<sup>12</sup> ( R<sup>12</sup> は炭素原子数  
1 ないし 4 のアルキル基を表す )、

30

【 0 0 9 3 】

【 化 2 5 】



40

【 0 0 9 4 】

を表し、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は同じでも異なってもよく、-COOR<sup>12</sup> ( R<sup>12</sup> は前記と同義である ) で置換  
されうる炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、または炭素原子数 7 ないし 9 のフェニルア  
ルキル基を表わし、また R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は一緒になって炭素原子数 4 ないし 6 のアルキレン基  
を表わしてもよい、

X はモルホリノ基、-N(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)、-OR<sup>6</sup> もしくは -O-Si(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)

50

2 を表わし、

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は同じでも異なってもよく、炭素原子数1ないし12のアルキル基、-OR<sup>10</sup>で置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基、またはアリル基を表わし、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は一緒になって、-O-、-NH-もしくは-N(R<sup>10</sup>)-を介していてもよい炭素原子数4ないし5のアルキレン基を表わし、

R<sup>6</sup>は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、アリル基、または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、

R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は同じでも異なってもよく、炭素原子数1ないし4のアルキル基またはフェニル基を表わす。

#### 【0095】

本発明では、以上の開始剤の他に他の公知のものも使用することができる。

米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号および第2,367,670号明細書に開示されているカルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に開示されている炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号および第2,951,758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物。

#### 【0096】

開始剤の使用量はモノマー固形分に対し、0.01重量%~50重量%、好ましくは1重量%~20重量%である。開始剤の使用量が0.01重量%より少ないと重合が進み難く、また、50重量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなる。

#### 【0097】

本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

#### 【0098】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、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バインダーポリマー(A)以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；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；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

#### 【0099】

また、放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル

10

20

30

40

50

酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

10

#### 【0100】

本発明では必ずしも必要ではないが、顔料の分散性を向上させる分散剤を添加することができる。これらの分散剤としては、多くの種類の分散剤が用いられるが、例えば、フタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 7 4 5（森下産業製））；オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社油脂化学工業製）、W 0 0 1（裕商製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップE F 3 0 1、E F 3 0 3、E F 3 5 2（新秋田化成製）、メガファックF 1 7 1、F 1 7 2、F 1 7 3（大日本インキ製）、フロラードF C 4 3 0、F C 4 3 1（住友スリーエム製）、アサヒガードA G 7 1 0、サーフロンS 3 8 2、S C - 1 0 1、S C - 1 0 2、S C - 1 0 3、S C - 1 0 4、S C - 1 0 5、S C - 1 0 6 8（旭硝子製）等のフッ素系界面活性剤；W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商製）等のアニオン系界面活性剤；E F K A - 4 6、E F K A - 4 7、E F K A - 4 7 E A、E F K A ポリマー1 0 0、E F K A ポリマー4 0 0、E F K A ポリマー4 0 1、E F K A ポリマー4 5 0（以上森下産業製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド1 5、ディスパースエイド9 1 0 0（サンノブコ製）等の高分子分散剤；ソルスパース3 0 0 0、5 0 0 0、9 0 0 0、1 2 0 0 0、1 3 2 4 0、1 3 9 4 0、1 7 0 0 0、2 0 0 0 0、2 4 0 0 0、2 6 0 0 0、2 8 0 0 0などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ株式会社製）；その他イソネットS - 2 0（三洋化成製）が挙げられる。

20

30

#### 【0101】

これらの分散剤は、単独で用いてもよくまた2種以上組み合わせて用いてもよい。このような分散剤は、顔料分散液中に、通常顔料100重量部に対して0.1～50重量部の量で用いられる。

本発明の感放射線性組成物には以上の他に、更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4 - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2 - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 - メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

40

#### 【0102】

本発明の組成物を調製する際に使用する溶媒としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

#### 【0103】

3 - オキシプロピオン酸メチル、3 - オキシプロピオン酸エチルなどの3 - オキシプロピ

50

オン酸アルキルエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

【0104】

ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

【0105】

プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【0106】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。

【0107】

本発明の組成物は、基板に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線性組成物層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、着色されたパターンを形成する。この際に使用される放射線としては、特にg線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0108】

基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックスガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられる。これらの基板は、一般的には各画素を隔離するブラックストライプが形成されている。

【0109】

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

有機溶剤としては、本発明の組成物を調整する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

【0110】

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 1 】

## 【実施例】

本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## (実施例 - 1)

・赤顔料 (本発明の顔料\*) 1 0 0 部

・ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 (7 0 / 3 0 モル比) 1 0 0 部

重量平均分子量 ; 3 0 , 0 0 0

・シクロヘキサノン 1 4 0 部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 6 0 部

10

( \* 本発明の顔料として、上記一般式 ( I A ) における R がいずれも塩素原子を表すものを用いた。以下これを ( I A - 1 ) と称す。 )

