

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-194516

(P2012-194516A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 501	2H048
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	2H125
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031	4J100
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2011-96613 (P2011-96613)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成23年4月22日 (2011.4.22)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(31) 優先権主張番号	特願2010-102683 (P2010-102683)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(32) 優先日	平成22年4月27日 (2010.4.27)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(31) 優先権主張番号	特願2010-150508 (P2010-150508)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(32) 優先日	平成22年6月30日 (2010.6.30)	(72) 発明者	中村 秀之 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山▲崎▼ 健太 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-42600 (P2011-42600)		
(32) 優先日	平成23年2月28日 (2011.2.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ及びそれを備えた表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 線幅感度が高く、直線性に優れ、現像におけるしわ発生が抑制され、耐熱性に優れた硬化膜が形成され、ポストバーク後の輝度低下が小さいパターンを形成しうる着色感光性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 着色剤、(B) 分子内にアリルメタクリレート化合物からなる構造単位、及びN位-置換マレイミド基を有するアクリレート化合物構造単位から選択される構造単位を含むバインダー樹脂、(C) 重合性化合物、(D) チオフェンを含むカルバゾール構造を有するオキシム化合物からなる光重合開始剤、及び(E) 溶剤を含有し、(D) 光重合開始剤の含有量が、5質量%~15質量%である着色感光性樹脂組成物。

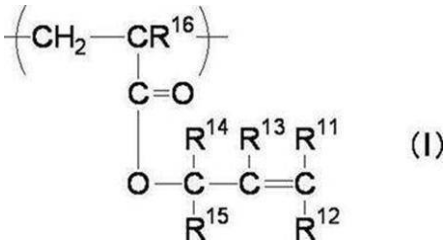
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、(A)着色剤、(B)分子内に(B-1)下記一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)下記一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂、(C)重合性化合物、(D)下記一般式(III)で表される光重合開始剤、及び(E)溶剤を含有し、前記(D)光重合開始剤の含有量が着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して5質量%~15質量%である着色感光性樹脂組成物。

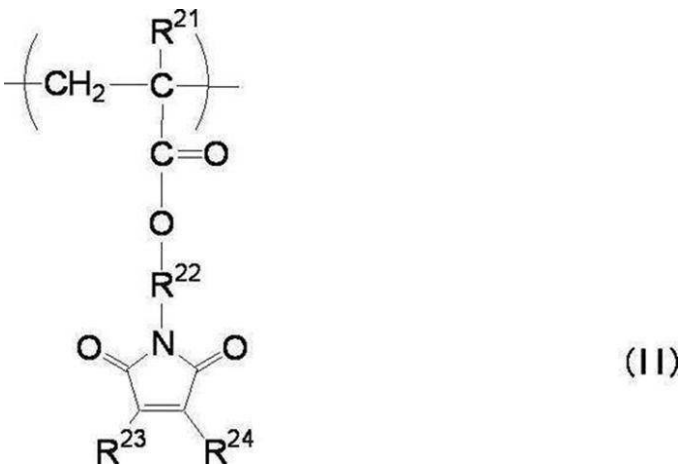
【化 1】



10

一般式(I)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ はそれぞれ独立に、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し、 R^{16} は水素原子又はメチル基を表す。

【化 2】

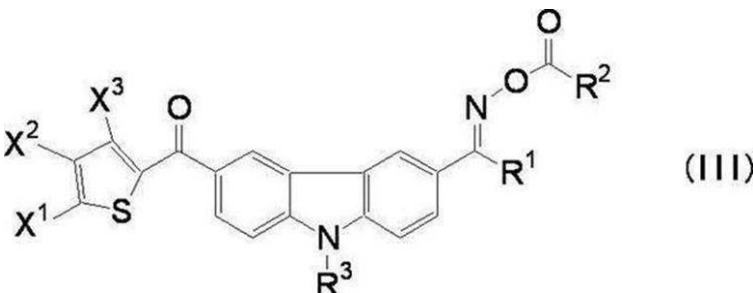


20

30

一般式(II)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は炭素数1~6のアルキレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数4以下のアルキル基であるか、いずれか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、 R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して炭素環を形成する基を表す。

【化 3】



40

一般式(III)中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^1 は $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ 、又は $-\text{CN}$ を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{SR}$ 、又は

50

- N R R ' を表す。R 及び R ' は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、複素環基を表し、これらの基は、ハロゲン原子及び複素環基からなる群より選択される 1 以上で置換されていてもよく、該アルキル基、及びアラルキル基におけるアルキル鎖を構成する炭素原子の 1 以上が、不飽和結合、エーテル結合、又はエステル結合に置き換わっていてもよく、R 及び R ' は互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項 2】

さらに、(F) 多官能チオール化合物から選ばれる増感剤を含む請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (B) バインダー樹脂が、分子内に、(B-1) 一般式 (I) で表される構造単位、(B-2) N 位 - 置換マレイミド基を有する構造単位、及び (B-3) 一般式 (II) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造単位を 50 モル% ~ 90 モル% と、酸性基を有する構造単位と、を含み、重量平均分子量が 10000 ~ 100000 の範囲にある樹脂である請求項 1 又は請求項 2 に記載の着色感光性樹脂組成物

10

【請求項 4】

紫外光レーザー露光用である請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、

20

前記着色層に対してパターン様に紫外光レーザーによる露光を行い、露光部を硬化させる露光工程と、

前着色層の未硬化部を現像により除去してパターンを形成する現像工程と、

を含むパターン形成方法。

【請求項 6】

前記紫外光レーザーの露光波長が 300 nm ~ 380 nm の範囲である請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

前記紫外光レーザーが 20 Hz ~ 2000 Hz の周波数で発振されるパルスレーザーである請求項 5 又は請求項 6 に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 8】

請求項 5 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法により、基板上に着色パターンを形成する工程を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のカラーフィルタを備えた表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、着色感光性樹脂組成物、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ及びそれを備えた表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶表示装置の開発は、画面が比較的小面積であるパソコン、モニターの用途から、画面が大型でしかも高度な画質が求められるテレビ用途にも展開されている。

テレビ用途では、従来モニター用途に比べて、より高度な画質、すなわち、コントラスト、及び色純度の向上が求められている。コントラスト向上のために、カラーフィルタの形成に用いる着色感光性樹脂組成物に使用する着色剤 (有機顔料等) の粒子サイズが、より微小なものが求められている。また、色純度向上のため、該着色感光性樹脂組成物の

50

固形分中に占める着色剤（有機顔料）の含有率としては、より高いものが求められている。

【0003】

上記のような要求に対して、顔料の粒子径をより微細化すると共に、分散性のより高い顔料分散組成物が必要とされる。顔料の分散性を高めるためには、通常、例えばフタロシアン顔料の表面を、その誘導体化合物で改質しており、改質された表面に吸着しやすい極性官能基を有する低分子量の樹脂などの分散剤を用いて、顔料の分散性および分散安定性を図りつつ、顔料、表面改質剤、分散剤を含む顔料分散組成物を得ている。そして、得られた顔料分散組成物に、更にアルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤及びその他成分を添加して感光性組成物とし、これを用いてフォトリソ法などによりカラーフィルタを得ている。

10

【0004】

顔料が微細化し、且つ顔料の含有率が高くなると、フォトリソ法で画像パターンを形成したとき、線幅感度が低くなる（線幅が細くなる）などの問題があった。TV用途では特に安価にカラーフィルタを提供することが求められているが、上記した現像工程を中心とした問題は、露光工程において露光量を上げる、即ち露光時間を長くする必要性が生じた。このことにより歩留まりを下げ、生産性を悪化させるので改良が求められていた。

上記の問題点を解決するため、カラーフィルタ用の感光性樹脂組成物に用いる光重合開始剤の改良により線幅感度を向上させる試みが数多く提案されている。例えば、特定の構造のトリアジン系化合物を使用した光重合性組成物（例えば、特許文献1参照。）や、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、チオキサントン系化合物を1つ又は2つ以上混合使用したカラーフィルタ用フォトレジスト（例えば、特許文献2参照。）などが開示されている。

20

【0005】

また、他の提案として、着色感光性樹脂組成物中のバインダー樹脂と重合性化合物とを合計してなる有機化合物における平均二重結合当量を規定し、さらにバインダー樹脂の分子量を特定することで、焼成により順テーパ形状を形成する技術が開示されている（特許文献3参照。）。

さらに、紫外光レーザーによる露光用の着色感光性樹脂組成物ではないが、アリル基を含むバインダー樹脂を用いることによって、高感度で現像ラチチュードの広い着色樹脂組成物を調製することが提案されている（例えば、特許文献4、5参照。）。また、N-フェニルマレイミド共重合体をバインダー樹脂に用いることによって、色再現の良好な青色カラーフィルタ用感光放射線性組成物を提供することが提案されている（例えば、特許文献6参照。）しかしながら、これらの技術では紫外光レーザーによる露光工程、現像工程での生産性が劣り、十分な生産性を確保できず、従ってカラーフィルタの価格を低減できないものであった。

30

【0006】

露光工程、現像工程の生産性を上げるために、レーザー光で露光し、パターン成形することが提案されている（例えば、特許文献7参照。）。レーザーは通常用いられている水銀ランプと異なり、直進性が高く、出力も大きく、また焦点を絞ることも可能であり、露光工程でのパターン形成のマスクが不要であるという特徴を持つものとして期待されている。しかしながら、上記した先行技術をもってしても、現像工程で画素表面が粗くなったり、パターンの線幅感度が十分でなかったり等、着色感光性樹脂組成物に要求される特性を満足するものではなかった。また、カラーフィルタのトータルとしてのコストを下げるという点で、露光装置としては、大きなフォトマスクを使用しないものが提案されている。（例えば、特許文献8、9参照。）。しかし、具体的な材料の提示はなく、それらの装置に適合した材料の提案が望まれていた。

40

【0007】

また、青色の着色感光性樹脂組成物に於いては、露光領域に青色の着色剤自身の吸収が強く、高感度の開始剤が望まれていた。このような開始剤としてはオキシム系開始剤やケ

50

トオキシム系開始剤の使用が考えられるが、開始剤起因の着色によるポストバーク後の輝度低下が大きく、ポストバークを行っても着色を生じない開始剤が要望されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-289611号公報

【特許文献2】特開平9-80225号公報

【特許文献3】特開2007-93811号公報

【特許文献4】特開平10-20496号公報

【特許文献5】国際公開2007/29871号パンフレット

10

【特許文献6】特許第3632532号公報

【特許文献7】特開2003-287614号公報

【特許文献8】特開2008-76709号公報

【特許文献9】特開2008-51866号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、線幅感度が高く、現像におけるレチキュレーション（しわ）発生が生じにくく、硬化した膜は耐熱性に優れ、ポストバーク後の輝度低下が小さく、直線性に優れた着色パターンを形成しうる着色感光性樹脂組成物、特に、カラーフィルタの着色画素などの形成に好適な紫外光レーザー露光用着色感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

20

本発明のさらなる課題は、該着色感光性樹脂組成物を用いた、形状と輝度に優れた着色パターンが形成されるパターン形成方法、およびカラーフィルタの製造方法、さらには、パターン形状と輝度が良好な着色パターンを有するカラーフィルタ、該カラーフィルタを備えた表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は鋭意検討した結果、以下の方法によって、上記課題を解決することを見出した。

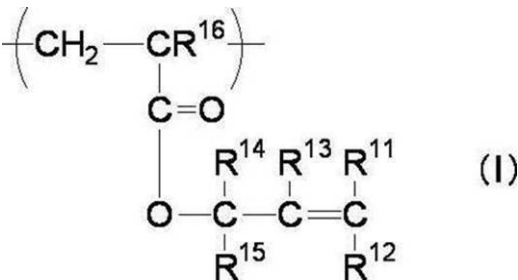
【0011】

30

< 1 > 少なくとも、(A)着色剤、(B)分子内に(B-1)下記一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)下記一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂、(C)重合性化合物、(D)下記一般式(III)で表される光重合開始剤、及び(E)溶剤を含有し、前記(D)光重合開始剤の含有量が着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して5質量%~15質量%である着色感光性樹脂組成物。

【0012】

【化1】



40

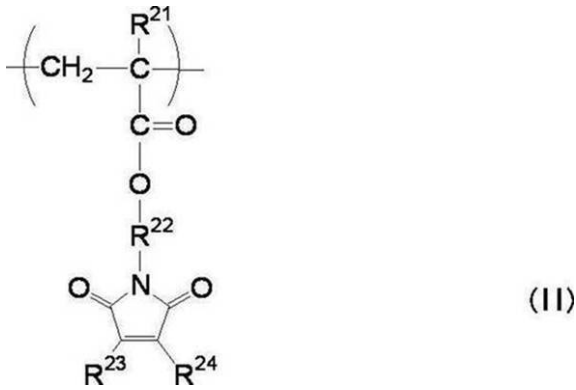
【0013】

一般式(I)中、R¹¹~R¹⁵はそれぞれ独立に、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し、R¹⁶は水素原子又はメチル基を表す。

【0014】

50

【化2】



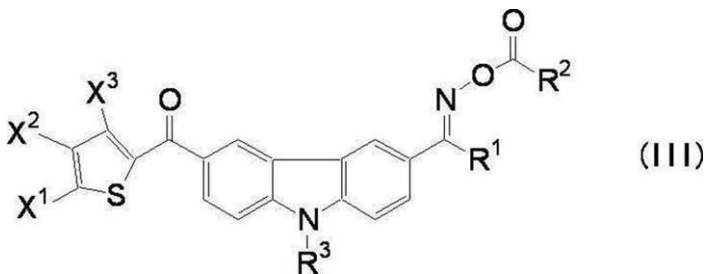
10

【0015】

一般式(II)中、 R^{21} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{22} は炭素数1~6のアルキレン基を表す。 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に炭素数4以下のアルキル基であるか、いずれか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、 R^{23} 及び R^{24} が互いに結合して炭素環を形成する基を表す。

【0016】

【化3】



20

【0017】

一般式(III)中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^1 は $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、 $-CONRR'$ 、又は $-CN$ を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、又は $-NRR'$ を表す。 R 及び R' は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、複素環基を表し、これらの基は、ハロゲン原子及び複素環基からなる群より選択される1以上で置換されていてもよく、該アルキル基、及びアラルキル基におけるアルキル鎖を構成する炭素原子の1以上が、不飽和結合、エーテル結合、又はエステル結合に置き換わっていてもよく、 R 及び R' は互いに結合して環を形成していてもよい。

30

【0018】

<2> さらに、(F)多官能チオール化合物から選ばれる増感剤を含む<1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<3> 前記(B)バインダー樹脂が、分子内に、(B-1)一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を50モル%~90モル%と、酸性基を有する構造単位と、を含み、重量平均分子量が10000~100000の範囲にある樹脂である<1>又は<2>に記載の着色感光性樹脂組成物。

40

<4> 紫外光レーザー露光用である<1>~<3>のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

【0019】

<5> <1>~<4>のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層に対してパターン様に紫外光レーザーによる露光を行い、露光部を硬化させる露光工程と、前着色層の未硬化部を現像により除去してパターンを形成する現像工程と、を含むパターン形成方法。

