

(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2004-246106

(P2004-246106A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/028	G03F 7/028	2H025
C09B 67/20	C09B 67/20 F	2H048
G02B 5/20	G02B 5/20 101	2H091
G02F 1/1335	G02F 1/1335 505	
G03F 7/004	G03F 7/004 505	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2003-36200 (P2003-36200)

(22) 出願日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 荒木 勝己

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富

士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料含有硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に硬化性に優れ、硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性、耐熱性に優れ、解像度の高いパターン像を形成することができる染料含有硬化性組成物を提供する。

【解決手段】酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種とバインダーと光重合性化合物と共に、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、および - アミノケトン系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の光重合開始剤を含む染料含有硬化性組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダーと光重合開始剤と光重合性化合物と酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種とを含む染料含有硬化性組成物であって、

前記光重合開始剤が、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、およびアミノケトン系化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする染料含有硬化性組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の染料含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の染料含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン像を形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを構成する着色画像の形成に好適な染料含有硬化性組成物、並びに該染料含有硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法、または顔料分散法が知られている。

【0003】

これらのうち、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等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、位置精度も充分確保でき、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタの作製に好適な方法である。

【0004】

顔料分散法によりカラーフィルタを作製するには、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、乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し、現像することによって、着色された画素を得、この操作を色相分だけ繰り返すことでカラーフィルタを作製することができる。

【0005】

前記顔料分散法としては、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併用したネガ型の感光性組成物が開示されている（例えば、特許文献 1～5 参照）。しかしながら、近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、更なる高精細化が望まれており、従来の顔料分散法では顔料がサイズを持った粒子状態で存在するため本質的に解像度が向上せず、また顔料の粗大粒子による色ムラが発生する等の問題があり、固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。

【0006】

上記高解像度化を達成するため、従来から着色材として染料を用いる技術が検討されている（例えば、特許文献 6 参照）。しかしながら、染料含有の硬化性組成物には、更に新たな問題点を有することが判った。すなわち、

(1) 通常の色素はアルカリ水溶液又は有機溶剤（以下、単に溶剤ともいう）への溶解性が低いため、所望のスペクトルを有する液状の硬化性組成物を得るのが困難である；

(2) 染料は、硬化性組成物中の他の成分と相互作用を示すことが多く、硬化部、非硬化部の溶解性（現像性）の調節が難しい；

(3) 染料のモル吸光係数（ ）が低い場合には多量の染料を添加しなければならず、そのために硬化性組成物中の重合性化合物（モノマー）やバインダー、光重合開始剤等の他

10

20

30

40

50

の成分を減らさざるを得なくなり、組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、（非）硬化部の現像性が低下する等の問題を生じる；

（４）染料は一般に顔料に比べ、耐光性、耐熱性に劣る；
等である。

【 0 0 0 7 】

また、半導体作製用途などとは異なり、特に固体撮像素子用のカラーフィルタ作製用途の場合においては、1.5 μm以下の薄膜にすることが要求される。したがって、硬化性組成物中に多量の色素を添加する必要があり、前述の問題を生じる結果となる。

【 0 0 0 8 】

以上のように、特に固体撮像素子用などの高精細カラーフィルタ用途として実用上要求される性能、すなわち着色パターンの微細化、薄膜化を満足することは困難であった。 10

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開平 2 - 1 9 9 4 0 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 4 - 7 6 0 6 2 号公報

【特許文献 3】

特開平 5 - 2 7 3 4 1 1 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 1 8 4 4 8 2 号公報 20

【特許文献 5】

特開平 7 - 1 4 0 6 5 4 号公報

【特許文献 6】

特開平 6 - 7 5 3 7 5 号公報

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記諸問題に鑑み成されたものであり、第 1 に、高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に硬化性に優れ、硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性、耐熱性に優れ、解像度の高いパターン像（例えば画素）を形成することができる染料含有硬化性組成物を提供することを目的とし、 30

第 2 に、前記染料含有硬化性組成物を用いて構成され、該組成物の硬化性の向上によって耐溶剤性、耐熱性に特に優れ、かつ高透過率、高解像力を有する高生産性のカラーフィルタを提供することを目的とし、

第 3 に、高感度かつ高硬度でのパターン化、硬化が可能で、染料の溶出や混合（混色）が抑えられ、色相および解像度に優れ、かつ各色パターン像の耐溶剤性、耐熱性に特に優れたコストパフォーマンスの高い（高効率で高生産性の）カラーフィルタの製造方法を提供することを目的とし、上記の目的を達成することを本発明における課題とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。 40

< 1 > バインダーと光重合開始剤と光重合性化合物と酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種とを含む染料含有硬化性組成物であって、前記光重合開始剤が、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、および - アミノケトン系化合物からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする染料含有硬化性組成物である。

【 0 0 1 2 】

< 2 > 前記酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種が、アゾ系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、およびフタロシアニン系の染料より選択される少なくとも一種である前記< 1 >に記載の染料含有硬化性組成物である。

【 0 0 1 3 】

< 3 > 前記酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種がアゾ系染料であって、前記ア 50

ゾ系染料がモノアゾ系またはビスアゾ系の染料である前記< 1 >又は< 2 >に記載の染料含有硬化性組成物である。

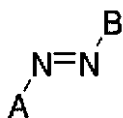
【0014】

< 4 > 前記酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種がアゾ系染料であって、前記アゾ系染料が下記一般式(I)及び/又は一般式(II)で表される骨格を含む化合物である前記< 1 > ~ < 3 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物である。

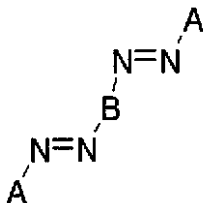
【0015】

【化1】

一般式(I)



一般式(II)



10

【0016】

前記一般式(I)および(II)において、AおよびBは、それぞれ独立に、ピラゾール環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、スチルベン骨格、ジフェニルスルフィド骨格、またはアセチルアセトン残基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

20

【0017】

< 5 > 前記バインダーが、重合性基を含有してもよい(メタ)アクリル系バインダーであり、前記光重合性化合物が、4官能以上の(メタ)アクリルエステル系モノマーであり、前記光重合開始剤が、2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-1,3,5-トリアジンおよび/または2-(0-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオンであり、前記酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種が、アゾ系およびフタロシアニン系の染料より選択される少なくとも一種である前記< 1 > ~ < 4 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物である。

30

【0018】

< 6 > 架橋剤を更に含む前記< 1 > ~ < 5 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物である。

【0019】

< 7 > 前記< 1 > ~ < 6 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタである。

【0020】

< 8 > 前記< 1 > ~ < 6 >のいずれかに記載の染料含有硬化性組成物を支持体上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してパターン像を形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。

40

前記カラーフィルタの製造方法において、所望の色相よりなるカラーフィルタを製造するに際しては前記工程が所望の色相数だけ繰り返される。また、必要に応じて、前記パターン像を加熱及び/又は露光により硬化する工程を有する態様も好適である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の染料含有硬化性組成物、並びにそれを用いたカラーフィルタおよびその製造方法について詳述する。