を 2 本ロールミルで混練した。

## 【 0 1 1 2 】

得られた混練物を粉碎した後、顔料濃度が 1 5 wt % になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、顔料分散剤としてディスパーエイド 1 6 3 ( ピックケミー社製顔料分散剤 ) を顔料に対し 2 0 wt % 添加しビーズミル ( ダイノミル : シンマルエンタープライゼス社製分散機 ) で分散した。粒子サイズを遠心透過式粒子サイズ測定機 C A P A - 7 0 0 ( 堀場製作所 ) で測定したところ平均で 0 . 0 7  $\mu$  m であった。

得られた分散物を用いて下記の組成物を作製し、カラーフィルター用ガラス基板に 1 . 2  $\mu$  m の膜厚に塗布した。2 . 5 kW の超高压水銀灯を使用しマスクを通して 1 0 0 m j / c m <sup>2</sup> の露光量で照射した。0 . 2 5 % の炭酸ナトリウム水溶液で 2 5 4 0 秒現像した。2 3 0 3 0 分間ポストバークした後、色度計 M C P D - 1 0 0 0 ( 大塚電子製 ) で色度を測定した。

20

## 【 0 1 1 3 】

・上記分散液 ( 顔料濃度 1 4 wt % ) 3 0 0 部

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 3 0 部

・ 4 - { o - ブロモ - p - N , N - ジ ( エトキシカルボニル ) アミノフェニル } 2 , 6 - ジ ( トリクロロメチル ) - S - トリアジン 0 . 5 部

30

・イルガキュア 9 0 7 0 . 5 部

・ハイドロキノンモノメチルエーテル 0 . 0 1 部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 部

## 【 0 1 1 4 】

色度、現像ラチチュード、画像荒れ、エッジプロファイル、粒子サイズについて下記のよう

に評価した。

( 評価法と評価基準 )

・色度 : 色度計 M C P D - 1 0 0 0 ( 大塚電子製 ) で測定した。

C I E ( 国際照明委員会 ) X Y Z 系表示法の Y x y 値で表示

Y 値の大きい程、明度が大 ( 明るい ) なことを示す。

40

・現像ラチチュード : 2 5  $\mu$  m の線幅変化を測定し、線幅の変動幅  $\pm$  1 0 % を与える現像時間幅が

4 0 秒以上ある時 ;

3 0 以上 4 0 秒未満 ;

3 0 秒未満の時 ; x

## 【 0 1 1 5 】

・画像荒れ : 2 5  $\mu$  m のネガ / ポジ線幅が 1 / 1 に再現される現像時間での画像部の表面の荒れ具合を S E M 観察により評価

; 表面荒れが観察されないもの

x ; 表面荒れが明らかに観察されるもの

50

- ；表面荒れが少し観察されるもの
- ・エッジプロファイル：25  $\mu\text{m}$ 線幅の断面をSEM観察
    - ；順テーパー
    - ×；逆テーパー
    - ；垂直
  - ・粒子サイズ：遠心透過式粒子サイズ測定機（CAPA-700 堀場製作所製）で測定した平均サイズ

【0116】

(比較例-1)

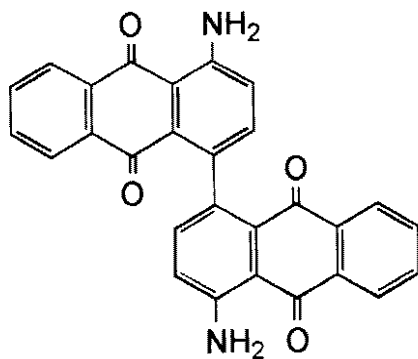
実施例-1において用いた顔料IA-1を、PR-177（下記構造）に代えた以外は同様に感光性組成物を作製し評価した。

10

【0117】

【化26】

PR-177



20

【0118】

(実施例2~6)

実施例-1において用いた顔料IA-1を、表-1に記載したように、別途分散したPR-177や各種Y顔料（PY-139、PY-150、PY-185）と併用した以外は、実施例-1と同様にして感光性組成物を作製し、同様の方法で評価した。

30

【0119】

(比較例2)

実施例-1において用いた顔料IA-1の分散を平均粒子サイズが0.30  $\mu\text{m}$ になるよう分散した。これ以外は、実施例-1と同様にして感光性組成物を作製し、同様の方法で評価した。