<6> 前記紫外光レーザーの露光波長が300nm~380nmの範囲である<5>に

50

記載のパターン形成方法。

【0020】

<7> 前記紫外光レーザーが20Hz~2000Hzの周波数で発振されるパルスレーザーである<5>又は<6>に記載のパターン形成方法。

<8> <5>~<7>のいずれか1項に記載のパターン形成方法により、基板上に着色パターンを形成する工程を含むカラーフィルタの製造方法。

<9> <8>に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

<10> <9>に記載のカラーフィルタを備えた表示装置。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、線幅感度が高く、現像におけるレチキュレーション(しわ)発生が生じにくく、硬化した膜は耐熱性に優れ、ポストバーク後の輝度低下が小さく、直線性に優れた着色パターンを形成しうる着色感光性樹脂組成物、特に、カラーフィルタの着色画素などの形成に好適な紫外光レーザー露光用着色感光性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、該着色感光性樹脂組成物を用いた、形状と輝度に優れた着色パターンが形成されるパターン形成方法、およびカラーフィルタの製造方法、さらには、パターン形状と輝度が良好な着色パターンを有するカラーフィルタ、該カラーフィルタを備えた表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

着色感光性樹脂組成物

本発明の着色感光性樹脂組成物は、少なくとも、(A)着色剤、(B)分子内に(B-1)下記一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)下記一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂(以下、適宜「(B)バインダー樹脂」と称する。)、(C)重合性化合物、(D)下記一般式(III)で表される光重合開始剤、及び(E)溶剤を含有し、前記(D)光重合開始剤の含有量が着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して5質量%~15質量%であることを特徴とする。

以下に本発明の着色感光性樹脂組成物の各構成成分について詳述する。

【0023】

<(A)着色剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(A)着色剤の少なくとも1種を含む。

本発明の着色感光性樹脂組成物における(A)着色剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物の固形分に対して質量分率で15質量%~60質量%である。(A)着色剤の含有量が、15質量%未満であると、所望の色相にするためには膜厚を厚く設定しなければならず、現像しにくくなったり、タクトタイムが延びてしまったりといった問題が生じる。一方、(A)着色剤の含有量が、60質量%を超えると、現像時間が長くなり、また、プロファイル形状も逆エッジ形状となり好ましくない。

本発明における着色感光性樹脂組成物の固形分とは、着色感光性樹脂組成物の構成成分の1つである(E)溶剤を除いた、着色感光性樹脂組成物の全成分の合計含有量を指す。

本発明における着色感光性樹脂組成物の「固形分」とは、着色感光性樹脂組成物を用いて厚さ2.0μmの塗膜を形成し、150℃で60分間乾燥して得られた硬化膜中に残存する成分を意味し、本発明の着色感光性樹脂組成物では、(E)溶剤を除いた着色感光性樹脂組成物の全成分を包含する。

本発明の着色感光性樹脂組成物における(A)着色剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して20質量%~50質量%がより好ましく、25質量%~40質量%がさらに好ましい。

【0024】

10

20

30

40

50

(A) 着色剤としては、染料、及び顔料を適宜選択して用いることができる。耐熱性などの観点からは、顔料がより好ましい。

【0025】

(A) 着色剤として使用される顔料は、無機顔料であっても、有機顔料であってもよいが、高透過率とする観点から、なるべく粒子サイズの小さいものの使用が好ましい。顔料の一次粒子径の平均は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.05\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の着色感光性樹脂組成物においては、後述する高分子分散剤を用いることで、顔料のサイズが小さい場合であっても、顔料分散性、分散安定性が良好となるため、膜厚が薄くても色純度に優れる着色画素を形成しうる。

10

【0026】

さらに、本発明においては、着色感光性樹脂組成物に含有される顔料のうち、一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 未満である顔料の割合が、該顔料の全量中、10%未満であり、かつ、一次粒子径が $0.08\mu\text{m}$ を超える顔料の割合が、該顔料の全量中、5%未満であることが好ましい。

【0027】

一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 未満の顔料の割合が、10%未満であることで、耐熱性、色度変化を防止することができ、一次粒子径が $0.08\mu\text{m}$ を超える顔料の割合が、5%未満であることで、コントラストがよく、着色感光性樹脂組成物の経時安定性がよく、さらには異物故障を防止することができる。

20

一次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 未満の顔料の割合は、耐熱性、及び色度変化防止の観点から、5%未満であることがより好ましい。

一次粒子径が $0.08\mu\text{m}$ を超える顔料の割合は、コントラストをよくする観点から、3%未満であることが好ましい。

【0028】

顔料の一次粒子径は、TEM (transmission electron microscope: 透過型電子顕微鏡) を用いて測定することができる。すなわち、TEM写真を画像解析して粒径分布を調べることにより行なう。例えば3万倍～10万倍での観察試料中の全粒子数と、 $0.02\mu\text{m}$ 未満、及び $0.08\mu\text{m}$ を超える顔料の粒子数を計測することで粒度分布を把握できる。より具体的には、顔料粉体を透過型電子顕微鏡で3万倍～10万倍で観察し、写真を撮り、1000個の一次粒子の長径を測定し、粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 未満である一次粒子、及び粒子径が $0.08\mu\text{m}$ を超える一次粒子の割合を算出する。この操作を顔料粉体の部位を変えて合計で3箇所について行い、結果を平均する。

30

【0029】

(A) 着色剤として用いる無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で表される金属化合物を挙げることができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、及び前記金属の複合酸化物等を挙げることができる。

【0030】

前記有機顔料としては、例えば、

40

C. I. Pigment Red 1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279、

【0031】

50

C. I. Pigment Yellow 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

10

【0032】

C. I. Pigment Orange 2、5、13、16、17：1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73、

C. I. Pigment Green 7、10、36、37

C. I. Pigment Blue 1、2、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60、64、66、79、79のCl置換基をOHに変更したもの、80、

C. I. Pigment Violet 1、19、23、27、32、37、42、

C. I. Pigment Brown 25、28等を挙げることができる。

20

【0033】

これらの中で好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

C. I. Pigment Yellow 11、24、108、109、110、138、139、150、151、154、167、180、185、

C. I. Pigment Orange 36、71、

C. I. Pigment Red 122、150、171、175、177、209、224、242、254、255、264、

C. I. Pigment Violet 19、23、32

C. I. Pigment Blue 15：1、15：3、15：6、16、22、60、66、

30

C. I. Pigment Green 7、36、37。

【0034】

これら有機顔料は、単独で、若しくは、色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。組合せの具体例を以下に示す。

例えば、赤色層(R)用の顔料としては、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系の各顔料単独であるか、或いは、前記各顔料の少なくとも1種とジスアゾ系顔料、イソインドリン系顔料、キノフタロン系顔料等の黄色顔料との混合、又はアントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料の少なくとも1種とペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、縮合ジス系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の赤色顔料との混合、などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド177が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド155、C. I. ピグメント・レッド224、が挙げられ、縮合ジス系赤色顔料としてはC. I. ピグメント・レッド242が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメント・レッド254が挙げられ、色再現性の点でC. I. ピグメント・レッド254とC. I. ピグメント・イエロー139又はC. I. ピグメント・レッド177との混合が好ましい。

40

また、赤色顔料と他顔料との質量比(赤色顔料：他顔料)は、100：5～100：80が好ましい。100：4以下では400nmから500nmの光透過率を抑えることが困難で色純度を上げることが出来ない場合がある。また100：81以上では発色力が下

50

がる場合がある。特に、上記質量比としては、100 : 10 ~ 100 : 65の範囲が最適である。なお、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、色度に併せて調整することができる。

【0035】

また、緑色層(G)用の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、又は、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C.I.ピグメント・グリーン7、36、37、58とC.I.ピグメント・イエロー138、C.I.ピグメント・イエロー139、C.I.ピグメント・イエロー150、C.I.ピグメント・イエロー180又はC.I.ピグメント・イエロー185との混合が好ましい。

10

緑色顔料と黄色顔料との質量比(緑色顔料:黄色顔料)は、十分な色純度を得ること、及びNTSC目標色相からのずれを抑制する観点から、100 : 5 ~ 100 : 150が好ましく、10 : 30 ~ 100 : 120の範囲が特に好ましい。

【0036】

青色層(B)用の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば、C.I.ピグメント・ブルー15 : 6とC.I.ピグメント・バイオレット23との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比(青色顔料:紫色顔料)は、100 : 0 ~ 100 : 50が好ましく、より好ましくは100 : 5 ~ 100 : 30である。

20

本発明の着色感光性組成物は、特に青色の着色感光性組成物に適用した時に、着色層が加熱されても黄色に着色しないので効果的である。

【0037】

本発明では特に着色剤として有機顔料を用い、且つ顔料の微細化工程あるいは分散工程で、顔料を高分子化合物で被覆したものを用いることが好ましい。顔料を高分子化合物で被覆することによって微細化された顔料においても、2次凝集体の形成が抑制され、1次粒子の状態で分散させることができる分散性が向上された被覆顔料、分散させた1次粒子が安定的に維持される分散安定性に優れた被覆顔料を用いることがより好ましい。

【0038】

本発明で好適な態様である被覆顔料とは、高分子化合物で顔料が被覆されたものであるが、被覆とは微細化で生じた表面活性の高い顔料の新界面が、高分子化合物との強い静電的作用によって、該高分子化合物の強固な被覆層を形成するため、より高い分散安定性を有する被覆顔料が得られるものと考えられる。即ち、本発明においては、被覆処理後の顔料は、高分子化合物を溶解する有機溶剤で洗浄しても、被覆した高分子化合物はほとんど遊離しない。

30

【0039】

本発明でいう被覆顔料は、有機顔料などの顔料粒子が側鎖に複素環等の極性基を有する高分子化合物で被覆されているものであり、該高分子化合物が顔料粒子表面の一部或いは全部に強固に被覆されることでより高い分散安定性の効果を奏するものであり、一般的な高分子分散剤が顔料に吸着してなるものとは異なるものである。この被覆状態は以下に示す有機溶剤による洗浄で高分子化合物の遊離量(遊離率)を測定することにより確認できる。即ち、単に吸着してなる高分子化合物は有機溶剤による洗浄によりそのほとんど、具体的には、65%以上が遊離、除去されるが、本発明の如く表面被覆された顔料の場合には遊離率は極めて少なく、30%以下である。

40

【0040】

前記遊離量(遊離率)は、被覆処理後の顔料を1-メトキシ-2-プロパノールで洗浄して、算出する。即ち、顔料10gを1-メトキシ-2-プロパノール100ml中に投入し、振とう機を用いて室温で3時間振とうさせ、その後遠心分離機で80,000rpmで8時間かけて顔料を沈降させ、上澄み液部分の固形分の質量を乾燥法により求める。この固形分の質量と、顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量との比から、遊離

50

率（％）を算出する。

【0041】

市販等の顔料についての前記遊離量（遊離率）は、以下の方法で測定できる。即ち、顔料を溶解する溶剤（例えばジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、蟻酸、硫酸など）で、顔料全体を溶解した後に、高分子化合物と顔料とに、溶解性の差を利用して有機溶剤で分離して、「顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量」として算出する。別途、顔料を1-メトキシ-2-プロパノールで洗浄して、得られた上記の遊離量を、この「顔料の被覆の処理に使用した高分子化合物の質量」で除して遊離率（％）を求める。

遊離率は小さいほど顔料への被覆率が高く、分散性、分散安定性が良好である。遊離率の好ましい範囲は30％以下、より好ましくは20％以下、最も好ましくは15％以下である。理想的には0％である。

10

【0042】

被覆処理は、顔料の微細化工程で同時に行うことが好ましく、具体的には、(i)顔料と、(ii)水溶性の無機塩と、(iii)実質的に(ii)を溶解しない少量の水溶性の有機溶剤、及び(iv)高分子化合物を加え、ニーダー等で機械的に混練して混合物を得る工程（ソルトミリング工程と称する）、この混合物を水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌しスラリー状とする工程、及び、このスラリーを濾過、水洗して必要により乾燥する工程を経て実施される。

【0043】

上記したソルトミリングについて、さらに具体的に説明する。まず、(i)有機顔料と(ii)水溶性の無機塩の混合物に、湿潤剤として少量の(iii)水溶性の有機溶剤を加え、ニーダー等で強く練り込んだ後、この混合物を水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌しスラリー状とする。次に、このスラリーを濾過、水洗して必要により乾燥することにより、微細化された顔料が得られる。なお、油性のワニスに分散して用いる場合には、乾燥前の処理顔料（濾過ケーキと呼ぶ）を一般にフラッシングと呼ばれる方法で、水を除去しながら油性のワニスに分散することも可能である。また水系のワニスに分散する場合は、処理顔料は乾燥する必要がなく、濾過ケーキをそのままワニスに分散することができる。

20

【0044】

ソルトミリング時に上記(iii)有機溶剤に(iv)少なくとも一部可溶性樹脂（高分子化合物）を併用することにより、さらに微細で、表面が(iv)少なくとも一部可溶性樹脂による被覆された、乾燥時の顔料の凝集が少ないものが得られる。

30

なお、(iv)高分子化合物を加えるタイミングとしては、ソルトミリング工程の初期にすべてを添加してもよく、分割して添加してもよい。また分散工程で添加することも可能である。

【0045】

顔料の被覆に用いる高分子化合物は顔料への吸着性基を有するものなら何でもよい。特に、側鎖に複素環を有する高分子化合物が好ましい。本発明における後述する(B)バインダー樹脂も顔料の被覆に用いる高分子化合物として好ましいものである。

このような高分子化合物としては、例えば特開2008-83089号公報の段落番号〔0029〕～〔0030〕、特開2009-62457号公報の段落番号〔0044〕～〔0047〕に開示されているものが使用できる。

40

【0046】

上記した被覆処理した顔料を用いる場合でも、分散剤の少なくとも1種を使用して顔料を分散し、顔料分散組成物として使用することがさらに好ましい。この分散剤の含有により、顔料の分散性をさらに向上させることができる。

分散剤としては、例えば、公知の顔料分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。

【0047】

具体的には、多くの種類の化合物を使用可能であり、例えば、オルガノシロキサンポリ

50

マー K P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロ
ー No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5 (共栄社化学工業(株)製)、W 0 0 1 (裕商(株)社
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; W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7 (裕商(株)社製)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 (いずれもチバ・スペシャルティケミカル社製)、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 (いずれもサ
ンノプロ社製)等の高分子分散剤;

【0048】

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 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(日本ル
ーブリゾール(株)製); アデカプルロニック L 3 1、F 3 8、L 4 2、L 4 4、L 6 1
、L 6 4、F 6 8、L 7 2、P 9 5、F 7 7、P 8 4、F 8 7、P 9 4、L 1 0 1、P 1
0 3、F 1 0 8、L 1 2 1、P - 1 2 3 (旭電化(株)製)及びイオネット S - 2 0 (三
洋化成(株)製)、Disperbyk 1 0 1、1 0 3、1 0 6、1 0 8、1 0 9、1
1 1、1 1 2、1 1 6、1 3 0、1 4 0、1 4 2、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1
6 6、1 6 7、1 7 0、1 7 1、1 7 4、1 7 6、1 8 0、1 8 2、2 0 0 0、2 0 0 1
、2 0 5 0、2 1 5 0 (ビックケミー(株)社製)が挙げられる。その他、アクリル系共
重合体など、分子末端もしくは側鎖に極性基を有するオリゴマーもしくはポリマーが挙げ
られる。

【0049】

分散剤の顔料分散組成物における含有量は、既述の顔料の質量に対して、1 ~ 1 0 0
質量%が好ましく、3 ~ 7 0 質量%がより好ましい。

【0050】

顔料誘導体は、顔料の被覆に用いる高分子化合物の一つであり、必要に応じて顔料分散
組成物に添加される。分散剤と親和性のある部分あるいは極性基を導入した顔料誘導体を
顔料表面に吸着させ、これを分散剤の吸着点として用いることで、顔料を微細な粒子とし
て感光性樹脂組成物中に分散させ、その再凝集を防止することができ、コントラストが高
く、透明性に優れたカラーフィルタを構成するのに有効である。