【0022】

《染料含有硬化性組成物》

本発明の染料含有硬化性組成物は、アルカリ可溶性のバインダーと有機溶剤可溶性の酸性

50

染料およびその誘導体の少なくとも一種と光重合性化合物と共に、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、および - アミノケトン系化合物からなる群より選択される光重合開始剤の少なくとも一種を含んでなり、一般には溶剤（以下、「有機溶剤」ともいう）を含んでなるものである。本発明の染料含有硬化性組成物は、上記の光重合開始剤および光重合性化合物（不飽和基含有化合物）を含有することでネガ型に構成することができ、更に膜の硬化度を向上させるための架橋剤や、他の成分を含有して構成することができる。

【0023】

（酸性染料およびその誘導体）

本発明の染料含有硬化性組成物は、酸性染料およびその誘導体の少なくとも一種を含有する。以下、酸性染料およびその誘導体（以下、単に染料ともいう。）について説明する。前記酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば特に限定されないが、組成物の調製や現像処理に用いる有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

10

【0024】

本発明に係る酸性染料には特に制限はなく、従来よりカラーフィルタ用として使用可能な公知の酸性染料を使用することができる。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、特許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号公報等に関示されている酸性染料などが挙げられる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、アリールアゾ系等のアゾ系、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、オキシノール系、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、キサント系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、等の酸性染料を使用できる。

20

【0025】

水またはアルカリ現像を行なうレジスト系に構成された場合には、現像によりバインダーおよび/または染料を完全に除去するという点で、スルホン酸基またはカルボン酸基を有する酸性染料および/またはその誘導体が好適に使用できる場合がある。その他、直接染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、および/または、これらの誘導体等も酸性染料として有用に使用することができる。

30

【0026】

以下、本発明に係る酸性染料の具体例を列挙する。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。例えば、

a c i d a l i z a r i n v i o l e t N ;

a c i d b l a c k 1 , 2 , 2 4 , 4 8 ;

a c i d b l u e 1 , 7 , 9 , 1 5 , 1 8 , 2 3 , 2 5 , 2 7 , 2 9 , 4 0 , 4 2 , 4 5 , 5 1 , 6 2 , 7 0 , 7 4 , 8 0 , 8 3 , 8 6 , 8 7 , 9 0 , 9 2 , 9 6 , 1 0 3 , 1 1 2 , 1 1 3 , 1 2 0 , 1 2 9 , 1 3 8 , 1 4 7 , 1 5 0 , 1 5 8 , 1 7 1 , 1 8 2 , 1 9 2 , 2 1 0 , 2 4 2 , 2 4 3 , 2 5 6 , 2 5 9 , 2 6 7 , 2 7 8 , 2 8 0 , 2 8 5 , 2 9 0 , 2 9 6 , 3 1 5 , 3 2 4 : 1 , 3 3 5 , 3 4 0 ;

40

【0027】

a c i d c h r o m e v i o l e t K ;

a c i d F u c h s i n ;

a c i d g r e e n 1 , 3 , 5 , 9 , 1 6 , 2 5 , 2 7 , 5 0 , 5 8 , 6 3 , 6 5 , 8 0 , 1 0 4 , 1 0 5 , 1 0 6 , 1 0 9 ;

a c i d o r a n g e 6 , 7 , 8 , 1 0 , 1 2 , 2 6 , 5 0 , 5 1 , 5 2 , 5 6 , 6

50

2, 63, 64, 74, 75, 94, 95 107, 108, 169, 173 ;

【0028】

acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 182, 183, 198, 206, 211, 215, 216, 217, 227, 228, 249, 252, 257, 258, 260, 261, 266, 268, 270, 274, 277, 280, 281, 195, 308, 312, 315, 316, 339, 341, 345, 346, 349, 382, 383, 394, 401, 412, 417, 418, 422, 426 ;

10

【0029】

acid violet 6B, 7, 9, 17, 19 ;
acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 40, 42, 54, 65, 72, 73, 76, 79, 98, 99 ; 111, 112, 113, 114, 116, 119, 123, 128, 134, 135, 138, 139, 140, 144, 150, 155, 157, 160, 161, 163, 168, 169, 172, 177, 178, 179, 184, 190, 193, 196, 197, 199, 202, 203, 204, 205, 207, 212, 214, 220, 221, 228, 230, 232, 235, 238, 240, 242, 243, 251 ;

20

【0030】

Direct Yellow 2, 33, 34, 35, 38, 39, 43, 47, 50, 54, 58, 68, 69, 70, 71, 86, 93, 94, 95, 98, 102, 108, 109, 129, 136, 138, 141 ;

Direct Orange 34, 39, 41, 46, 50, 52, 56, 57, 61, 64, 65, 68, 70, 96, 97, 106, 107 ;

Direct Red 79, 82, 83, 84, 91, 92, 96, 97, 98, 99, 105, 106, 107, 172, 173, 176, 177, 179, 181, 182, 184, 204, 207, 211, 213, 218, 220, 221, 222, 232, 233, 234, 241, 243, 246, 250 ;

Direct Violet 47, 52, 54, 59, 60, 65, 66, 79, 80, 81, 82, 84, 89, 90, 93, 95, 96, 103, 104 ;

30

【0031】

Direct Blue 57, 77, 80, 81, 84, 85, 86, 90, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 106, 107, 108, 109, 113, 114, 115, 117, 119, 137, 149, 150, 153, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 170, 171, 172, 173, 188, 189, 190, 192, 193, 194, 196, 198, 199, 200, 207, 209, 210, 212, 213, 214, 222, 228, 229, 237, 238, 242, 243, 244, 245, 247, 248, 250, 251, 252, 256, 257, 259, 260, 268, 274, 275, 293 ;

40

Direct Green 25, 27, 31, 32, 34, 37, 63, 65, 66, 67, 68, 69, 72, 77, 79, 82 ;

【0032】

Mordant Yellow 3, 5, 8, 10, 16, 20, 26, 30, 31, 33, 42, 43, 45, 56, 50, 61, 62, 65 ;

Mordant Orange 3, 4, 5, 8, 12, 13, 14, 20, 21, 23, 24, 28, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 42, 43, 47, 48 ;

Mordant Red 1, 2, 3, 4, 9, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 4

50

3, 45, 46, 48, 53, 56, 63, 71, 74, 85, 86, 88, 90, 94, 95;

【0033】

Mordant Violet 2, 4, 5, 7, 14, 22, 24, 30, 31, 32, 37, 40, 41, 44, 45, 47, 48, 53, 58;

Mordant Blue 2, 3, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 43, 44, 48, 49, 53, 61, 74, 77, 83, 84;

Mordant Green 1, 3, 4, 5, 10, 15, 19, 26, 29, 33, 34, 35, 41, 43, 53;

10

【0034】

Solvent Yellow 23, 38, 62, 63, 64, 68, 78, 89, 90, 91, 92, 98, 99, 104, 105, 106, 126, 128, 129, 130, 132, 133, 134, 138, 139, 140, 144, 145, 156, 160, 161, 163, 164, 165, 168, 169, 170, 171;

Solvent Orange 11, 19, 41, 47, 55, 57, 58, 60, 63, 67, 71, 72, 79, 80, 94, 96, 97, 105;

Solvent Red 9, 37, 39, 85, 90, 91, 92, 111, 112, 113, 135, 136, 143, 144, 146, 147, 148, 151, 152, 179, 180, 181, 184, 194, 195, 202, 203, 207, 208, 212, 213, 214, 220, 225, 226, 227, 228, 230;

20

【0035】

Solvent Violet 5, 22, 30, 31, 33, 36, 37, 39, 40, 46, 49;

Solvent Blue 26, 36, 45, 65, 75, 82, 84, 90, 93, 94, 95, 97, 104, 105, 108, 109, 110, 119, 122, 130, 131, 132, 133;

Solvent Green 19, 20, 24, 25, 26, 28, 29

Food Yellow 3;

およびこれらの染料の誘導体が挙げられる。

30

【0036】

これらの中でも特に, acid black 24;

acid blue 23, 25, 29, 62, 80, 86, 87, 92, 138, 158, 182, 243, 324:1;

acid orange 8, 51, 56, 74, 63, 74;

acid red 1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 183, 217;

acid violet 7;

acid yellow 17, 25, 29, 34, 38, 42, 65, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 116, 134, 155, 169, 172, 184, 220, 228, 230, 232, 243;

40

Acid Green 25;

Mordant Yellow 3;

等の酸性染料、またはこれら染料の誘導体が好ましい。

【0037】

また、上記以外のアゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、C.