上記実施例、比較例の評価結果を下記表-2に示す。

【0120】

【表1】

表-1

実施例	顔料-1	顔料-2	顔料-3
実施例-1	I A-1 100 部		
比較例-1	PR-177 100 部		
比較例-2	I A-1 100 部		
実施例-2	I A-1 90 部	PY-139 10 部	
実施例-3	I A-1 90 部	PY-150 10 部	
実施例-4	I A-1 90 部	PY-185 10 部	
実施例-5	I A-1 50 部		PR-177 50 部
実施例-6	I A-1 40 部	PY-139 30 部	PR-177 30 部

10

【0121】

【表2】

表-2

	色 度			現像ラチチュード	画像荒れ	エッジプロ ファイル	粒子サイズ
	Y	x	y				
実施例-1	26.4	0.560	0.311	○	○	○	0.07 $\mu$ m
比較例-1	17.3	0.560	0.295	×	×	×	0.10 $\mu$ m
比較例-2	23.8	0.558	0.310	×	×	×	0.30 $\mu$ m
実施例-2	24.9	0.580	0.320	○	○	○	0.11 $\mu$ m
実施例-3	25.0	0.584	0.323	○	○	○	0.13 $\mu$ m
実施例-4	25.2	0.583	0.325	○	○	○	0.11 $\mu$ m
実施例-5	19.0	0.605	0.308	△	○	△	0.09 $\mu$ m
実施例-6	22.4	0.559	0.311	△	○	△	0.10 $\mu$ m

20

30

【0122】

実施例-1～-6は、色度測定値も明度が高いことを示し、また現像ラチチュードが広く、画像荒れが少なく、エッジプロファイルが順テーパーであり優れた性能を有していた。一方、比較例-1は、実施例-1に比べ現像ラチチュードが狭く、画像荒れが大きく、エッジプロファイルが垂直から逆テーパーであることが分かった。比較例-2は、色度は満足するが現像ラチチュード、画像荒れ、エッジプロファイルは満足できるものではなかった。

【0123】

(比較例3)

ラテントビグメントの例として特開平8-6264号公報の実施例1に記載の方法で得られたフィルムを200～30秒加熱して着色化した。その後、240℃に30分加熱したところ、明らかな色度変化を示した。この色度変化は  $S_{Ab} = 10.5$  であった。一方、本願の実施例-1の着色フィルムを同様に、240℃に30分加熱したところ、色度はほとんど変化せず、 $E_{UV} = 1.4$  であった。ここで、 $E_{UV}$  とは、 $L^* U^* V^*$  表色系における色差を意味する。

40

【0124】

本発明に関わる顔料 I A-1 と従来使われてきた P R-177 の透過スペクトルの比較をした。I A-1 は600～610 nmの主透過域の透過率が高く、350 nmから430 nm付近の透過率も高い。紫外線部の不要な吸収が少ないため重合に必要な露光が有効である。

50

【 0 1 2 5 】

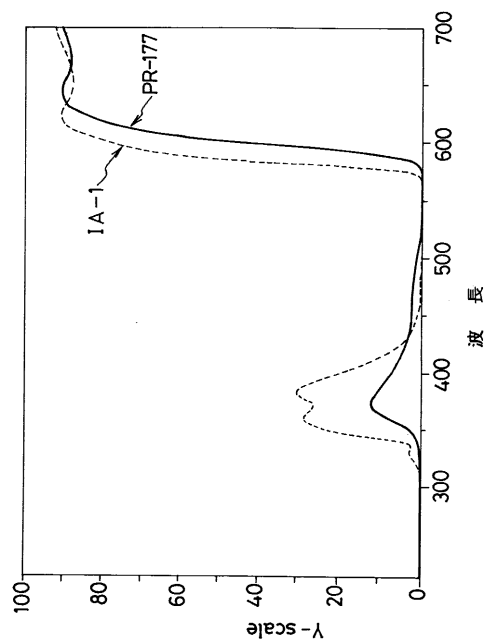
【 発 明 の 効 果 】

本発明のカラーフィルター用感光性着色組成物は、高感度で、得られるカラーフィルターの透過率、コントラスト、解像力が高く、一定した優れた色度を有するものが得られる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明に関わる顔料 I A - 1 と従来使われてきた P R - 1 7 7 の透過スペクトルを示す。

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/033 (2006.01) G 0 3 F 7/033

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 鈴木 信雄

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 井上 浩治

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 加藤 直己

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルムオーリン株式会社内

審査官 柏崎 康司

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 9 6 3 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 1 4 8 2 4 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 6 0 3 0 9 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 2 7 9 1 1 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 0 0 3 5 2 1 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 9 8 9 7 3 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 0 5 9 8 9 ( J P , A )  
特開昭 5 7 - 1 7 2 9 3 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 8 0 2 2 5 ( J P , A )  
特開平 6 0 - 1 2 9 7 3 9 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 6 6 8 2 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 7 6 5 1 1 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 4 8 2 1 7 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 7 9 1 1 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02B 5/20 -5/28