【0051】

顔料誘導体は、具体的には有機顔料を母体骨格とし、側鎖に酸性基や塩基性基、芳香族
基を置換基として導入した化合物である。有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料
、フタロシアン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イ
ソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン
顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、
トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体として
は、例えば、特開平 1 1 - 4 9 9 7 4 号公報、特開平 1 1 - 1 8 9 7 3 2 号公報、特開平
1 0 - 2 4 5 5 0 1 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 6 5 5 2 8 号公報、特開平 8 - 2 9 5 8 1
0 号公報、特開平 1 1 - 1 9 9 7 9 6 号公報、特開 2 0 0 5 - 2 3 4 4 7 8 号公報、特開
2 0 0 3 - 2 4 0 9 3 8 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 5 6 2 1 0 号公報等に記載されている
ものを使用できる。

【0052】

顔料誘導体の顔料分散組成物における含有量は、顔料の質量に対して、1 質量% ~ 3
0 質量%が好ましく、3 質量% ~ 2 0 質量%がより好ましい。該含有量が前記範囲内であ
ると、粘度を低く抑えながら、分散を良好に行なえると共に分散後の分散安定性を向上さ
せることができ、透過率が高く優れた色特性が得られ、カラーフィルタを作製するときに

10

20

30

40

50

は良好な色特性を有する高コントラストに構成することができる。

【0053】

分散の方法は、例えば、顔料と分散剤を予め混合してホモジナイザー等で予め分散しておいたものを、ジルコニアビーズ等を用いたビーズ分散機等を用いて微分散させることによって行うことができる。

【0054】

本発明において(A)着色剤として染料を用いる場合は、均一に溶解された着色感光性樹脂組成物が得られる。

(A)着色剤として使用可能な染料としては、特に制限はなく、従来カラーフィルタ用途として用いられている公知の染料を使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の色素である。

10

20

【0055】

化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。

【0056】

<(B)分子内に(B-1)一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むバインダー樹脂>

30

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(B)バインダー樹脂の少なくとも1種を含む。

(B)バインダー樹脂は、分子内に、(B-1)下記一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を有する構造単位、及び(B-3)下記一般式(II)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含むものである。

【0057】

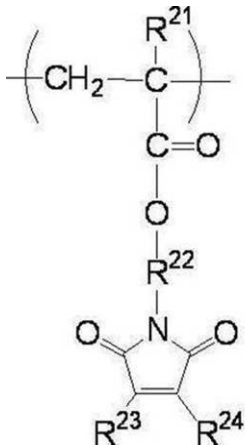
〔(B-1)一般式(I)で表される構造単位〕

以下、下記一般式(I)で表される構造単位を、適宜、「構造単位(B-1)」と称する。

40

【0058】

【化 6】



(II)

10

【0066】

一般式(II)中、R²¹は水素原子又はメチル基を表し、R²²は炭素数1~6のアルキレン基を表す。R²³及びR²⁴は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数4以下のアルキル基を表す。R²³とR²⁴とは互いに結合して炭素環を形成していてもよい。

【0067】

一般式(II)として好ましいものは、R²¹が水素原子で、R²²がメチレン基又はエチレン基で、R²³及びR²⁴が互いに結合して6員環を形成しているものである。

20

【0068】

(B)バインダー樹脂は、分子内に、構造単位(B-1)、構造単位(B-2)、及び構造単位(B-3)からなる群より選択される構造単位を少なくとも1種有すればよいが、2種以上有してもよい。

前記各構造単位を複数含む場合、構造単位(B-1)と構造単位(B-2)との組み合わせのように、互いに異なる群に属する構造単位同士でもよく、同じ構造単位、例えば、構造単位(B-1)に属する互いに異なる構造単位同士でもよい。

本発明における(B)バインダー樹脂としては、前記各構造単位のなかでも、構造単位(B-1)を有することが好ましい。

【0069】

(B)バインダー樹脂は、分子内に、(B-1)一般式(I)で表される構造単位、(B-2)N位-置換マレイミド基を含む構造単位、及び(B-3)一般式(II)で表される構造単位を、合計で50モル%以上90モル%以下有することが好ましく、50モル%以上80モル%以下含むことがより好ましくより好ましく、60モル%以上80モル%以下含むことがさらに好ましい。バインダー樹脂における前記各構造単位の総量が上記範囲内にあると、現像ラチチュードが良好となり、露光後の現像時における膜減りが少なくなり、得られた硬化膜の表面平滑性が良好となる。

30

なお、なかでも、構造単位(B-1)を20モル%以上90モル%以下で含むことがより好ましく、詳細には、構造単位(B-1)を50モル%以上80モル%以下、構造単位(B-2)を50モル%以上80モル%以下、構造単位(B-3)を50モル%以上80モル%以下含む態様が好ましい。

40

【0070】

〔酸性基を有する構造単位〕

さらに、(B)バインダー樹脂は分子内に、酸性基を有する構造単位を有してもよい。

酸性基を有する構造単位としては、カルボキシ基含有不飽和単量体由来の構造単位をあげることができる。カルボキシ基含有不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物類；3価以上の不飽和多価カルボン酸又はその無水物類；コハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、

50

フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕等の2価以上の多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕エステル類； -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート類等である。

これらのカルボキシ基含有不飽和単量体のうち、コハク酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)及びフタル酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)は、それぞれM-5300及びM-5400(東亜合成(株)製)の商品名で市販されている。

前記カルボキシ基含有不飽和単量体は、単独で又は2種以上を樹脂に含んでもよい。

【0071】

これらの中で、好ましい酸性基を有する構造単位としては、カルボン酸、カルボン酸のカルコゲン類縁体、カルボヒドラゾン酸 $[RC(=NNH_2)OH]$ 、カルボキシミド酸 $[RC(=NH)OH]$ 、スルホン酸 $[RS(O)_2OH]$ 、スルフィン酸 $[RS(O)OH]$ 、スルフェン酸 $[RSOH]$ 、セレノン酸 $[RSe(O)_2OH]$ 、セレニン酸 $[RSe(O)OH]$ 、セレネン酸 $[RSeOH]$ 、リン酸とその酸性関連化合物、ケイ酸、ホウ酸の類縁体に由来する構造単位であり、特に好ましいものはアクリル酸、メタクリル酸、及びリン酸に由来する構造単位である。

10

【0072】

(B)バインダー樹脂における酸性基を有する構造単位の含有量は、5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、10モル%以上30モル%以下がより好ましい。この範囲内にあると、現像時の表面平滑度と耐熱性が良好である。

20

【0073】

(B)バインダー樹脂は前述の各構造単位に加えて、他の構造単位を含んでもよい。他の構造単位としては、下記の不飽和単量体に由来する構造単位を挙げることができる。

スチレン、 -メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、p-クロルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-ビニルベンジルメチルエーテル、m-ビニルベンジルメチルエーテル、p-ビニルベンジルメチルエーテル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル化合物；

30

インデン、1-メチルインデン等のインデン類；

【0074】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングルコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ $[5.2.1.0^2.6]$ デカン-8-イル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；

40

【0075】

2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)

50

アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；オキセタニル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸オキセタニルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；

(メタ)アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；

1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；

ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類；

これらの不飽和単量体由来の構成成分は、単独で又は2種以上を含んでもよい。

【0076】

以下に、(B)バインダー樹脂の例示化合物1-1~1-8及び例示化合物2~40を示す。本発明における(B)バインダー樹脂は、上記要件を満たす限りにおいて、これらの例示化合物に限定されるものではない。

【0077】

【化7】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
1-1		80/20	35000
1-2	同上	50/50	35000
1-3	同上	40/60	35000
1-4	同上	80/20	100000
1-5	同上	80/20	10000
1-6	同上	80/20	20000
1-7	同上	80/20	50000
1-8	同上	95/5	35000

【0078】

10

20

30

40

【化 8】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
2	$\begin{array}{c} \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	80/20	35000
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80/20	35000
4	$\begin{array}{c} \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	80/20	35000
5	$\begin{array}{c} \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80/20	35000
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	80/20	35000
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	80/20	35000
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \quad \left(\text{CH}_2 - \text{C} \right) \\ \qquad \qquad \\ \text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70/20/10	35000

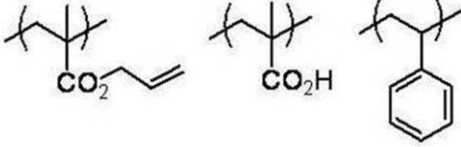
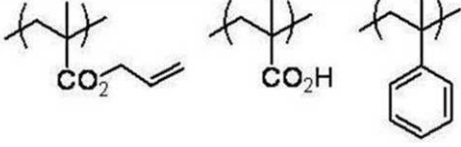
10

20

30

【 0 0 7 9 】

【化9】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
9		70/20/10	35000
10		70/20/10	35000

【0080】

【化 1 0】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
11		70/20/10	35000
12		70/20/10	35000
13		70/20/10	35000
14		70/20/10	35000
15		70/20/10	35000
16		70/20/10	35000
17		70/20/10	35000
18		70/20/10	35000
19		70/20/10	35000
20		70/20/10	35000

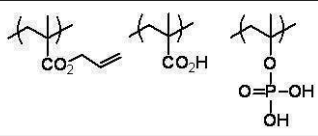
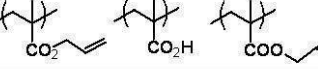
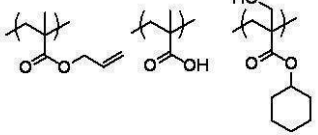
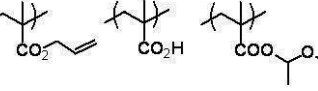
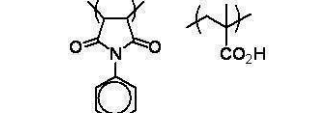
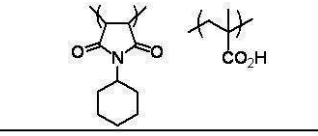
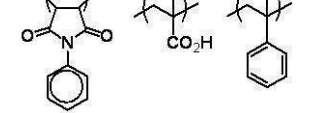
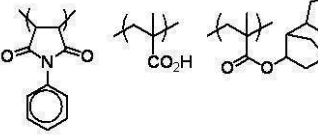
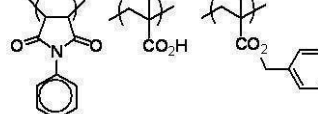
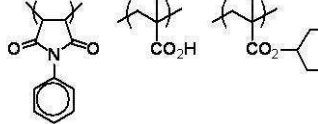
【 0 0 8 1】

10

20

30

【化 1 1】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
21		70/20/10	35000
22		70/20/10	35000
23		70/20/10	35000
24		70/20/10	35000
25		80/20	35000
26		80/20	35000
27		70/20/10	35000
28		70/20/10	35000
29		70/20/10	35000
30		70/20/10	35000

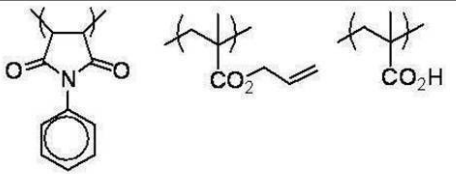
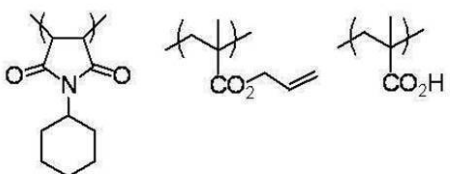
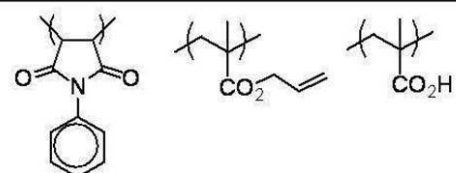
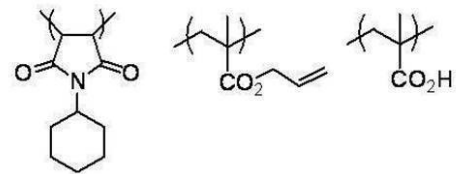
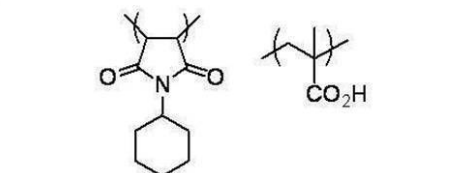
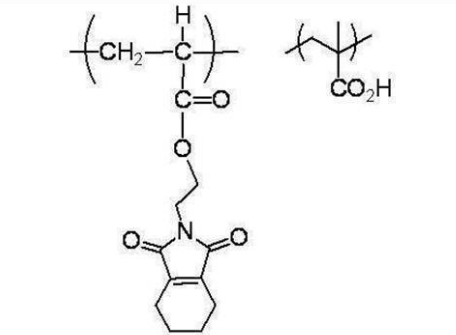
10

20

30

【 0 0 8 2 】

【化 1 2】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
31		30/50/20	35000
32		30/50/20	35000
33		50/30/20	35000
34		50/30/20	35000
35		70/30	20000
36		70/30	20000

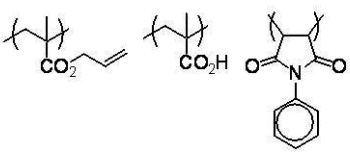
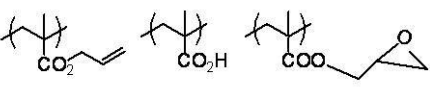
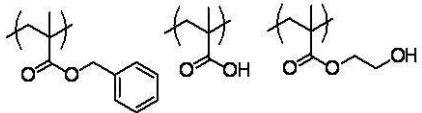
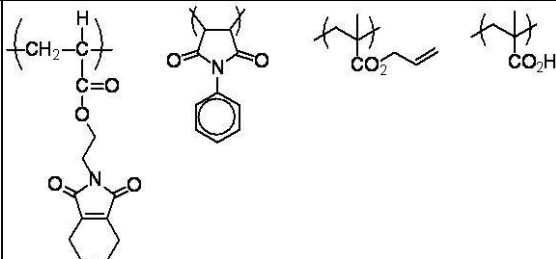
10

20

30

【 0 0 8 3 】

【化 1 3】

例示化合物	組成	モル比	重量平均分子量
37		60/20/20	35000
38		60/20/20	35000
39		60/21/19	14000
40		25/25/25/25	30000

10

20

【 0 0 8 4 】

(B) バインダー樹脂の重量平均分子量は、10000～100000の範囲であることが好ましく、より好ましくは10000～50000の範囲、さらに好ましくは10000～40000の範囲である。この範囲内にあると形成されるパターンの現像性、直線性が良好となる。

【 0 0 8 5 】

本発明の着色感光性樹脂組成物における(B)バインダー樹脂の含有量は、着色感光性樹脂組成物の固形分に対して、10質量%～50質量%の範囲が好ましく、15質量%～40質量%の範囲がより好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、本発明における特定成分である前記(B)バインダー樹脂以外の構造の樹脂を含んでもよい。(B)バインダー樹脂以外の構造の樹脂としては、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を製造する際に、その現像処理工程において用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ性現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、カルボキシ基を有するアクリル系共重合体が好ましく、特に、1個以上のカルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体が好ましい。

40

【 0 0 8 7 】

本発明において、前記(B)バインダー樹脂以外の構造を有する併用可能な樹脂の具体例としては、

(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、

(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)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)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノ

50

ノマー共重合体、

(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)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)アクリル酸/ベンジル(メタ)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)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)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)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)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、