I. Solvent Blue 44, 38、C. I. Solvent Orange 45、Rhodamine B、Rhodamine 110、2, 7-Naphthalenedisulfonic acid、3-[(5-chloro-2-phenoxyphenyl)hydrazono]-3, 4-dihydro-4-oxo-5-[

50

(phenylsulfonyl)amino]-、等の酸性染料およびこれら染料の誘導体も好適に挙げられる。

【0038】

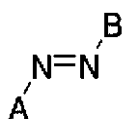
本発明においては特に、酸性染料およびその誘導体としてアゾ系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、およびフタロシアニン系の酸性染料およびその誘導体の中から一種、若しくは二種以上選択して含有することが好ましく、アゾ系およびフタロシアニン系の酸性染料およびその誘導体の中から一種、若しくは二種以上選択して含有することが特に好ましい。また、アゾ系染料としては、モノアゾ系またはビスアゾ系の酸性染料又はその誘導体が好ましく、特に下記一般式(I)又は(II)で表される骨格を含む酸性染料又はその誘導体が好ましい。

10

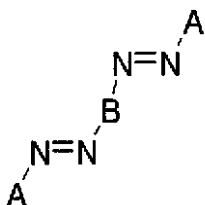
【0039】

【化2】

一般式(I)



一般式(II)



20

【0040】

前記一般式(I)および(II)において、AおよびBは、それぞれ独立に、ピラゾール環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、スチルベン骨格、ジフェニルスルフィド骨格、またはアセチルアセトン残基を表し、これらは置換基を有していてもよい。前記AおよびBのいずれにおいても、特に、ピラゾール環、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、スチルベン環が好ましい。

【0041】

前記一般式(I)又は(II)で表される骨格を含む酸性染料又はその誘導体の中でも特に、acid yellow 42, 65, 169, 243, 228, 38, 29, 220、及びacid red 42, 57、並びにこれらの誘導体が好ましい。

30

【0042】

酸性染料は、組成物の構成成分として含有する際、調製に用いる有機溶剤に対する溶解性が不十分な場合があるため、酸性染料の誘導体として使用した方がよい場合がある。この酸性染料の誘導体としては、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体等を使用することができる。調製される染料含有硬化性組成物の溶液中において溶解可能なものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像処理時に用いる現像液に対する溶解性、吸光度、染料含有硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とする性能の全てを考慮して選択される。

40

【0043】

上記の酸性染料と含窒素化合物との塩について説明する。酸性染料と含窒素化合物とで塩形成する方法は、酸性染料の溶解性改良(有機溶剤への溶解性付与)や耐熱性および耐光性改良に効果的な場合がある。

【0044】

酸性染料と塩を形成する含窒素化合物、および酸性染料とアミド結合を形成して酸性染料のスルホンアミド体を得る含窒素化合物について説明する。

前記含窒素化合物は、塩またはアミド化合物の、調製時や現像処理時に用いる有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、染料含有硬化性組成物中の他の成分との相互作用、着色剤としての耐熱性および耐光性等の全てを勘案して選択される。

50

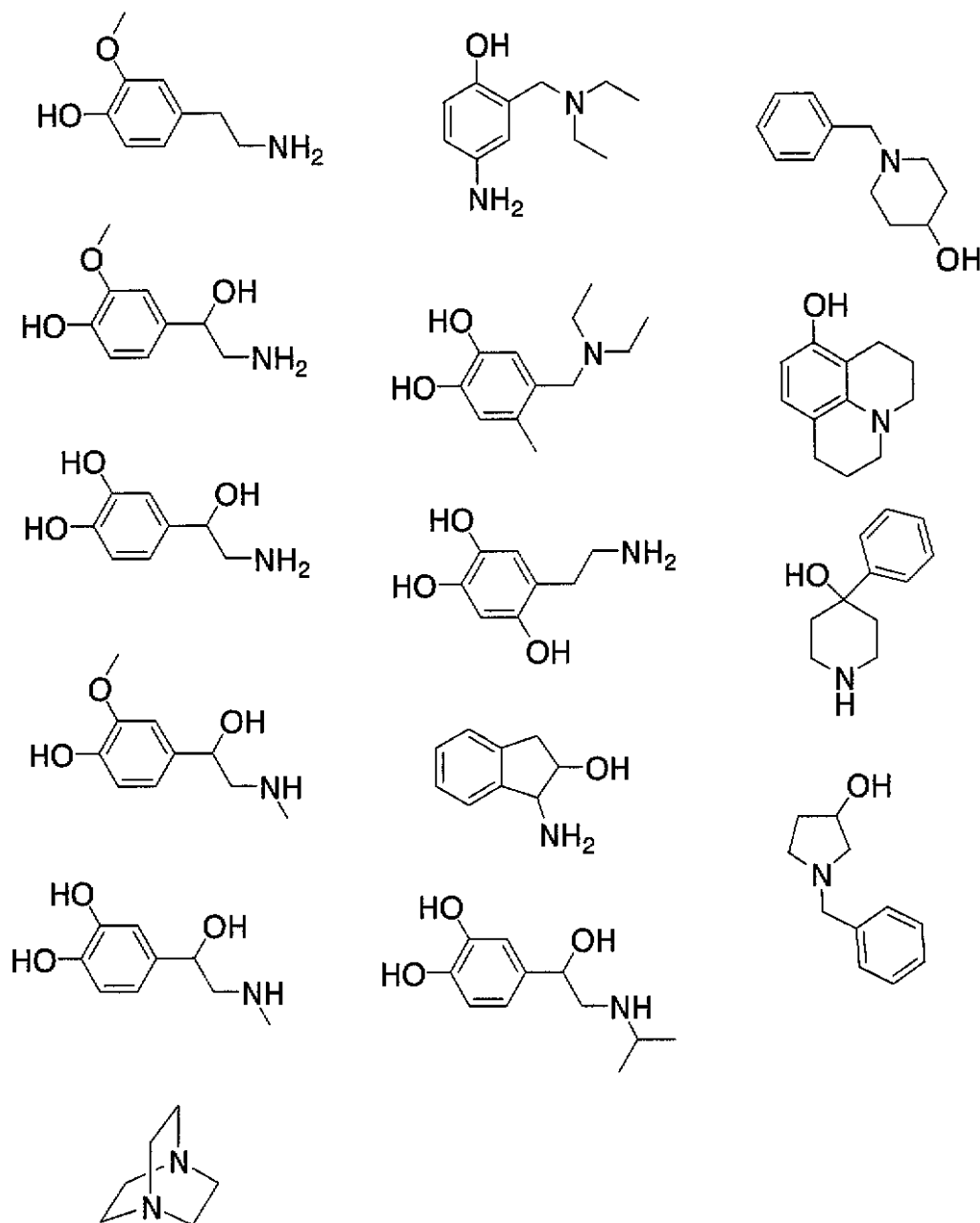
吸光度・色価の観点のみで選択する場合、前記含窒素化合物はできるだけ分子量の低いものが好ましく、特に分子量300以下であるものが好ましく、分子量280以下であるものがより好ましく、分子量250以下であるものが特に好ましい。