等を挙げることができる。

10

【0088】

また、下記のようなエポキシ環、又はオキサタン環を含む樹脂も使用できる。

スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル/メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン/アクリル酸/アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル/アクリル酸グリシジル共重合体、

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/3-(メタクリロイルオキシメチル)オキサタン/t-ブチルメタクリレート共重合体、

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/3-(メタクリロイルオキシメチル)-3-エチルオキサタン/スチレン共重合体、

20

【0089】

ブタジエン/スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル/メタクリル酸グリシジル共重合体、

ブタジエン/メタクリル酸/メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル/メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル/メタクリル酸-6,7-エポキシヘブチル共重合体、

スチレン/アクリル酸/無水マレイン酸/メタクリル酸-6,7-エポキシヘブチル共重合体、

t-ブチルメタクリレート/アクリル酸/無水マレイン酸/メタクリル酸-6,7-エポキシヘブチル共重合体、

30

スチレン/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、

p-メトキシスチレン/メタクリル酸/シクロヘキシルアクリレート/メタクリル酸グリシジル共重合体。

【0090】

<(C)重合性化合物>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(C)重合性化合物を含有する。

本発明に用いることができる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。

40

また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応生成物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応生成

50

物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。)

なお、本明細書ではアクリレートとメタクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと記載する。

【0091】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリ(メタ)アクリレート、

【0092】

ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましいものとして挙げられる。

【0093】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0094】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号

10

20

30

40

50

公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0095】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

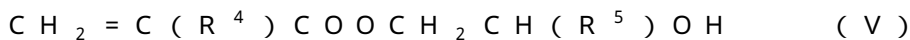
10

【0096】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(V)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0097】

一般式(V)



(ただし、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、 H 又は CH_3 を示す。)

20

【0098】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

30

【0099】

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させた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クリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。

40

また、市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(日本製紙(株)製)、DPHA(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学工業製)が好ましい。

更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)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することができる。

【0100】

本発明の着色感光性樹脂組成物における(C)重合性化合物の好ましい態様は、分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との混合物を用いることである。分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物、および分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物としては、好ましくは以下の化合物が挙げられる。

50

【0101】

分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物の例としては、ジペンタエリスリトールペンタ(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、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、およびU-6HA、U-15HA、UA-32P、UA-7200(以上、新中村化学社製)、TO-2248、2349、1382(以上、東亜合成社製)などである。また、ネオペンチルグリコールオリゴ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールオリゴ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールオリゴ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンオリゴ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールオリゴ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、およびエポキシ(メタ)アクリレート等の分子内に(メタ)アクリル基を5以上15以下含む化合物が挙げられるが、このようなオリゴマーの場合には分子量として1000~5000の範囲であることが好ましい。

10

【0102】

分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO(プロピレンオキサイド)変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO(エチレンオキサイド)変性トリ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

20

【0103】

分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との混合物を用いる場合、分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物と分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物との比(分子内に重合性基を5以上15以下含む化合物:分子内に重合性基を1以上4以下含む化合物)は、質量換算で60:40~95:5の範囲が好ましく、70:30~90:10の範囲がより好ましい。

【0104】

(C)重合性化合物の含有量の合計は、本発明の着色感光性樹脂組成物層中の全固形分中、10質量%~50質量%であることが好ましく、15質量%~40質量%であることがより好ましく、15質量%~30質量%であることが更に好ましい。

30

(C)重合性化合物の含有量が上記範囲であると、得られる硬化膜の耐熱性が良好となり、塗膜形成時、或いは、ポストバーク後のシワの発生が抑制され、表面粗さが小さく平滑な硬化膜が形成される。

【0105】

本発明の着色感光性樹脂組成物において、(C)重合性化合物と後述する(D)光重合開始剤との質量比「(D)光重合開始剤/(C)重合性化合物」は0.1以上2.0以下であり、好ましくは0.1以上1.0以下であり、特に好ましくは0.3以上0.9以下である。上記範囲内とすることで、パターン形成性が良好で、基板との密着性に優れる。また、露光・現像後のマスク太り量が充分であり、パターン剥離が抑制される。

40

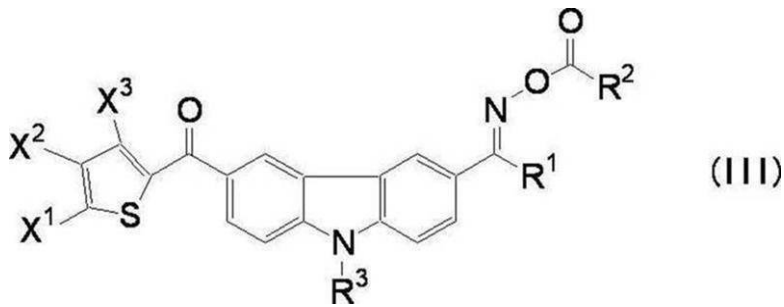
【0106】

<(D)一般式(III)で表される光重合開始剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、下記一般式(III)で表される光重合開始剤(以下、適宜、(D)特定開始剤と称する)の少なくとも1種を含有する。(D)特定開始剤を含有することで、高感度で硬化するとともに、形成された着色パターンのバーク後の着色が抑制されるのである。

【0107】

【化14】



【0108】

10

一般式(III)中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^1 は $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、 $-CONRR'$ 、又は $-CN$ を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-COR$ 、 $-SR$ 、又は $-NRR'$ を表す。 R 及び R' は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、複素環基を表し、これらの基は、ハロゲン原子及び複素環基からなる群より選択される1以上で置換されていてもよく、該アルキル基、及びアラルキル基におけるアルキル鎖を構成する炭素原子の1以上が、不飽和結合、エーテル結合、又はエステル結合に置き換わっていてもよく、 R 及び R' は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0109】

20

上記一般式(III)中、 X^1 、 X^2 、及び X^3 がハロゲン原子を表す場合のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、 X^1 、 X^2 、及び X^3 がアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、第三アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、第三オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、エチニル基、プロピニル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロピロキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピロキシエトキシエチル基、メトキシプロピル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エチニル基等が挙げられる。

30

なかでも、 X^1 、 X^2 、及び X^3 がいずれも、水素原子を表すか、或いは、 X^1 がアルキル基を表し、 X^2 、及び X^3 がいずれも水素原子を表すことが好ましい。

【0110】

40

上記一般式(III)中、 R 及び R' で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、第三アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、第三オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、エチニル基、プロピニル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロピロキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロピロキシエトキシエチル基、メトキシプロピル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エチニル基等が挙げられる。

40

R 及び R' で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスレニル基等が挙げられる。

R 及び R' で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、クロロベンジル基、 α -メチルベンジル基、 β -メチルベンジル基、フェニルエチル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

R 及び R' で表される複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジル基、フリル

50

基、チオフェニル基等が挙げられる。

また、R 及び R ' は互いに結合して形成される環としては、例えば、ピペリジン環、モルホリン環等が挙げられる。

【0111】

上記 R 及び R ' を含んで構成される R ² 及び R ³ としては、それぞれ独立に、メチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、- S - Ph、- S - Ph - Cl、又は - S - Ph - Br が特に好ましい様態である。

【0112】

(D) 特定重合開始の中でも、上記一般式 (III) において、X ¹、X ²、及び X ³ がいずれも、水素原子であるもの； R ¹ がアルキル基、特にメチル基であるもの； R ² がアルキル基、特にメチル基であるもの； R ³ がアルキル基、特にエチル基であるものは、光重合開始剤として特に好適である。

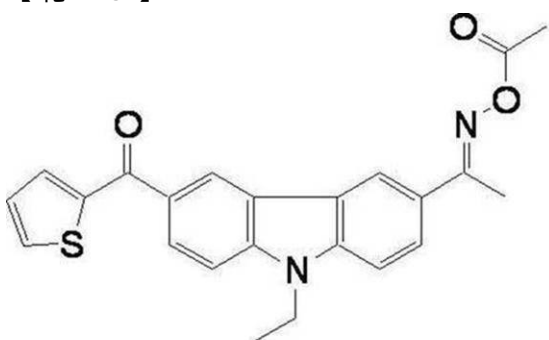
10

【0113】

従って、上記一般式 (III) で表される特定重合開始剤の好ましい具体例としては、以下に例示する化合物 A ~ 化合物 F が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

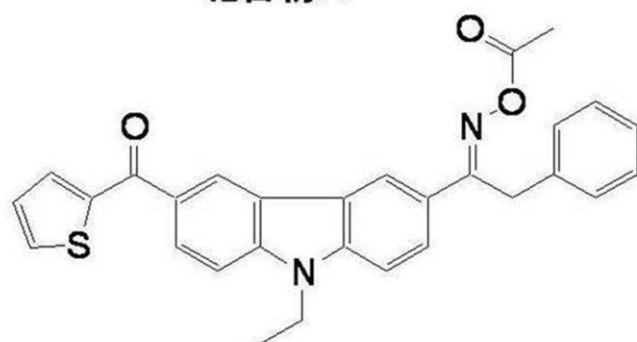
【0114】

【化15】



20

化合物A



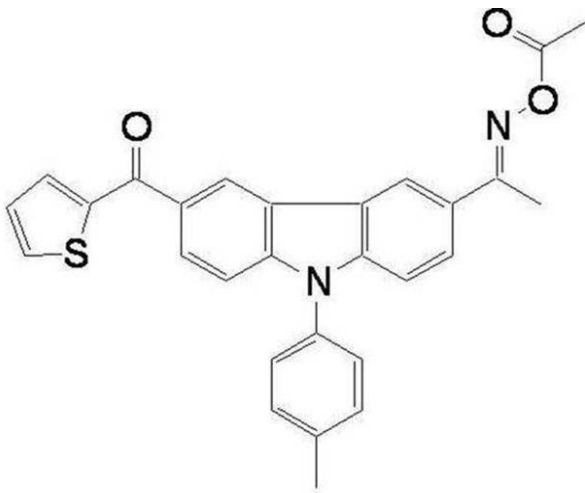
30

化合物B

40

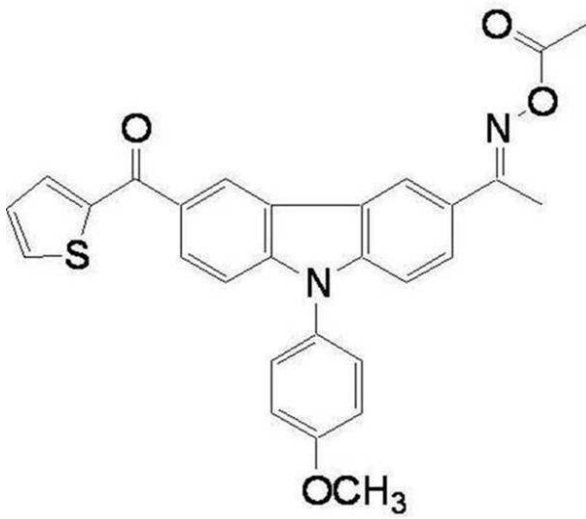
【0115】

【化 1 6】



化合物 C

10



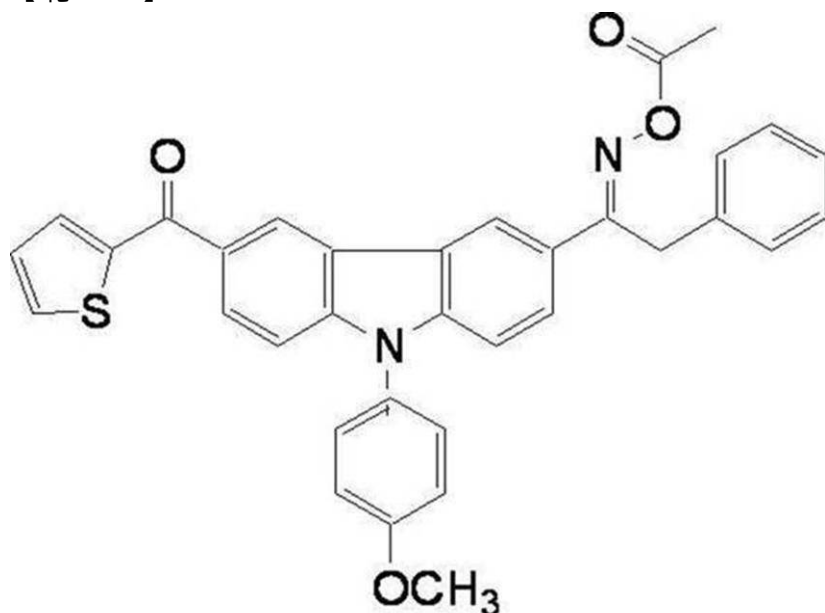
化合物 D

20

30

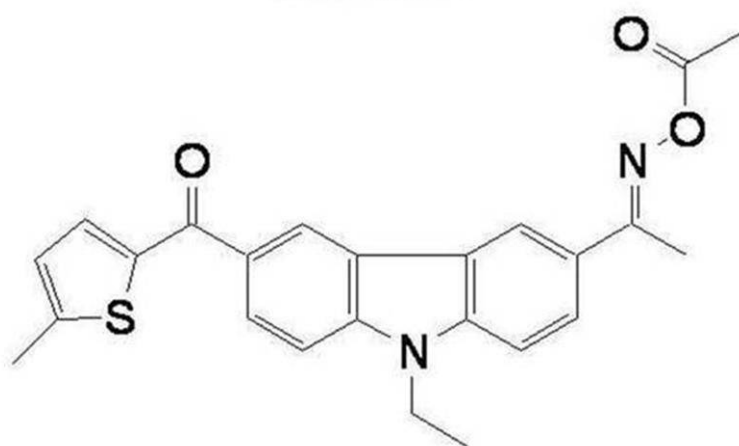
【 0 1 1 6】

【化17】



10

化合物E



20

30

化合物F

【0117】

上記一般式(III)で表される特定重合開始剤は、例えば、特開2005-220097号公報に記載の方法により合成することができる。

【0118】

本発明に用いる一般式(III)で表される化合物は、250nm~500nmの波長領域に吸収波長を有するものである。より好ましくは、300nm~380nmの波長領域に吸収波長を有するものを挙げる事ができる。特に、308nm及び355nmの吸光度が高いものが好ましい。

40

【0119】

本発明で用いる(D)特定重合開始剤の含有量は、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対し、5質量%以上15質量%以下であることを要する。含有量が5質量%未満であると感度不足となり、目的の線幅が達成されず、15質量%を超えると、薬品耐性が不足したり、テーパ形状が逆テーパとなったりして、いずれも好ましくない。

含有量は、5質量%以上15質量%以下の範囲が好ましく、10質量%以上15質量%以下の範囲が更に好ましい。

【0120】

50

本発明の着色感光性樹脂組成物には、前記(D)特定重合開始剤に加え、本発明の範囲を損なわない限りにおいて、(D)特定重合開始剤とは構造の異なる他の光重合開始剤(以下、(D-2)他の光重合開始剤と称する)を含有してもよい。

(D)特定重合開始剤とは構造の異なる(D-2)他の光重合開始剤としては、前記(C)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であれば、従来公知のものを制限なく用いることができる。具体的には例えば、ロフィン系光重合開始剤、前記一般式(III)とは構造の異なるオキシム系光重合開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物、等が挙げられる。

10

【0121】

(D-2)他の光重合開始剤として用いるロフィン系光重合開始剤としては、例えば、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物が挙げられる。ヘキサアリアルピイミダゾール系化合物としては、例えば、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、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)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-シアノフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-シアノフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-エチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-エチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-エチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-フェニルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-フェニルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ピイミダゾール、

20

30

40

【0122】

2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ-(4-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ-(3-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ-(3,4-ジメトキシフェニル)ピイミダゾール、

【0123】

2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピ

50

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'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジエチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリエチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0124】

上記の中でも、特に好ましい化合物としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール(例えば、保土ヶ谷化学工業製: B-CIM)、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(3, 4-ジメトキシフェニル)ピイミダゾール(例えば、日本シベルヘグナー製: H A B I 1 3 1 1)、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール(例えば、黒金化成)が挙げられる。

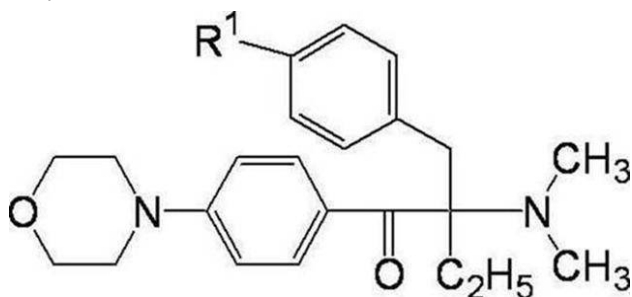
【0125】

(D-2)他の光重合開始剤の例としては、アミノアセトフェノン系開始剤も好適なものとして挙げられる。

アミノアセトフェノン系開始剤の具体例としては、下記式で示される構造を有し、式中のR¹が水素原子、メチル基、又は、エチル基で表される化合物が挙げられる。他の光重合開始剤としてのアミノアセトフェノン系開始剤は、市販品としても入手可能であり、例えば、IRGACURE(Irg)369、及び、IRGACURE(Irg)379(何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)が挙げられる。

【0126】

【化18】



【0127】

また、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物の具体例としては、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924(1969)、米国特許第3, 905, 815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298

339号公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特開2000-131837号公報、特開2002-107916号公報、特許第2764769号公報、特願2000-310808号公報等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報、特開平9-188710号公報、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報に記載の等に記載の光重合開始剤が具体例として挙げられる。

10

【0128】

本発明において(D-2)他の光重合開始剤を併用する際の含有量は、前記(D)特定重合開始剤の含有量100質量部に対して、100質量部以下であることが好ましい。また、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対する光重合開始剤の総量〔(D)+(D-2)〕としては、5質量%~20質量%の範囲が好ましく、5質量%~15質量%の範囲がより好ましく、10質量%~15質量%の範囲が更に好ましい。

20

【0129】

なお、(D)特定重合開始剤或いは、(D-2)他の光重合開始剤として、露光波長に吸収を持たない化合物を用いる場合には、露光波長に吸収を有する化合物を増感剤として使用することが好ましい。増感剤については後述する。

【0130】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(B)バインダー樹脂が、分子内に、前記構造単位(B-1)の少なくとも1種と、酸性基を有する構造単位とを有する樹脂であり、且つ、(D)特定重合開始剤として、前記一般式(III)で表されるケトオキシム系光重合開始剤を全固形分中5質量%以上15質量%以下含むものである態様が好ましい。

30

【0131】

<(E)溶剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(E)溶剤を含み、(E)溶剤を用いて調製することができる。また上述した顔料分散組成物も(E)溶剤を用いて調製する。

(E)溶剤としては、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、及び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-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、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、及び3-エトキシプロピオン酸エチルなど)、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などの2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例えば、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

40

50

- メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、及び 2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチルなど)、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、1, 3 - ブタンジオールジアセテート等；

【0132】

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、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、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、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、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノ n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ n - ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、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、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、ジエチ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モノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール n - プロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール n - ブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等；

【0133】

アルコキシアルキルアセテート類、例えば、3 - メトキシブチルアセテート、4 - メトキシブチルアセテート、2 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、2 - エトキシブチルアセテート、4 - エトキシブチルアセテート、2 - メトキシペンチルアセテート、3 - メトキシペンチルアセテート、4 - メトキシペンチルアセテート、2 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシペンチルアセテート、3 - メチル - 4 - メトキシペンチルアセテート等；

【0134】

ケトン類、例えば、アセトン、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；

アルコール類、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等；

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。

【0135】

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、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、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート等が好適である。

(E) 溶剤は、単独で用いる以外に 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0136】

本発明の着色感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、(F) 増感剤、界面活性剤、熱硬化性樹脂、などのその他の成分を含むことができる。

【0137】

< (F) 増感剤 >

本発明の着色感光性樹脂組成物には、露光波長に吸収を有する化合物を増感剤として使用し、(D) 光重合開始剤の開始効率を上げることが好ましい。この増感剤が吸収しうる

10

20

30

40

50

波長の露光により (D) 光重合開始剤成分のラジカル発生反応や、それによる重合性化合物の重合反応が促進される。

このような増感剤としては、公知の分光増感色素又は染料、又は光を吸収して光重合開始剤と相互作用する染料又は顔料が挙げられる。

【0138】

本発明に用いることのできる増感剤として好ましい分光増感色素又は染料は、多核芳香族類 (例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類 (例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、シアニン類 (例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類 (例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類 (例えば、チオニン、メチレンブルー、トリアジンブルー)、アクリジン類 (例えば、アクリジノンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、フタロシアニン類 (例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン)、ポルフィリン類 (例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン)、クロロフィル類 (例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル)、金属錯体、アントラキノン類、(例えば、アントラキノン)、スクアリリウム類 (例えば、スクアリリウム)、及び、下記アミン化合物、等が挙げられる。

10

【0139】

増感剤に好適なアミン系化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、N,N-ジメチルパラトルイジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(通称ミヒラーズケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(エチルメチルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられ、なかでも、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

20

【0140】

また、増感剤の別の例として、チオール化合物が好ましく挙げられる。

チオール化合物は、光重合開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

チオール化合物としては、エチレングリコールビスチオプロピオネート(EGTP)、ブタンジオールビスチオプロピオネート(BDTP)、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート(TMTP)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(PETP)等の各多官能チオール化合物、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-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、メルカプトナフタレン、N-フェニル-メルカプトベンズイミダゾール等の単官能チオール化合物が挙げられる。

30

特に、経時安定性、溶剤への溶解性の観点から、単官能のチオール化合物が好ましい。

【0141】

本発明の着色感光性樹脂組成物における増感剤の含有量は、目的により適宜選択されるが、分光増感による感度の向上、或いは、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上、等の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分の質量に対し、0.5質量%~10質量%の範囲が好ましく、0.5質量%~5質量%の範囲が更に好ましい。

40

【0142】

<その他の添加剤>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、必須成分である(A)成分~(E)成分及び好ましい併用成分である(F)成分に加え、必要に応じて他の添加剤を含んでもよい。以下、任意の添加剤について説明する。

(界面活性剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含むことができる。

顔料濃度を大きくすると塗布液のチキソ性が一般的に大きくなるため、基板上に着色感

50

光性樹脂組成物を塗布又は転写して着色感光性樹脂組成物層（着色層塗膜）形成後の膜厚ムラを生じやすい。また特に、スリットコート法による着色感光性樹脂組成物層（着色層塗膜）形成では、乾燥までに着色感光性樹脂組成物層形成用の塗布液がレベリングして均一な厚みの塗膜を形成することが重要である。このため、前記着色感光性樹脂組成物中に適切な界面活性剤を含有させることが好ましい。上記界面活性剤としては、特開2003-337424号公報、特開平11-133600号公報に開示されている界面活性剤が、好適なものとして挙げられる。

塗布性を向上するための界面活性剤としてはノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等が添加される。

【0143】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール類、ポリオキシプロピレングリコール類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシプロピレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシプロピレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0144】

具体的には、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピ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などのポリオキシアルキ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ポリスチリル化エーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-プロピレンポリスチリル化エーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリアルエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシアルキレンジアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系界面活性剤がある。

【0145】

これらの具体例は、例えば、アデカブルロニックシリーズ、アデカノールシリーズ、テトロニックシリーズ（以上、ADEKA（株）製）、エマルゲンシリーズ、レオドルシリーズ（以上、花王（株）製）、エレミノールシリーズ、ノニポールシリーズ、オクタポールシリーズ、ドデカポールシリーズ、ニューポールシリーズ（以上、三洋化成（株）製）、パイオニンシリーズ（竹本油脂（株）製）、ニッサンノニオンシリーズ（日油（株）製）などである。これらの市販されているものが適宜使用できる。好ましいHLB値は8～20、更に好ましくは10～17である。

【0146】

フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基を有する化合物を好適に用いることができる。

具体的市販品としては、例えばメガファックF142D、同F172、同F173、同F176、同F177、同F183、同F780、同F781、同F782、同F784、同F552、同F554、同R30、同R08（以上、DIC（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子（株）製）、エフトップEF351、同352、同801、同802（以上、JEMCO（株）製）などである。

【0147】

シリコン系界面活性剤としては、例えばトーレシリコンDC3PA、同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、同SF-8428、同DC-5

10

20

30

40

50

7、同DC-190（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452（以上、GE東芝シリコン（株）製）等を挙げることができる。

これらのうちで、本発明に好ましい界面活性剤としては、メガファックF780、同F781、同F782、同F784、同F552、及び同F554（以上、DIC（株）製）である。

【0148】

これらの界面活性剤の添加量は、着色感光性樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下であり、更に好ましくは0.5質量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5質量部を超える場合は、塗布乾燥でのスジや表面あれが生じやすく、平滑性が悪化しやすくなる。

10

【0149】

（熱硬化性樹脂）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、所望によりエポキシ樹脂、オキセタン樹脂等の熱硬化性樹脂を含有することができる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型化合物、クレゾールノボラック型化合物、ビフェニル型化合物、及び、脂環式エポキシ化合物などが挙げられる。

【0150】

例えばビスフェノールA型化合物としては、エポトートYD-115、YD-118T、YD-127、YD-128、YD-134、YD-8125、YD-7011R、ZX-1059、YDF-8170、YDF-170など（以上、東都化成製）、デナコールEX-1101、EX-1102、EX-1103など（以上、ナガセ化成製）、プラクセルGL-61、GL-62、G101、G102（以上、ダイセル化学製）の他に、これらの類似のビスフェノールF型化合物、ビスフェノールS型化合物も挙げることができる。またEbecryl

20

3700、3701、600（以上、ダイセルユーシービー製）などのエポキシアクリレートも使用可能である。

【0151】

クレゾールノボラック型化合物としては、エポトートYDPN-638、YDPN-701、YDPN-702、YDPN-703、YDPN-704など（以上、東都化成製）、デナコールEM-125など（以上、ナガセ化成製）、ビフェニル型化合物としては3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジグリシジルビフェニルなどが挙げられる。

30

【0152】

脂環式エポキシ化合物としては、セロキサイド2021、2081、2083、2085、エポリードGT-301、GT-302、GT-401、GT-403、EHPE-3150（以上、ダイセル化学製）、サントートST-3000、ST-4000、ST-5080、ST-5100など（以上、東都化成製）などを挙げることができる。他にアミン型エポキシ樹脂であるエポトートYH-434、YH-434L、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格中にダイマー酸を変性したグリシジルエステル等も使用できる。

40

【0153】

これらのエポキシ樹脂の中で、好ましくはノボラック型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物が好ましく、エポキシ当量が180~250のものが特に好ましい。このような素材としてはエピクロンN-660、N-670、N-680、N-690、YDCN-704L（以上、DIC（株）製）、EHPE3150（ダイセル化学製）を挙げることができる。

【0154】

オキセタン樹脂として、アロンオキセタンOXT-101、OXT-121、OXT-211、OXT-221、OXT-212、OXT-610、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成製）を用いることができる。

50

またオキセタン樹脂は、単独で又はアクリル系共重合体、エポキシ樹脂及びマレイミド樹脂と混合して使用することができる。特にエポキシ樹脂との併用で用いた場合には紫外光レーザー露光により発生した熱による反応性が高く、基板との密着性の観点から好ましい。

本発明に係るエポキシ樹脂、及びオキセタン樹脂の着色感光性樹脂組成物中における含有量としては、着色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、0.5～15質量%が好ましく、1～10質量%がアルカリに対する溶解性と基板との密着性の両立の観点から好ましい。

【0155】

(有機カルボン酸)

未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、着色感光性樹脂組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、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なうことができる。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、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル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、フェノキシ酢酸、メトキシフェノキシ酢酸、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、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。

【0156】

(シランカップリング剤)

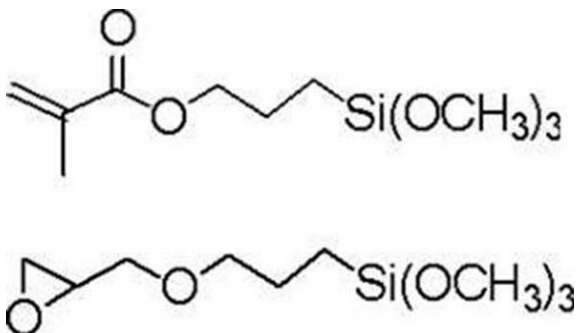
本発明の着色感光性樹脂組成物には、更なる基板との密着性向上の観点から、シランカップリング剤を使用することができる。

シランカップリング剤は、無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましい。また有機樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す基を有することが好ましく、そのような基としては(メタ)アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、グリシジル基、オキセタン基を有するものが好ましく、その中でも(メタ)アクリロイル基又はグリシジル基を有するものが好ましい。

即ち、本発明に用いるシランカップリング剤としては、アルコキシシリル基と、(メタ)アクリロイル基又はエポキシ基と、を有する化合物であることが好ましく、具体的には下記構造の(メタ)アクリロイル-トリメトキシシラン化合物、グリシジル-トリメトキシシラン化合物等が挙げられる。

【0157】

【化19】



【0158】

シランカップリング剤を用いる場合の添加量としては、本発明に用いられる着色感光性

10

20

30

40

50

樹脂組成物中の全固形分中、0.2質量%～5.0質量%の範囲であることが好ましく、0.5質量%～3.0質量%がより好ましい。

【0159】

(重合禁止剤)

本発明においては、着色感光性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる熱重合防止剤としては、ヒドロキノン、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)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、フェノキサジン、フェノチアジン等が挙げられる。

10

【0160】

熱重合防止剤の添加量は、着色感光性樹脂組成物に対して、0.01質量%～5質量%が好ましい。

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させることもできる。高級脂肪酸誘導体の添加量は、着色感光性樹脂組成物の0.5質量%～10質量%が好ましい。

【0161】

(可塑剤)

さらに、本発明においては、着色感光性樹脂組成物の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤等を加えてもよい。

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、(C)重合性化合物と(B)バインダー樹脂との合計質量に対し10質量%以下を添加することができる。

20

【0162】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、従来公知の露光手段により硬化させることができるが、中でも紫外光の露光により高感度で硬化し、また、基板への高い密着性を示す。紫外光の露光手段としては、レーザー露光法及びプロキシミティ露光法のいずれでもよいが、表面レチキュレーションを抑制する観点から、レーザー露光法が好適である。本発明の着色感光性樹脂組成物は、カラーフィルタの着色パターン形成に好ましく使用することができる。

30

【0163】

パターン形成方法、カラーフィルタ及びその製造方法

本発明の着色感光性樹脂組成物及びパターン形成方法は、液晶表示装置用カラーフィルタに好適である。以下、本発明の着色感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を、液晶表示装置用カラーフィルタの製造方法におけるパターンの形成方法として説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