【0045】

以下、前記含窒素化合物の具体例を挙げる。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。なお、下記化合物において「-NH-基」を有しないものはアミド結合を形成する含窒素化合物ではない。

【0046】

【化3】



10

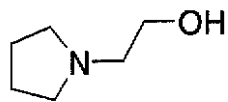
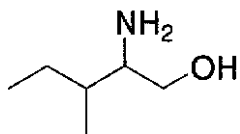
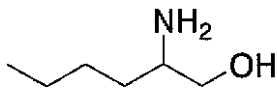
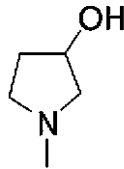
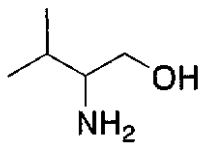
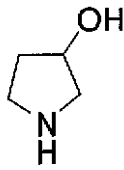
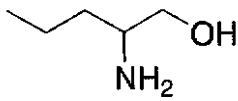
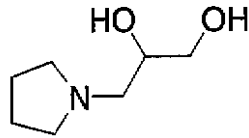
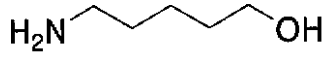
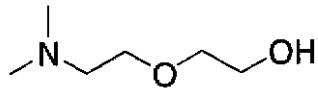
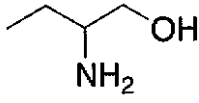
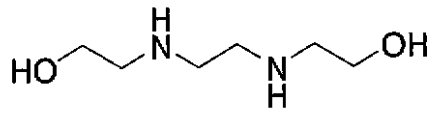
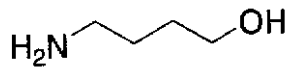
20