40

【0164】

本発明のパターン形成方法は、本発明の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層に対してパターン様の紫外光レーザーによる露光をし、潜像を形成する露光工程と、前記潜像が形成された着色層を現像してパターンを形成する現像工程と、を含む。更に、必要に応じて、前記着色層をベークする工程(プリベーク工程)、及び、現像された前記着色層をベークする工程(ベーク工程)を設けてもよい。これらの工程をあわせて、パターン形成工程ということがある。

【0165】

(着色層形成工程)

本発明における着色層形成工程は、本発明の着色感光性樹脂組成物を基板上に付与して

50

着色層を形成する工程である。

基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス及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が挙げられる。さらに、プラスチック基板も使用可能である。これらの基板を用いて、格子状などにブラックマトリクスを形成し、格子の空いた部分に着色パターンが形成されることが好ましい。

【0166】

これらの基板上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。基板は大型（おおむね1辺1m以上）である方が、本発明の効果をより奏する点で好ましい。

10

【0167】

基板上に着色層を形成するために、前記本発明の着色感光性樹脂組成物を付与する方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布による付与方法を適用することができる。塗布法の中ではスリット塗布が精度と速さの観点で好ましい。

また、予め仮支持体上に上記塗布法によって形成した塗膜を、基板上に転写する付与方法を適用することもできる。

転写方法に関しては特開2006-23696号公報の段落番号[0023]、[0036]~[0051]や、特開2006-47592号公報の段落番号[0096]~[0108]に記載の作製方法を本発明においても好適に用いることができる。

20

【0168】

本発明における着色層の層厚（例えば、塗布厚）は、十分な色再現領域を得、且つ十分なパネルの輝度を得るために、乾燥後の膜厚が、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $3.0\mu\text{m}$ となるように形成することが好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ ~ $2.5\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0169】

〔乾燥工程〕

上記のような着色感光性樹脂組成物の付与が終了した後、真空乾燥（VCD）により溶剤を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。またさらに、基板上の塗膜を加熱乾燥（プリベーク）させて着色層を得てもよい。

塗膜のプリベーク温度は、 60 ~ 140 が好ましく、 80 ~ 120 がより好ましい。また、プリベーク時間は、 30 秒 ~ 300 秒が好ましく、 80 秒 ~ 200 秒がより好ましい。

30

【0170】

〔露光工程〕

本発明における露光工程は、前記着色層に対してパターン様に紫外光レーザーによる露光をし、露光領域を硬化させて潜像を形成する工程である。本発明の露光工程により、着色感光性樹脂組成物におけるパターン状の露光領域で、（D）特定重合開始剤から発生した開始種により、（C）重合性化合物の重合硬化反応が生起、進行し、同時に紫外光レーザー露光によって発生した熱によって（B）バインダー樹脂の分子内に存在するアリル基、N位-置換マレイミド基、又は環状イミド基が熱反応を起こし、硬化反応が生起、進行し、露光領域が光・熱デュアル硬化することで、硬化領域と未硬化領域とからなるパターンが形成されるものと考えられる。

40

【0171】

レーザーの励起媒体としては、結晶、ガラス、液体、色素、気体などがあり、これらの媒質から固体レーザー、液体レーザー、気体レーザー、半導体レーザーなどの公知の紫外光に発振波長を有するレーザーを用いることができる。その中でも、レーザーの出力及び発振波長の観点から、固体レーザー、ガスレーザーが好ましい。

【0172】

本発明に用いる紫外光レーザーの露光波長としては、着色感光性樹脂組成物の感光波長に合致し感度がよい点で、 300nm ~ 380nm の範囲が好ましく、 310nm ~ 36

50

0 nmの範囲がより好ましく、特に355 nm波長レーザー露光法が好適である。

【0173】

具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーのNd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)や、エキシマレーザーのXeCl(308 nm)、XeF(353 nm)を好適に用いることができる。

また、被露光物(パターン)の露光量としては、 $1 \text{ mJ/cm}^2 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であり、 $1 \text{ mJ/cm}^2 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

【0174】

本発明に用いる紫外光レーザーは、生産性の観点から、20 Hz ~ 2000 Hzの周波数で発振されるパルスレーザーであることが好ましい。

10

【0175】

本発明に使用可能な露光装置としては特に制限はないが、市販されているものとしては、EGIS(ブイテクノロジー株式会社製)やDF2200G(大日本スクリーン株式会社製)などが使用可能である。上記以外の装置も好適に用いられる。

【0176】

紫外光レーザーは光の平行度が良好で、露光の際にマスクを使用しないで、パターン露光ができるが、パターン形状が出力光の形状、プロファイルの影響を受ける。そのため、マスクを用いてパターンを露光した方が、パターンの直線性が高くなるので好ましい。

【0177】

20

〔現像工程〕

本発明における現像工程は、前記露光領域において硬化により潜像が形成された着色層を現像して、未露光部を除去し、パターンを形成する工程である。紫外光レーザーによる露光領域はパターン状に硬化しており、現像処理では、アルカリ現像処理を行うことにより、上記露光工程での未照射部分(未硬化部分)を、アルカリ水溶液に溶出させて除去し、光硬化した部分だけを残すことによって、パターンを形成させることができる。

【0178】

現像液としては、有機アルカリ現像液や無機アルカリ現像液又はその混合液が使用される。

現像液に用いるアルカリ剤としては、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、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、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-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ性化合物を濃度が0.001 ~ 10質量%、好ましくは0.01 ~ 1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。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、一般に現像後に純水で洗浄(リンス)する。

30

【0179】

現像温度としては20 ~ 35が好ましく、23 ~ 30がより好ましい。現像時間は、30秒 ~ 120秒が好ましく、40秒 ~ 90秒がより好ましい。これらのうち、現像温度と現像時間の好ましい組み合わせは、例えば、温度25では50秒 ~ 100秒であり、温度30では40秒 ~ 80秒であることが挙げられる。

40

また、シャワー圧は、0.01 MPa ~ 0.5 MPaが好ましく、0.05 MPa ~ 0.3 MPaが好ましく、0.1 MPa ~ 0.3 MPaが好ましい。これらの条件を選択することによって、パターンの形状を、矩形にしたり、順テーパにしたり任意に設計することができる。

本発明の着色感光性樹脂組成物を用いることで、現像時に生じるパターン上のシワの発生が抑制され、形成されたパターンは平滑性に優れる。

【0180】

50

〔ポストベーク工程〕

本発明においては、着色感光性樹脂組成物の硬化を完全なものとするために、現像された前記着色層をベークするポストベーク工程を設けることが好ましい。ベークする方法は、現像・リンス後のパターンを有する基板を、ホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で加熱することによって行うことができる。

ベークの条件としては、温度は、150 ~ 260 が好ましく、180 ~ 260 がより好ましく、200 ~ 240 が最も好ましい。ベーク時間は、10分間~150分間が好ましく、20分間~120分間がより好ましく、20分間~90分間がもっとも好ましい。

【0181】

なお、RGB3色相、遮光層等、複数色相の着色パターンを形成するときは、着色層の形成、露光、現像、及びベークのサイクルを、所望の色相数だけ繰り返してもよいし、色相ごとに着色層の形成、露光、及び現像を行ってから、最後に全色相分まとめてベークを行ってもよい。これにより、所望の色相よりなる着色画素を備えたカラーフィルタが作製される。

【0182】

液晶表示装置

本発明のカラーフィルタは、液晶表示装置の作成に好適であり、本発明のパターン形成方法で作製したカラーフィルタを用いた液晶表示装置は、高品位の画像を表示することができる。

表示装置の定義や各表示装置の説明は例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0183】

液晶表示装置用カラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。さらに本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。これらの方式については例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - （東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページに記載されている。

液晶表示装置はカラーフィルタ以外に電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなどさまざまな部材から構成される。本発明の液晶表示素子用カラーフィルタはこれらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。

これらの部材については例えば「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表 良吉（株）富士キメラ総研 2003年発行）」に記載されている。

【0184】

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380（2005）（A. Konno et. al）や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18~24ページ（島 康裕）、同25~30ページ（八木 隆明）などに記載されている。

【0185】

10

20

30

40

50

本発明のパターン形成方法によって作製されたカラーフィルタを液晶表示装置に用いて、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、更に赤、緑、青のLED光源(RGB-LED)をバックライトとすることによって輝度が高く、また色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

【実施例】

【0186】

以下、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。なお、特に断りのない限り、「%」及び「部」は質量基準である。

【0187】

(合成例1：アリル基を有するアルカリ可溶性樹脂1の合成)

攪拌羽を供えた攪拌棒、還流冷却管、温度計を備えた、200 mL 三口フラスコに1-メトキシ-2-プロパノール 54 g を入れ、窒素気流下、70 に加熱した。アリルメタクリレート 10.07 g、メタクリレート 1.93 g、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.185 g を1-メトキシ-2-プロパノール 54 g に溶解した溶液を、プランジャーポンプを用いて、2.5時間かけて、三口フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに70 で2時間攪拌した。加熱終了後、水1 Lへ投入し、再沈した。析出物を濾過後、真空乾燥させ、9 g (収率75%)のポリマー化合物を得た。

重量平均分子量の測定試料として、得られたポリマー 0.01 g を10 mL メスフラスコに秤取り、テトラヒドロフラン約8 mLを加えて室温で溶解した後に全量を10 mLにした。この溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。アルカリ可溶性樹脂1(アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、モル比=80/20)の重量平均分子量は35000であった。

【0188】

[実施例1]

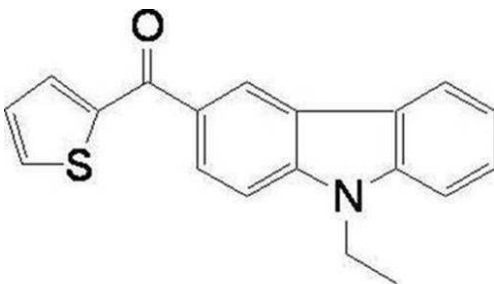
1-1. 化合物A〔(D)特定重合開始剤〕の合成

<ステップ1：カルバゾール誘導体1の製造>

下記カルバゾール誘導体1を、以下のようにして製造した。

【0189】

【化20】



カルバゾール誘導体1

【0190】

2-チオフェンカルボニルクロリド7.53 g (0.05モル)、N-エチルカルバゾール14.6 g (0.075モル)、塩化亜鉛0.34 g (0.0025モル)及びクロロベンゼン100 gを仕込み、75~90 で2日間攪拌した。その後、酢酸エチル200 g及び水200 gを加えて油層を抽出した。さらに、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:n-ヘキサン=1:4~1:2)により精製を行い、緑色粘性液状物(収量6.5 g、収率43%、純度94.3%)を得た。

【0191】

得られた液状物の¹H-NMRのケミカルシフトは次の通りであり、該液状物は目的物

10

20

30

40

50

であるカルバゾール誘導体 1 であることを確認した。

8.71 (s : 1H)、8.13 (d : 1H)、8.10 (d : 1H)、7.73 (d : 2H)、7.53 (d : 1H)、7.46 (t : 2H)、7.34 (d : 1H)、7.32 (t : 1H)、4.42 (q : 2H)、1.48 (t : 3H)

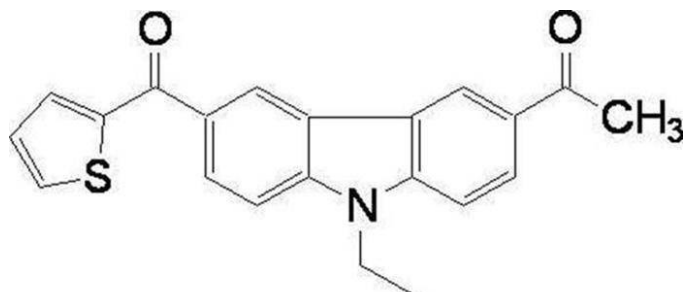
【0192】

<ステップ 2 : アセチル体 1 の製造>

下記アセチル体 1 を、以下のようにして製造した。

【0193】

【化 2 1】



10

アセチル体 1

【0194】

ステップ 1 で得られたカルバゾール誘導体 1 の 9.1 g (0.03 モル)、塩化アルミニウム 9.6 g (0.072 モル) 及びクロロベンゼン 50 g を仕込み、0 でアセチルクロリド 2.62 g (0.033 モル) を 30 分かけて滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。その後、酢酸エチル 30 g と水 40 g を加えて塩化アルミニウムを分解し、油層を抽出して溶媒を留去することにより、緑色粘性液状物 (収量 9.2 g、収率 89%、純度 94%) を得た。

20

【0195】

得られた液状物は、¹H-NMR のケミカルシフトが次の通りであり、該液状物は目的物であるアセチル体 1 であることを確認した。

8.77 (s : 1H)、8.74 (s : 1H)、8.17 (d : 1H)、8.12 (d : 1H)、7.74 (d : 2H)、7.52 (d : 2H)、7.22 (t : 1H)、4.44 (q : 2H)、2.74 (s : 3H)、1.50 (t : 3H)

30

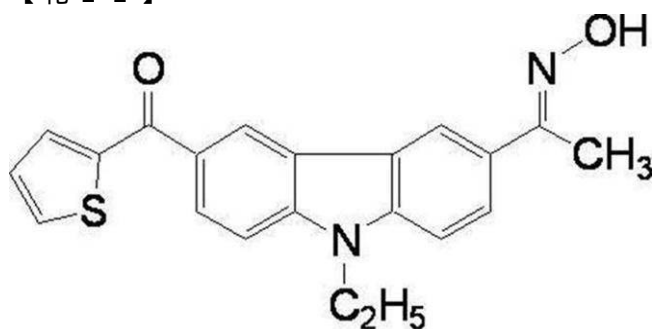
【0196】

<ステップ 3 : オキシム体 1 の製造>

下記オキシム体 1 を、以下のようにして製造した。

【0197】

【化 2 2】



40

オキシム体 1

【0198】

ステップ 2 で得られたアセチル体 1 の 10.4 g (0.03 モル)、塩酸ヒドロキシル

50

アミン 9.6 g (0.072 モル) 及びジメチルホルムアミド 30 g を仕込み、80 で 2 時間攪拌した。その後、酢酸エチル 30 g、n-ヘキサン 10 g 及び水 50 g を加えて油層を抽出した。溶媒を留去してカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 1 ~ 1 : 3) により精製を行い、淡黄色固体 (収量 3.0 g、収率 28%、純度 94%) を得た。

【0199】

得られた固体は、¹H-NMR のケミカルシフトが次の通りであり、該固体は目的物であるオキシム体 1 であることを確認した。

8.72 (s : 1H)、8.38 (s : 1H)、8.10 (d : 1H)、7.87 (d : 1H)、7.74 (d : 2H)、7.48 (d : 2H)、7.21 (t : 1H)、4.42 (q : 2H)、2.43 (s : 3H)、1.50 (t : 3H)

【0200】

<ステップ 4 : 化合物 A の製造>

重合開始剤 (化合物 A) を、以下のようにして製造した。

【0201】

ステップ 3 で得られたオキシム体 1 の 1.82 g (0.005 モル)、無水酢酸 0.61 g (0.006 モル) 及び酢酸プロピル 15 g を仕込み、80 で 2 時間攪拌すると固体が析出した。30 で固体をろ別し、メタノール / 酢酸プロピル混合溶媒により洗浄し、白色固体 (収量 1.4 g、収率 70%、純度 98%) を得た。

【0202】

得られた固体は、¹H-NMR のケミカルシフトが次の通りであり、該固体は目的物である化合物 A (特定重合開始剤) であることを確認した。

8.72 (s : 1H)、8.51 (s : 1H)、8.12 (d : 1H)、7.99 (d : 1H)、7.74 (d : 2H)、7.52 (d : 2H)、7.21 (t : 1H)、4.42 (q : 2H)、2.53 (s : 3H)、2.30 (s : 3H)、1.49 (t : 3H)