30

40

【0047】

【化4】



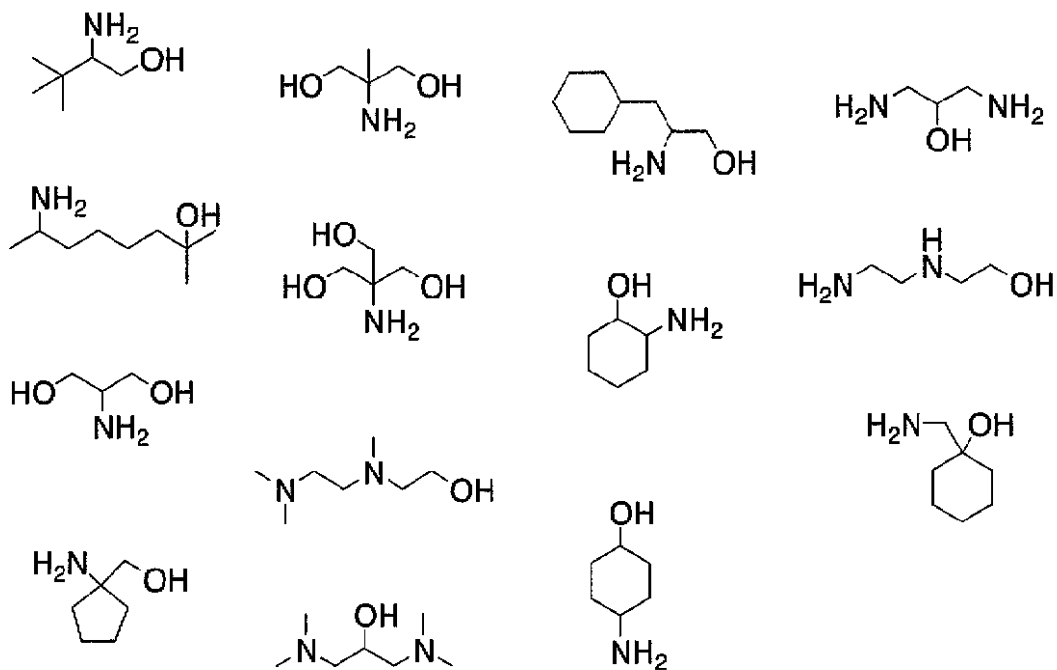
10

20

30

【 0 0 4 8 】

【 化 5 】

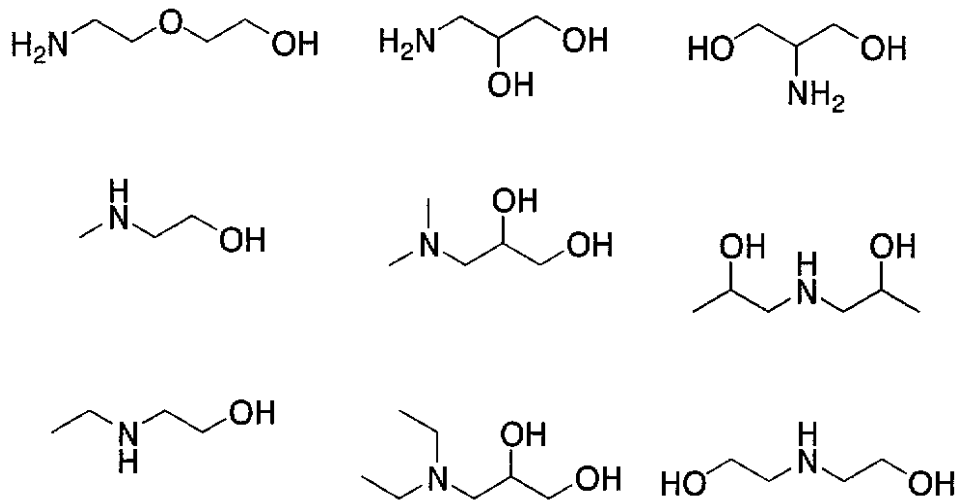


10

20

【 0 0 4 9 】

【 化 6 】

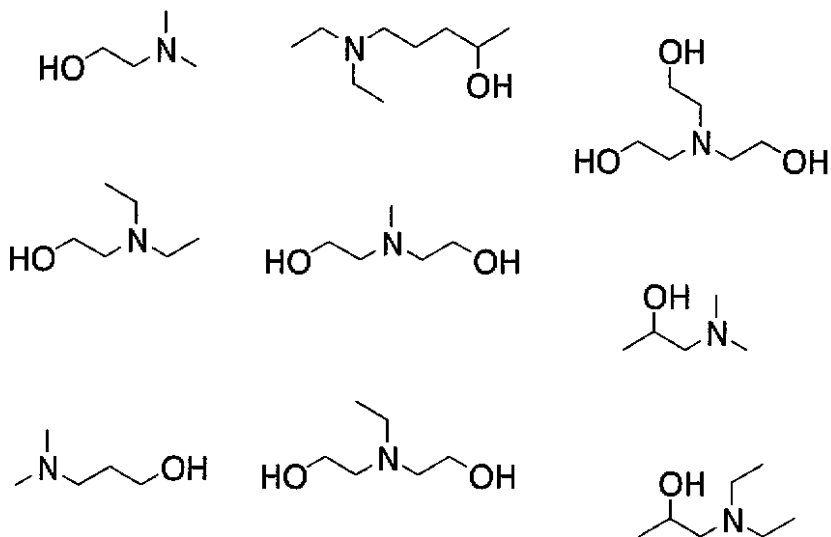


30

【 0 0 5 0 】

【 化 7 】

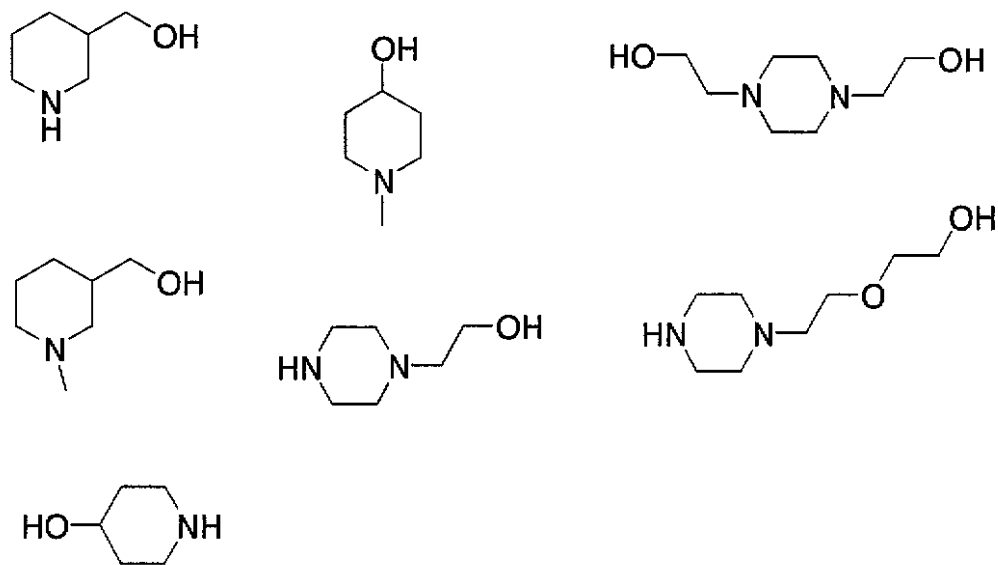
40



10

【 0 0 5 1 】

【 化 8 】

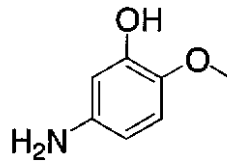
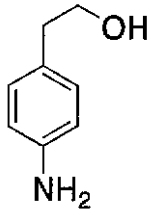
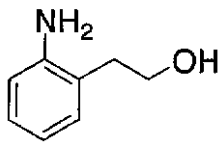
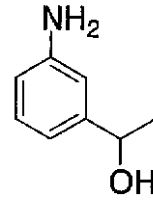
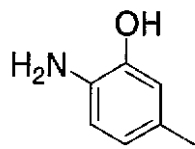
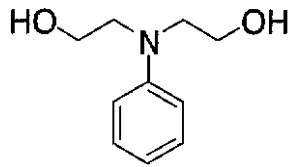
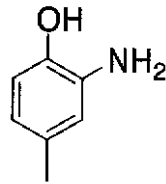
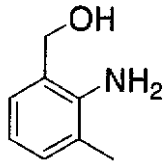
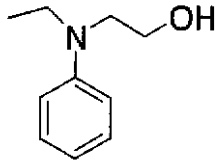
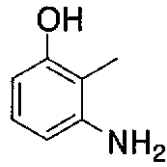
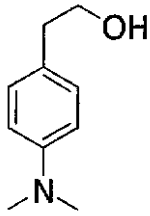
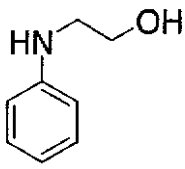


20

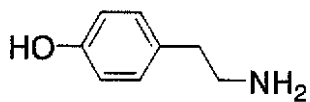
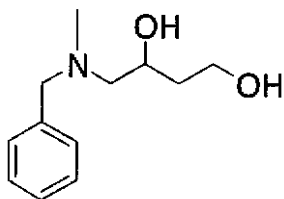
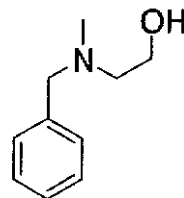
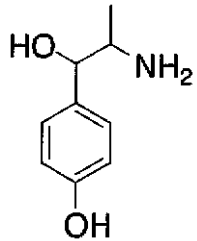
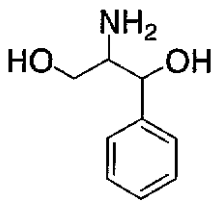
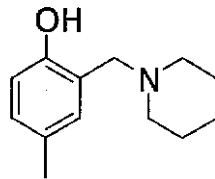
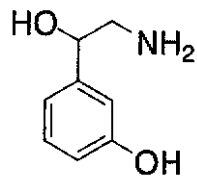
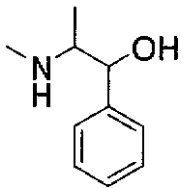
30

【 0 0 5 2 】

【 化 9 】



【 0 0 5 3 】
【 化 1 0 】



10

20

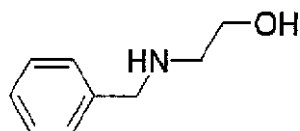
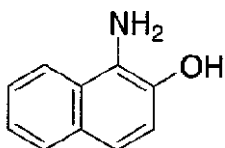
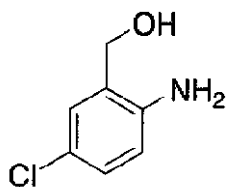
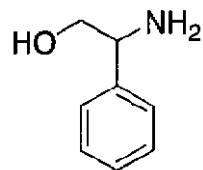
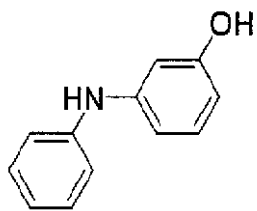
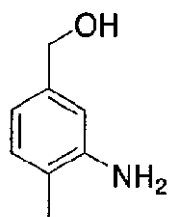
30

40

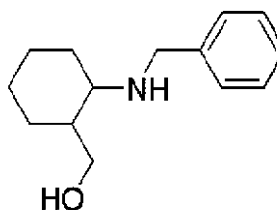
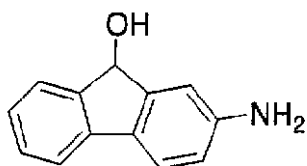
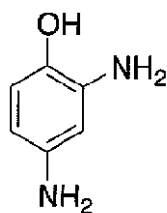
50

【 0 0 5 4 】

【 化 1 1 】



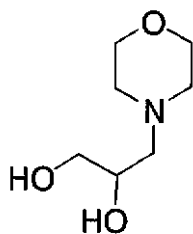
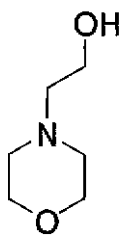
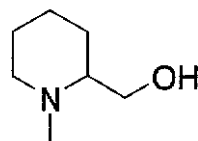
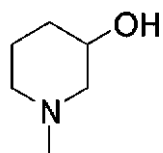
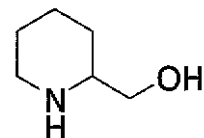
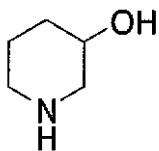
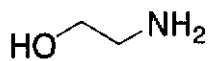
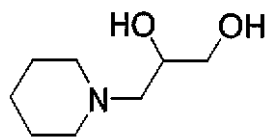
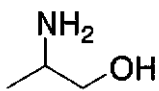
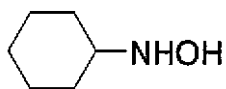
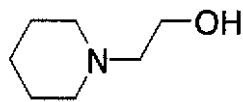
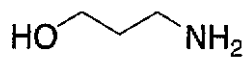
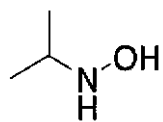
10



20

【 0 0 5 5 】

【 化 1 2 】



10

20

【 0 0 5 6 】

【 化 1 3 】

(バインダー)

次に、バインダーについて説明する。本発明に係るバインダーは、アルカリ可溶性であれば特に限定はないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

【0060】

前記バインダーとしては、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号の各公報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挙げられ、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有用である。

10

【0061】

上記のほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、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、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

20

【0062】

その他、前記親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

30

【0063】

また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアシル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。以下、これら重合性基を含有するポリマーの例を示すが、COOH基、OH基、アンモニウム基等のアルカリ可溶性基と炭素間不飽和結合が含まれるものであればこれらに限定されない。

【0064】

具体例として、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共重合可能なアクリル系若しくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基に対し反応性を有するエポキシ環と炭素間不飽和結合基を有する化合物(例えばグリシジルアクリレートなどの化合物)を反応させて得られる化合物、等を使用できる。

40

【0065】

OH基と反応性を有するものとしてはエポキシ環のほか、酸無水物、イソシアネート基、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号公報、特開平6-1938号公報に記載のエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。

【0066】

COOH基のようなアルカリ可溶化基と炭素間不飽和基とを併せ持つ化合物として、例え

50

ば、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製); Photomer 6173 (COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd.製); ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製); サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製); Ebecryl 3800(ダイセルユーシービー(株)製)、などが挙げられる。

また、硬化後の膜強度の向上の点から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とのポリエーテル等も有用である。

【0067】

これらの各種バインダーの中でも、耐熱性の観点で、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、(メタ)アクリル系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂が更に好ましい。また、現像性制御の観点で、(メタ)アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

10

【0068】

特に(メタ)アクリル系樹脂(重合性基を含有してもよいバインダー)が好ましく、該(メタ)アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、およびサイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製)、Ebecryl 3800(ダイセルユーシービー(株)製)、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)、ビスコートR264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)等が好ましい。

20

【0069】

また、バインダーとして、アルカリ可溶性フェノール樹脂も用いることができる。該アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、ビニル重合体等が挙げられる。

【0070】

前記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下で縮合させて得られるものが挙げられる。前記フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、プチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、またはビスフェノールA等が挙げられる。フェノール類は単独若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、またはベンズアルデヒド等が挙げられる。ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾールまたはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

30

前記ノボラック樹脂は、分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。また、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール性水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

40

【0071】

前記バインダーは、重量平均分子量(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が1000~ 2×10^5 の重合体が好ましく、2000~ 1×10^5 の重合体がさらに好ましく、5000~ 5×10^4 の重合体が特に好ましい。

前記バインダーの染料含有硬化性組成物中における含有量は、本発明の染料含有硬化性組成物中の全固形分に対して10~90質量%が好ましく、20~80質量%がさらに好ましく、30~70質量%が特に好ましい。

【0072】

(光重合開始剤および光重合性化合物)

50

本発明の染料含有硬化性組成物は、光重合開始剤と光重合性化合物とを含有し、ネガ型の硬化性組成物に構成することができる。

【0073】

- 光重合開始剤 -

まず、光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、重合性を有する光重合性化合物を重合可能なものであり、本発明においては特に、重合特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点から、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、および - アミノケトン系化合物からなる群より選択される少なくとも一種（本発明に係る光重合開始剤）を含有する。

【0074】

前記トリハロメチルトリアジン系化合物において、ハロメチル - s - トリアジン系化合物としては、例えば、特公昭59-1281号公報に記載のビニル - 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 - トリアジン化合物および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。

【0075】

その他の例としては、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - p - メトキシチリル - s - トリアジン、2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 4 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - 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 - メトキシチリル - s - トリアジン、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 - ブトキシ - 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 - ブトキシエチル) - 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、

【0076】

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、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, 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 - [

10

20

30

40

50

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、

【 0 0 7 7 】

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] - 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、 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、

【 0 0 7 8 】

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、 4 - (o - 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、 等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

その他には、みどり化学社製の T A Z シリーズ、例えば T A Z - 1 0 7、 T A Z - 1 1 0、 T A Z - 1 0 4、 T A Z - 1 0 9、 T A Z - 1 4 0、 T A Z - 2 0 4、 T A Z - 1 1 3、 T A Z - 1 2 3 等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

前記 - アミノケトン系化合物としては、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ、例えばイルガキュア 9 0 7、イルガキュア 3 6 9 等、 2 - メチル - 1 - フェニル - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、 2 - メチル - 1 - [4 - (ヘキシル) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、 2 - エチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォ

10

20

30

40

50

リノフェニル) - ブタノン - 1等が挙げられる。

【0081】

前記オキシム系化合物としては、特に限定されないが、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン、1 - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - ブタン - 1, 2 - ブタン 2 - オキシム - O - アセタート、1 - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - ブタン - 1 - オンオキシム - O - アセタート、ヒドロキシイミノ - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - 酢酸エチルエステル - O - アセタート、ヒドロキシイミノ - (4 - メチルスルファニル - フェニル) - 酢酸エチルエステル - O - ベンゾアート等が挙げられる。

【0082】

前記光重合開始剤の中でも、2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 4 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、及び/又は、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオンが特に好適である。

【0083】

これら光重合開始剤には増感剤や光安定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 - プロモ - 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 - エトキシキサントン、チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、アクリドン、10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン、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51 - 48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物等、チヌピン1130、同400等が挙げられる。

【0084】

本発明の染料含有硬化性組成物には、以上の光重合開始剤以外の公知の他の光重合開始剤を併用してもよい。他の光重合開始剤の具体例として、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているピ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等を挙げることができる。

【0085】

また、上記の他の光重合開始剤として、ハロメチルオキサジアゾール化合物より選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3 - アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン - ベンゼン - 鉄錯体およびその塩、等が挙げられる。

【0086】

前記ハロメチルオキサジアゾール化合物の活性ハロゲン化合物の例として、特公昭57 - 6096号公報に記載の2 - ハロメチル - 5 - ビニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール化合物等や、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 -

10

20

30

40

50

トリクロロメチル - 5 - (p - メトキシチリル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

また、PANCHIM社製のTシリーズ(例えばT - OMS、T - BMP、T - R、T - B等)や、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズの上記以外のもの(例えばイルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261等)、ダロキュアシリーズ、ダロキュア1173等を併用することもできる。その他、4,4 - ビス(ジエチルアミノ) - ベンゾフェノン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1,2 - オクタンジオン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 4 - モルホリノブチロフェノン、2,2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、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 - 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 - (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、ベンゾインイソプロピルエーテル等も使用できる。