【0203】

1-2. 着色感光性樹脂組成物の調製

(顔料分散液 1 の調製)

顔料分散液 1 を次のようにして調製した。すなわち、下記に記載の組成にて、ホモジナイザーを用いて回転数 3,000 r.p.m. で 3 時間攪拌して混合し、混合溶液を調製し、さらに 0.1 mm ジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ウルトラアベックスミル (寿工業社製) にて 8 時間分散処理を行なった。

【0204】

・C.I.ピグメントブルー 15 : 6	11.8 部
・C.I.ピグメントバイオレット 23	1.0 部
・Disperbyk 161 ビックケミー社製 (30% 溶液)	2.4 部
・プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (以下、PGMEA と称する。)	63.2 部
	合計 100 部

【0205】

(感光性樹脂組成物の調製)

得られた顔料分散液 1 を 39.2 部に、さらに以下の組成の成分を添加し、攪拌混合して青色 (B) 用感光性樹脂組成物を調製した。

・アルカリ可溶性樹脂 1 (アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、 モル比 = 80 / 20、重量平均分子量 = 35000) の 20% PGMEA 溶液	16.4 部
・重合性化合物 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製、KAYARAD DPHA)	3.9 部
・重合性化合物 : テトラメチロールメタンテトラアクリレート (新中村化学 (株) 製、NKエステル A-TMMT)	0.69 部

10

20

30

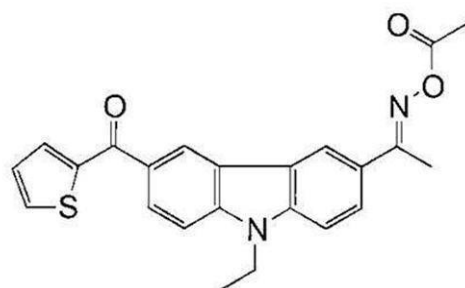
40

50

- ・光重合開始剤：化合物 A（下記構造；前記合成例で得られた化合物） 2 . 7 4 部
- ・多官能チオール化合物（増感剤：下記構造） 0 . 5 5 部
- ・エポキシ化合物：（ダイセル化学（株）製、EHPE3150） 0 . 6 0 部
- ・溶剤：PGMEAと3-エトキシエチルプロピオネート
（= 80 / 20 [質量比]）の混合溶液 3 5 . 9 部
- ・重合禁止剤：p-メトキシフェノール 0 . 0 0 1 部
- ・界面活性剤 1：メガファック F - 5 5 4（DIC社製） 0 . 0 2 部

【0206】

【化23】

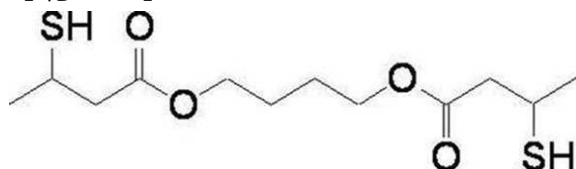


化合物A

10

【0207】

【化24】



20

【0208】

〔実施例 2 ~ 14、比較例 1 ~ 5〕




前記実施例 1 の着色感光性樹脂組成物の調整における（B）バインダー樹脂、着色剤、光重合開始剤及び増感剤を下記表 1 ~ 表 2 に記載の化合物に変更した以外は、同様にして実施例 2 ~ 14、比較例 1 ~ 5 の着色感光性樹脂組成物を調製した。

なお、下記表 1 ~ 表 2 における（B）バインダー樹脂は、前記（B）バインダー樹脂の説明欄において挙げた例示化合物をその符号で示したものである。また、比較例 1 に用いた比較バインダー樹脂の構造は以下に示すとおりである。

30

【0209】

【表 1】

実施例	露光	(A) 着色剤		(B) バインダー樹脂 化合物	重量平均 分子量	(C) 重合性化合物			(D) 光重合開始剤	(F) 増感剤
		顔料	含有量			モノマー(1)	モノマー(2)	質量比 (1)/(2)		
実施例 1	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 1 - 1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	
実施例 2	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 1 - 1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	
実施例 3	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 1 - 1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	
実施例 4	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 1 - 1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	無し
実施例 5	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 3 7	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	無し
実施例 6	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 3	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	無し
実施例 7	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 1 1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	無し
実施例 8	UV-A	Blue violet	30%	例示化合物 3 8	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物A	無し

【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例 9	ア	(A) 着色剤		(B) バインダー樹脂		(C) 重合性化合物			(D) 光重合開始剤	(E) 増感剤	
		Blue	Violet	含有量	化合物	重量平均分子重	モノマー (1)	モノマー (2)			質量比 (1)/(2)
実施例 9	ア	Blue	Violet	30%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
実施例 10	ア	Blue	Violet	30%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
実施例 11	ア	Blue	violet	30%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
実施例 12	ア	Red	-	35%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
実施例 13	ア	Green	Yellow	40%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
比較例 1	ア	Blue	Violet	30%	比較バインダー樹脂	35000	DPHA	ATMMT	80/20	化合物 A	無し
比較例 2	ア	Blue	Violet	30%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	無し	無し
比較例 3	ア	Blue	Violet	10%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	無し	無し
比較例 4	ア	Blue	Violet	65%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	無し	無し
比較例 5	ア	Blue	Violet	30%	例示化合物 1-1	35000	DPHA	ATMMT	80/20	無し	無し

10

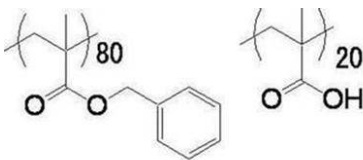
20

30

40

【 0 2 1 1 】

【 化 2 5 】



重量平均分子量 : 35000

比較バインダー樹脂

50

【0212】

- 着色感光性樹脂組成物の評価 -

(パターン状画素の形成)

前記のようにして得られた実施例1～13、及び、比較例1～5着色感光性樹脂組成物を、無アルカリガラス基板(Corning社、1737、550mm×660mm)の表面上に、スリットコーター(平田機工(株)、HC-6000)を用いて塗布したのち、90のクリーンオープン内で120秒間プレベークを行って、膜厚2.0μmの塗膜(着色層)を形成し、塗膜付基板を得た。(着色層形成工程)

次いで、レーザー露光装置として、EGIS(ブイテクノロジー(株)、YAGレーザーの第三高調波(355nm)、パルス幅6ns)を用い、感光性樹脂組成物層(着色層)表面に対し、約1mJ/cm²のパルス照射を20回、フォトマスクを通して行い、露光部分を硬化させた。(露光工程)。

その後、この基板を、現像装置(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて、水酸化カリウム系現像液CDK-1(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)の1.0%現像液(CDK-1を1質量部、純水を99質量部の希釈した液、25)でシャワー圧を0.20MPaに設定して、50秒現像し、純水で洗浄後、風乾した(現像工程)。その後、220のクリーンオープン内で30分間ポストベークを行って、基板上に青色のストライプ状画素アレイを形成した。

【0213】

(線幅感度の評価)

20μm幅のラインアンドスペースを持つマスクを用いて、20mJ/cm²、塗膜付基板上の感光性樹脂組成物層表面とマスクとの間隙(ギャップ)を200μmとし、露光量20mJ/cm²で露光し、露光済み基板を形成した。このようにして得られた露光済基板に対し、上記の現像、洗浄、風乾、ポストベーク処理を施した。得られたラインパターンを、光学顕微鏡によって観察し、線幅を測定し下記基準で評価した。

A: 30μm以上

B: 27μm以上30μm未満

C: 25μm以上27μm未満

D: 25μm未満

E: パターンが形成されない。または、剥がれて評価ができない。

【0214】

(直線性の評価)

線幅感度の評価で得られたラインパターンを、光学顕微鏡(200倍)によって観察し、線幅の直線性(ガタツキ具合)を目視し下記基準で評価した。

評価基準

A: ガタツキやカケが無く、ラインが真直ぐである。

B: ガタツキは数箇所みとめられるが、ラインがほとんど真直ぐである。

C: ガタツキやカケにより2μm程度(線幅に対して10%程度)のラインバラツキが生じている。

D: ガタツキやカケにより5μm程度(線幅に対して20%以上)のラインバラツキが生じている。

E: パターンが形成されない。または、パターン剥がれがあり評価ができない。

【0215】

(耐熱性の評価)

線幅感度の評価で得られた基板を、240のクリーンオープン内で60分間追加ベークし、追加ベーク前後での色変化(E^*ab)を、大塚電子(株)製分光測光器MCPD-2000を用いて評価した。ここで E^*ab とは、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色差を意味する。色差の変化 E^*ab を測定し下記基準で評価した。

評価基準

5 : E^*ab が0以上1.0未満。

10

20

30

40

50

- 4.5 : E* a b が 1.0 以上 2.0 未満
 4 : E* a b が 2.0 以上 ~ 3.0 未満。
 3.5 : E* a b が 3.0 以上 ~ 3.5 未満。
 3 : E* a b が 3.5 以上 ~ 4.0 未満。
 2.5 : E* a b が 4.0 以上 ~ 5.0 未満。
 2 : E* a b が 5.0 以上
 1 : 剥がれがある。

【0216】

(レチキュレーションの評価)

100 μm 幅のラインアンドスペースを持つマスクを用いて、20 mJ/cm²、塗膜付基板上の感光性樹脂組成物層表面とマスクとの間隙(ギャップ)を200 μmとし、露光量20 mJ/cm²で露光し、露光済み基板を形成した。このようにして得られた露光済基板に対し、上記の現像、洗浄、風乾、ポストバーク処理を施した。得られたラインパターンを、光学顕微鏡(200倍)によって観察し、表面の凹凸状態を下記基準で評価した。

評価基準

- A : 表面が平坦で凹凸が全く認められない。
 B : 表面に僅かな凹凸が認められるが全体的にはほとんど平坦である。
 C : ラインの上下左右の一部に凹凸が認められる。
 D : ラインの全体にわたり凹凸が認められる。
 E : ラインの全体にわたり深い凹凸が見られる。

10

20

【0217】

(総合評価)

線幅感度、直線性、耐熱性を総合的に下記基準で評価した。結果を表3にまとめて示した。一般に、使用に際しては、総合評価が5又は4であることが好ましい。

評価基準

- 5 : 非常に優れている。
 4 : 通常使用では問題ないレベル。
 3 : 通常使用がかろうじて容認されるレベル。
 2 : 性能不十分で通常使用できないレベル。
 1 : 前記各評価の少なくとも3項目が著しく劣るレベル。

30

【0218】

【表 3】

	膜厚 (μm)	線幅感度	直線性	耐熱性 (BY)	現像時間 (秒)	レチキュ レーション	総合性能
実施例 1	2.00	A	A	5	30	A	5
実施例 2	2.00	B	A	5	30	A	5
実施例 3	2.00	A	A	5	30	A	5
実施例 4	2.00	B	A	5	30	A	5
実施例 5	2.00	B	B	4	30	A	4
実施例 6	2.00	B	B	4	30	A	4
実施例 7	2.00	B	B	4	25	A	4
実施例 8	2.00	B	B	4	30	A	4
実施例 9	2.00	A	A	5	30	A	5
実施例 10	2.00	A	A	5	30	A	5
実施例 11	2.00	A	A	5	30	A	5
実施例 12	2.00	A	A	5	25	A	5
実施例 13	2.00	A	A	5	25	A	5
実施例 14	2.00	B	A	4	25	B	4
比較例 1	2.00	E	E	1	30	E	1
比較例 2	2.00	A	B	2	30	A	2
比較例 3	2.00	E	E	5	30	E	1
比較例 4	2.00	C	C	3	30	B	3
比較例 5	2.00	C	C	3	30	C	2

10

20

30

40

50

【0219】

表 3 に明らかなように、本発明に係る実施例 1 ~ 14 の着色感光性樹脂組成物は、線幅感度が良好で、得られたパターンは直線性に優れ、また着色パターンを加熱しても色変色が小さく、現像時におけるレチキュレーションの発生も抑制され、良好な着色パターンが得られた。

他方、本発明における特定構造単位を有しないバインダー樹脂を用いた比較例 1 は、線幅感度、パターンの直線性、耐熱性、レチキュレーションのいずれにも劣りものであり、本発明の範囲外のおキシムエステル系光重合開始剤を用いた比較例 2 は、耐熱性が不十分であり、おキシムエステル系以外の光重合開始剤を用いた比較例 3 ~ 5 はいずれも、線幅感度、直線性、レチキュレーションのいずれも、実施例に比較して大きく劣るものであった。

【0220】

〔実施例 15 ~ 18〕

2 - 1 . 顔料分散物の調製

(合成例 2 : ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の合成)

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。

ハロゲン化は、塩化スルフリル 3 . 1 部、無水塩化アルミニウム 3 . 7 部、塩化ナトリウム 0 . 46 部、亜鉛フタロシアニン 1 部を 40 で混合し、臭素 2 . 2 部を滴下して行った。80 で 15 時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80 の湯洗浄を行い、9

0 で乾燥させ、2.6部の精製された部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

【0221】

この部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料1部、粉碎した塩化ナトリウム7部、ジエチレングリコール1.6部、キシレン0.09部を双腕型ニーダーに仕込み、100 で6時間混練した。混練後80 の水100部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。

得られた部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成は $ZnPcBr_{10}Cl_4H_2$ で (Pc:フタロシアニン)、1分子中に平均10個の臭素を含有するものであった。

なお、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製JEM-2010)で測定した一次粒径の平均値は0.065 μm であった。

10

【0222】

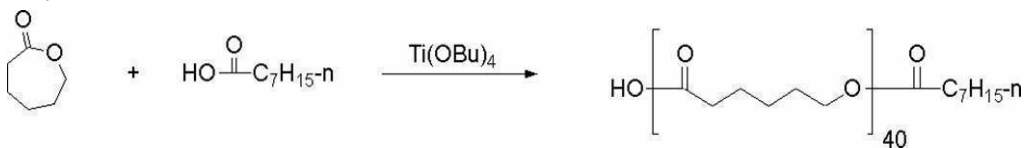
(合成例3:ポリエステル樹脂(i-1)の合成)

n-オクタン酸6.4g、 ϵ -カプロラクトン200g、チタン(IV)テトラブトキシド5gを混合し、160 で8時間加熱した後、室温まで冷却しポリエステル樹脂(i-1)を得た。

スキームを以下に示す。

【0223】

【化26】



20

【0224】

(合成例4:樹脂(J-1)の合成)