10

【 0 0 8 8 】

本発明に係る光重合開始剤(及び他の光重合開始剤)の染料含有硬化性組成物における含有量としては、後述の光重合性化合物の質量に対して、0.01 ~ 50質量%が好ましく、1 ~ 30質量%がより好ましく、1 ~ 20質量%が特に好ましい。該含有量が、0.01質量%未満であると光重合性化合物の重合反応が進み難いことがあり、50質量%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ことがある。また、他の光重合開始剤を併用した場合の光重合開始剤の全質量に占める本発明にかかる光重合開始剤の割合は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

20

【 0 0 8 9 】

本発明の染料含有硬化性組成物には、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、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)、2 - メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

30

【 0 0 9 0 】

- 光重合性化合物 -

次に、前記光重合開始剤と併用する光重合性化合物について説明する。

前記光重合性化合物としては、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が好ましく、その例としては、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、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(アクリロイルオキシエチル)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

40

50

ルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸と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およびこれらの混合物を挙げることができる。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およびオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

【0091】

中でも特に、重合性、硬化性の点で4官能以上の(メタ)アクリルエステル系モノマーを用いるのが好ましい。

【0092】

前記光重合性化合物の染料含有硬化性組成物における含有量としては、該組成物の固形分質量に対して、0.1~90質量%が好ましく、1.0~80質量%がより好ましく、2.0~70質量%が特に好ましい。

【0093】

(架橋剤)

本発明においては、前記酸性染料および/またはその誘導体を使用し、従来に比較して膜の硬化反応をより高度に進行させ、硬化性の良好な膜が得られることが発明の主旨であるが、補足的に架橋剤を用いて更に高度に硬化させた膜を得ることも可能である。以下、架橋剤について説明する。

【0094】

本発明において使用可能な架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば特に限定はなく、例えば、(a)エポキシ樹脂、(b)メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c)メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

【0095】

前記(a)エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれであってもよく、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、Tris P-PAトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

【0096】

前記架橋剤(b)に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数としては、メラミン化合物の場合2~6、グリコールウリル化合物、グアミン化合物、ウレア化合物の場合は2~4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5~6、グリコールウリル化合物、グアミン化合物、ウレア化合物の場合は3~4である。

以下、前記(b)のメラミン化合物、グアミン化合物、グリコールウリル化合物及びウレア化合物を総じて、(b)に係る化合物(メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、又はアシロキシメチル基含有化合物)という。

【0097】

10

20

30

40

50

前記 (b) に係るメチロール基含有化合物は、 (b) に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。前記 (b) に係るアシロキシメチル基含有化合物は、 (b) に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【 0 0 9 8 】

以下、前記置換基を有する (b) に係る化合物の具体例を挙げる。

前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1 ~ 5 個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1 ~ 5 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

10

【 0 0 9 9 】

前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 ~ 3 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 ~ 3 個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 ~ 3 個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 ~ 3 個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

20

【 0 1 0 1 】

前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの 1 ~ 3 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。

これら (b) に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【 0 1 0 2 】

前記架橋剤 (c)、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物は、前記架橋剤 (b) の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。以下、これら化合物を総じて、 (c) に係る化合物 (メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、又はアシロキシメチル基含有化合物) ということがある。

30

【 0 1 0 3 】

前記架橋剤 (c) に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基又はアルコキシメチル基の数としては、一分子当り最低 2 個必要であり、熱架橋性及び保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の 2 位、4 位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH 基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。前記フェノール化合物の 3 位又は 5 位は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

40

前記ナフトール化合物においても、OH 基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

【 0 1 0 4 】

前記 (c) に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性 OH 基のオルト位又はパラ位 (2 位又は 4 位) が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

50

前記(c)に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。

前記(c)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシロクロリドと反応させることにより得られる。

【0105】

架橋剤(c)における骨格化合物としては、フェノール性OH基のオルト位又はパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、TrisP-PA(本州化学工業(株)製)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

10

【0106】

前記架橋剤(c)の具体例としては、フェノール化合物又はナフトール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1~2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2,6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラメトキシメチルビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1~3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル-4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、TrisP-PAのヘキサメチロール体、TrisP-PAのヘキサメトキシメチル体、TrisP-PAのヘキサメチロール体の1~5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール、等が挙げられる。

20

【0107】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1,6-ジヒドロキシメチル-2,7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。

また、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有化合物のメチロール基を、一部又は全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

30

【0108】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、TrisP-PA(本州化学工業(株)製)のヘキサメチロール体又はそれらのメチロール基がアルコキシメチル基及びメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物が挙げられる。

これら(c)に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【0109】

本発明においては、前記架橋剤を必ずしも含有する必要はない。含有する場合、架橋剤(a)~(c)の染料含有硬化性組成物における総含有量としては、素材により異なるが、該硬化性組成物の固形分(質量)に対して、1~70質量%が好ましく、5~50質量%がより好ましく、7~30質量%が特に好ましい。

40

【0110】

- 溶剤 -

本発明の染料含有硬化性組成物を調製する際に一般に溶剤を含有する。溶剤は、各成分の溶解性や染料含有硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、アルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

【0111】

50

前記溶剤としては、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、等；

【0112】

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等の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、3 - エトキシプロピオン酸エチル、等；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等の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 - 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、等；ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、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；

10

【0113】

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、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、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

20

【0114】

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、等が好ましい。

【0115】

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等がより好ましい。

30

【0116】

上記のバインダー、架橋剤は通常、溶剤中に該溶剤質量に対してそれぞれ2 ~ 50質量%、2 ~ 30質量%程度の割合で溶解させる。また、上記の酸性染料（及び/又はその誘導体）は、通常、前記バインダー及び架橋剤を含む溶液に対して2 ~ 50質量%程度の割合で添加する。また更に、カラーフィルタ用レジスト組成物には、例えば均一な塗布性を付与するための平滑剤等の当該技術分野で慣用されている各種の添加剤を加えることもできる。

40

【0117】

- 各種添加物 -

本発明の染料含有硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外の高分子化合物、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。また必要に応じ、染料の褪色防止剤も添加することもできる。

【0118】

前記各種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結着樹脂以外の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等

50

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；及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。

【0119】

また、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の染料含有硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該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、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。

【0120】

本発明の染料含有硬化性組成物は、液晶表示装置（LCD）や固体撮像素子（例えば、CCD、CMOSなど）等に用いられるカラーフィルタ、エレクトロルミネッセンス用カラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷用インキ、インクジェット用インキ、及び塗料などの作製用途として、好適に用いることができる。

【0121】

《カラーフィルタ及びその製造方法》

次に、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の本発明の染料含有硬化性組成物を用いて好適にカラーフィルタを作製することができる。すなわち、本発明の染料含有硬化性組成物を、支持体上に回転塗布、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、該層を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、ネガ型の着色パターンを形成する（画像形成工程）。また、必要により、形成された着色パターンを加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0122】

カラーフィルタの作製においては、前記画像形成工程（及び必要により硬化工程）を所望の色相数だけ繰り返すことにより、所望の色相よりなるカラーフィルタを作製することができる。この際に使用される光若しくは放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0123】

前記支持体としては、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（R）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、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や、相補性金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）等が挙げられる。これらの基板は、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場合もある。

また、これらの基板には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止ある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。