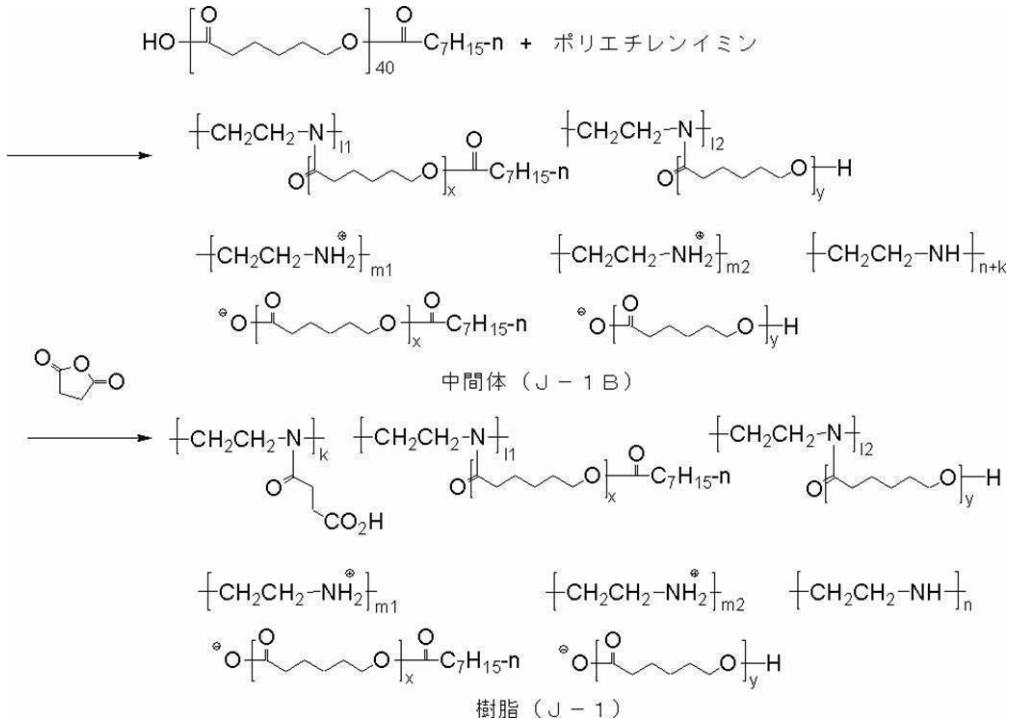
ポリエチレンイミン(SP-018、数平均分子量1,800、日本触媒製)10g及び前記合成例3で得たポリエステル樹脂(i-1)100gを混合し、120 で3時間加熱して、中間体(J-1B)を得た。その後、65 まで放冷し、無水コハク酸3.8gを含有するPGMEA(溶剤)200gをゆっくり添加し2時間攪拌した。その後、PGMEAを添加し、樹脂(J-1)のPGMEA10質量%溶液を得た。樹脂(J-1)は、ポリエステル樹脂(i-1)由来の側鎖と無水コハク酸由来のカルボキシ基を有するものである。

30

合成スキームを以下に示す。

【0225】

【化 27】



10

20

【0226】

(顔料分散液2の調製)

- 顔料分散液2：緑色顔料 ハロゲン化亜鉛フタロシアニン分散液 -

直径0.5mmのジルコニアビーズを仕込んだアイメックス(株)製高速分散機「TSC-6H」に、前記合成例2で得た部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料(以下、適宜、PG58と称する) 14.9部、ビッケミー社製アクリル系分散剤「BYK-2001」 7.1部、PGMEA 78部を仕込み、毎分2000回転で8時間攪拌して、部分臭素化したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料(緑色顔料PG58)の分散液(顔料分散液2)を調製した。

【0227】

(顔料分散液3の調製)

- 顔料分散液3：黄色顔料 ピグメントイエロー150分散液 -

顔料としてC.I.ピグメントイエロー150(以下、適宜、PY150と称する：平均粒子径60nm)を15部、前記合成例4で得た樹脂(J-1)7.5部、PGMEA 77.5部を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm)により3時間混合・分散して、黄色顔料PY150の分散液(顔料分散液3)を調製した。

【0228】

2-2. 着色感光性樹脂組成物の調製

下記組成の成分を添加し、攪拌混合して実施例15の緑色(G)用着色感光性樹脂組成物(カラーレジスト液)を調製した。

【0229】

・緑色顔料PG58の分散液(顔料分散液2)	...	53.42部
・黄色顔料PY150の分散物(顔料分散液3)	...	23.81部
・重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物、酸価：67mg KOH(商品名：TO-2349 東亜合成製)	...	11.68部
・光重合開始剤：(下記構造：化合物A2)	...	1.536部
・増感剤：多官能チオール (商品名：カレンズMTBD1 昭和電工製)	...	1.536部
・アルカリ可溶性樹脂	...	0.109部

30

40

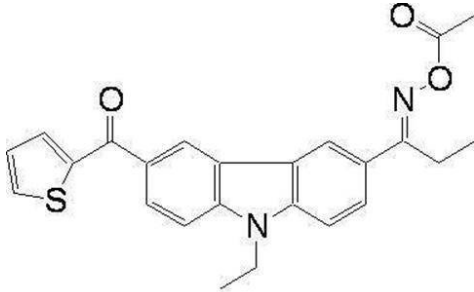
50

〔アリルメタクリレート/メタクリル酸 (= 80 / 20 [モル比]) 共重合体
(重量平均分子量: 30,000)〕

- ・ 溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 57.47部
- ・ 重合禁止剤: p-メトキシフェノール ... 0.005部
- ・ フッ素系界面活性剤 (商品名: メガファック F554 DIC 製) ... 0.027部
- ・ 3-エトキシエチルプロピオネート ... 30.00部

【0230】

【化28】



化合物A2

【0231】

(実施例16)

実施例15において、(F)増感剤として用いた多官能チオール(商品名: カレンズMTBD1 昭和電工製)を、多官能チオール(商品名: カレンズMTPE1 昭和電工)に変更した以外は、実施例15と同様にして、実施例16の着色感光性樹脂組成物(カラーレジスト液)を調製した。

(実施例17)*

実施例15において、(C)重合性化合物として用いた(商品名: TO-2349 東亜合成製)を、(商品名: M-520 東亜合成)に変更した以外は、実施例15と同様にして、実施例17の着色感光性樹脂組成物(カラーレジスト液)を調製した。

なお、M-520は、ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物であり、酸価が30mg KOHの重合性化合物である。

(実施例18)

実施例15において、(C)重合性化合物として用いた(商品名: TO-2349 東亜合成製)を、(商品名: KAYARAD DPHA 日本化薬製、下記表では「DPHA」と記載)に変更した以外は、実施例15と同様にして、実施例18の着色感光性樹脂組成物(カラーレジスト液)を調製した。

前記実施例15~18の着色感光性樹脂組成物に用いた(A)着色剤、(B)バインダー樹脂、(C)重合性化合物、(D)光重合開始剤及び(F)増感剤の詳細を下記表4に示す

なお、下記表4における(B)バインダー樹脂は、前記(B)バインダー樹脂の説明欄において挙げた例示化合物をその符号で示したものである。なお、プロキシミティ露光は、表4中「プロキシ」と記載した。

【0232】





10

20

30

40

【表 4】

	露光	(A) 着色剤		(B) バイダ [®] -樹脂		(C) 重合性化合物	(D) 重合開始剤	(F) 増感剤
		顔料	含有量	バイダ [®] -樹脂	分子量			
実施例15	7°ロキシ	Green	Yellow	35.6%	例示化合物1-1	35000	TO-2349	化合物A 2 
実施例16	7°ロキシ	Green	Yellow	35.6%	例示化合物1-1	35000	TO-2349	カレンズMTP E 1 
実施例17	7°ロキシ	Green	Yellow	35.6%	例示化合物1-1	35000	M-520	化合物A 2 
実施例18	7°ロキシ	Green	Yellow	35.6%	例示化合物1-1	35000	DPHA	化合物A 2 

10

20

30

【0233】

- 着色感光性樹脂組成物の評価 -
(パターン状画素の形成)

40

前記のようにして得られた実施例15～18の着色感光性樹脂組成物の各々を、550mm×650mmのガラス基板(1737、コーニング社製)上に、スリットダイにより塗布速度100mm/s、塗布ギャップ100μm、塗布流速1.3ml/sの条件で塗布して塗膜を形成した後、減圧乾燥チャンバーにて到達圧力0.5Torrにて真空乾燥し、80のオープンで120秒間乾燥させ(プリバーク)、膜厚2.0μmの着色感光性樹脂組成物層を形成した。

その後、形成した着色感光性樹脂組成物層を、マスクサイズ20μmのストライプパターンを用い、超高圧水銀灯にて20mJ/cm²(照度35mW/cm²)Gap200μmにてプロキシミティ露光し、露光後の着色感光性樹脂組成物層をアルカリ現像液CD

50

K - 1 (商品名：富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)の1%水溶液で40秒間シャワー状に散布、更に純水をシャワー状に60秒散布して現像液を洗い流した。

次に、上記のように露光及び現像処理が施された着色感光性樹脂組成物層を230のオーブンで40分加熱処理し(ポストバーク)、ガラス基板上にカラーフィルタの着色画素を構成する着色パターンを形成し、ガラス基板上に緑色のストライプ状画素アレイ(カラーフィルタ)を形成した。

【0234】

形成されたカラーフィルタに関し、実施例1におけるのと同様にして、線幅感度、形成されたパターンの直線性、耐熱性、現像時間、レチキュレーションの評価、及び、総合評価を行った。結果を下記5表に示す。

10

【0235】

【表5】

	膜厚 (μm)	線幅感度	直線性	耐熱性 (BY)	現像時間 (秒)	レチキュレーション	総合性能
実施例15	2.0	A	A	A	20	A	5
実施例16	2.0	A	A	A	20	A	5
実施例17	2.0	A	B	A	25	A	4
実施例18	2.0	A	B	A	30	A	4

20

【0236】

表5に明らかなように、本発明に係る実施例15~18の着色感光性樹脂組成物は、露光工程においてプロキシミティ露光を行った場合においても、レーザー露光によるものと同様に、線幅感度が良好で、得られたパターンは直線性に優れ、また着色パターンを加熱しても色変色が小さく、現像時におけるレチキュレーションの発生も抑制され、良好な着色パターンが得られた。

【0237】

30

(実施例19)

3-1. 着色感光性樹脂組成物の調製

下記組成の成分を添加し、攪拌混合して実施例19の緑色(G)用着色感光性樹脂組成物(カラーレジスト液)を調製した。

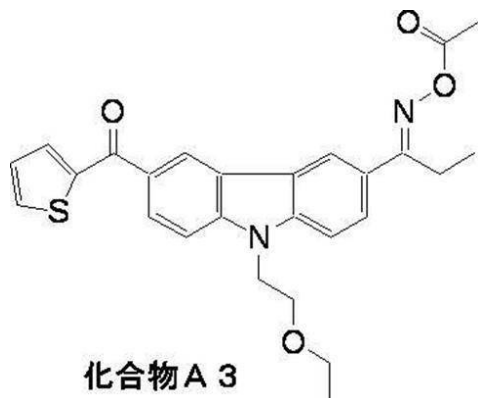
- ・ 緑色顔料PG58の分散液(顔料分散液2) ... 53.42部
- ・ 黄色顔料PY150の分散物(顔料分散液3) ... 23.81部
- ・ 重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物とジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物(商品名：TO-2349 東亜合成製) ... 11.68部
- ・ 光重合開始剤：(下記構造：化合物A3) ... 1.636部
- ・ 増感剤：多官能チオール ... 1.536部
(商品名：カレンズMTBD1 昭和電工製)
- ・ アルカリ可溶性樹脂 ... 0.109部
[アリルメタクリレート/メタクリル酸(=80/20[モル比])共重合体
(重量平均分子量：30,000)]
- ・ 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 57.47部
- ・ 重合禁止剤：p-メトキシフェノール ... 0.005部
- ・ フッ素系界面活性剤(商品名：メガファックF554 DIC製) ... 0.027部
- ・ 3-エトキシエチルプロピオネート ... 30.00部

40

50

【 0 2 3 8 】

【 化 2 9 】



10

【 0 2 3 9 】

(実施例 2 0)

実施例 19 において、(F) 増感剤として用いた多官能チオール (商品名 : カレンズ M T B D 1 昭和電工製) を、多官能チオール (商品名 : カレンズ M T P E 1 昭和電工) に変更した以外は、実施例 19 と同様にして、実施例 20 の着色感光性樹脂組成物 (カラーレジスト液) を調製した。

(実施例 2 1)

実施例 19 において、(C) 重合性化合物として用いた (商品名 : T O - 2 3 4 9 東亜合成製) を、(商品名 : M - 5 2 0 東亜合成) に変更した以外は、実施例 19 と同様にして、実施例 21 の着色感光性樹脂組成物 (カラーレジスト液) を調製した。

20

(実施例 2 2)

実施例 19 において、(C) 重合性化合物として用いた (商品名 : T O - 2 3 4 9 東亜合成製) を、(商品名 : K A Y A R A D D P H A 日本化薬製) に変更した以外は、実施例 19 と同様にして、実施例 22 の着色感光性樹脂組成物 (カラーレジスト液) を調製した。

前記実施例 19 ~ 22 の着色感光性樹脂組成物に用いた (A) 着色剤、(B) バインダー樹脂、(C) 重合性化合物、(D) 光重合開始剤及び (F) 増感剤の詳細を下記表 6 に示す

30

なお、下記表 6 における (B) バインダー樹脂は、前記 (B) バインダー樹脂の説明欄において挙げた例示化合物を、その符号で示したものである。なお、プロキシミティ露光は、表 6 中「プロキシ」と記載した。

【 0 2 4 0 】

【表 6】

	露光	(A) 着色剤		(B) バイナリ樹脂		(C) 重合性化合物	(D) 重合開始剤	(F) 増感剤
		顔料	含有量	バイナリ樹脂	分子量			
実施例19	7°ロキシ	Green	35.6%	例示化合物1-1	35000	T0-2349	化合物 A 3	
実施例20	7°ロキシ	Green	35.6%	例示化合物1-1	35000	T0-2349	化合物 A 3	カレンズMTPE 1
実施例21	7°ロキシ	Green	35.6%	例示化合物1-1	35000	M-520	化合物 A 3	
実施例22	7°ロキシ	Green	35.6%	例示化合物1-1	35000	DPHA	化合物 A 3	

10

20

30

【0241】

40

- 着色感光性樹脂組成物の評価 -
 (パターン状画素の形成)

前記のようにして得られた実施例19～22の着色感光性樹脂組成物の各々を、実施例15～17と同様にして、着色感光性樹脂組成物層を形成し、パターン状に露光し、現像処理し、ポストバークして、ガラス基板上にカラーフィルタの着色画素を構成する着色パターンを形成し、ガラス基板上に緑色のストライプ状画素アレイ(カラーフィルタ)を形成した。

【0242】

形成されたカラーフィルタに関し、実施例15～17におけるのと同様にして、線幅感度、形成されたパターンの直線性、耐熱性、現像時間、レチキュレーションの評価、及び

50

、総合評価を行った。結果を下記 7 表に示す。

【 0 2 4 3 】

【 表 7 】

	膜厚 (μm)	線幅感度	直線性	耐熱性 (BY)	現像時間 (秒)	レチキュレーション	総合性能
実施例19	20	A	A	A	20	A	5
実施例20	20	A	A	A	20	A	5
実施例21	20	A	B	A	25	A	4
実施例22	20	A	B	A	30	A	4

10

【 0 2 4 4 】

表 7 に明らかなように、本発明に係る実施例 19 ~ 22 の着色感光性樹脂組成物は、開始剤を変更した場合においても、実施例 15 ~ 実施例 17 と同様に、線幅感度が良好で、得られたパターンは直線性に優れ、また着色パターンを加熱しても色変色が小さく、現像時におけるレチキュレーションの発生も抑制され、良好な着色パターンが得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 岡部 孝太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA02 BA48 BB02 BB42

2H125 AC03 AC12 AC35 AC36 AC46 AC72 AC75 AD06 AD10 AD14

AD24 AE12P AM22P AM32P AM61P AM64P AM92P AN22P AN39P AN58P

AN72P AN94P BA01P BA09P BA13P BA16P BA32P BA35P CA17 CB03

CB05 CC01 CC13

4J100 AL74P AL75P AR36P BA40P BB01P BC04P BC43P BC66P CA03 DA01

JA38