【 0 1 2 4 】

前記現像液としては、本発明の染料含有硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、硬化部は溶解しない組成よりなるもの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。前記有機溶剤としては、本発明の染料含有硬化性組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

10

【 0 1 2 5 】

前記アルカリ性の水溶液としては、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質量%、好ましくは0.01~1質量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が好適である。尚、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は、一般に、現像後水で洗浄する。

20

【 0 1 2 6 】

本発明のカラーフィルタは、特に100万画素を超えるような高解像度のＣＣＤ素子やＣＭＯＳ等に好適である。本発明のカラーフィルタは、例えば、ＣＣＤを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【 0 1 2 7 】

【実施例】

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。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

30

【 0 1 2 8 】

1) レジスト溶液の調製

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 19.20部

(P G M E A)

・エチルラクテート ... 36.67部

・バインダー ... 30.51部

[メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体 (モル比=60:20:20)の41% P G M E A 溶液]

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ... 12.20部

(光重合性化合物)

40

・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) ... 0.0061部

・フッ素系界面活性剤 ... 0.83部

(F-475、大日本インキ化学工業(株)製)

・光重合開始剤 ... 0.586部

(T A Z - 1 0 7 (トリハロメチルトリアジン系の光重合開始剤)、みどり化学社製)

を混合して溶解し、レジスト溶液を調製した。

【 0 1 2 9 】

2) 下塗り層付ガラス基板の作製

ガラス基板(コーニング1737)を1% NaOH水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク(200 / 30分)を行なった。次いで、前記1)で得たレジスト溶液を、洗浄後

50

のガラス基板上に膜厚 2 μm になるようにスピンコーターを用いて塗布し、220 で 1 時間加熱乾燥し、硬化膜（下塗り層）を形成した。

【0130】

3) 染料レジスト溶液の調製

前記 1) で得られたレジスト溶液 9.4 部と、acid yellow 42 のテトラメチルエチレンジアミン塩〔含窒素化合物 / 酸性染料 = 1.50 (モル比)〕0.6 部とを混合し溶解して、染料レジスト溶液（本発明の染料含有硬化性組成物の溶液）を得た。

【0131】

4) 染料含有硬化性組成物の露光・現像（画像形成工程）

前記 3) で得られた染料レジスト溶液を、前記 2) で得られた下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が 1.0 μm になるようにスピンコーターを用いて塗布し、120 で 120 秒間プリベークした。

【0132】

次いで、i 線縮小投影露光装置を使用して、塗布膜に 365 nm の波長で 20 μm マスクを通して 800 mJ/cm^2 の露光量で照射した。照射後、60% CD-2000（富士フイルムアーチ（株）製）現像液を使用して、26 で 60 秒間現像した。次いで、流水で 20 秒間リンスした後、スプレー乾燥して、黄色のパターン像を得た。画像形成は、光学顕微鏡及び SEM 写真観察により通常の方法で確認した。

【0133】

4) 評価

上記より得た黄色のパターン像に対して以下の評価を行なった。評価した結果は下記表 1 に示す。

(1) 現像性および残膜率

未露光部現像性、露光部残膜率は、色度計 MCPD-1000（大塚電子（株）製）で測定した。未露光部現像性とは、現像前後での膜の吸光度値の変化率 [%] をいい、値の大きい方が現像性に優れることを示す。露光部残膜率とは、現像前後での膜の吸光度値の維持率 [%] をいい、値の大きい方がパターン形状が良好であることを示す。

【0134】

(2) 耐溶剤性

上記のようにして黄色のパターン像が形成された下塗り層付ガラス基板を、乳酸エチル中に室温下 10 分間浸漬した後、色度計 MCPD-1000（大塚電子（株）製）を用いて、パターン像における色度変化、即ち E a b 値を測定した。E a b 値の小さい方が耐溶剤性に優れることを示す。

【0135】

更に、前記 3) 染料レジスト溶液に用いた黄色の有機溶剤可溶性染料を異色の染料に代え、黄色パターン像が設けられた前記下塗り層付ガラス基板に二色目を塗布し、該塗布時の色素溶出及び混色を二色目の画像形成前後の吸光度変化から確認した。

【0136】

(実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 2)

実施例 1 において、「1) レジスト溶液の調製」に用いた T A Z - 107 をそれぞれ下記表 1 に記載の光重合開始剤に代え、かつ「3) 染料レジスト溶液の調製」に用いた acid yellow 42 のテトラメチルエチレンジアミン塩をそれぞれ下記表 1 に示す酸性染料に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、染料レジスト溶液を調製し、パターン像を形成すると共に、更に同様の評価を行なった。

【0137】

【表 1】

	酸性染料	光重合開始剤	未露光部 現像性 [%]	露光部 残膜率 [%]	耐溶剤性 [10min. in EL]
実施例1	acid yellow 42の テトラメチルエチレンジアミン塩	TAZ-107	100	95	1.2
実施例2	acid yellow 243	2-(O-ベンゾイルオキシム)- 1-[4-(フェニルチオ)フェニ ル]-1,2-オクタジオン	100	97	2.1
実施例3	acid yellow 65	2-ベンジル-2-ジメチルアミ ノ-4-モルホリノフチロフェン	100	96	1.8
実施例4	acid yellow 57	TAZ-107	100	95	1.6
実施例5	acid yellow 42	2-(O-ベンゾイルオキシム)- 1-[4-(フェニルチオ)フェニ ル]-1,2-オクタジオン	100	97	1.5
実施例6	acid yellow 143	2-ベンジル-2-ジメチルアミ ノ-4-モルホリノフチロフェン	100	96	1.3
実施例7	Valifast Blue 2620	TAZ-107	100	95	1.8
比較例1	acid yellow 29	イルガキュア651	100	6	19.5
比較例2	acid yellow 65	イルガキュア651	100	3	21.5

TAZ-107: 2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン

10

20

30

40

50

【0138】

上記表1に示すように、光重合開始剤としてトリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、または - アミノケトン系化合物を含有する本発明の染料含有硬化性組成物を用いた実施例では、未露光部現像性および露光部硬化性（現像残膜性）が良好で高解像度のパターン像が得られ、また同時に、形成されたパターンは有機溶剤と接触しても形状や色相を損なうことなく、優れた耐溶剤性を示した。

一方、比較例1～2のように、トリハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、および - アミノケトン系化合物以外の他の光重合開始剤を用いた場合には、現像性は良好であったものの、パターン硬化性（現像残膜性）および耐溶剤性の点で特に劣っていた。

【0139】

（実施例8～14）

実施例1～7で用いたガラス基板を、シリコンウエハー基板に代えたこと以外、実施例1～7と同様の操作を行なってパターン像を得た。未露光部現像性および露光部残膜率、並びに耐溶剤性は実施例1～7と同様な結果が得られた。

実施例8～14においては、シリコンウエハー基板を用いている点で実施例1～7と異なるが、染料含有硬化性組成物は実施例1～14を通して全て下塗り層上に塗布されているため実質的に違いが生じることはなく、同じ諸性能が得られた。

【0140】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度かつ広い現像ラチチュードを有すると共に、特に硬化性に優れ、硬化後の染料の溶出がなく、耐溶剤性、耐熱性に優れ、解像度の高いパターン像（例えば画素）を形成することができる染料含有硬化性組成物を提供することができる。また、本発明によれば、前記染料含有硬化性組成物を用いて構成され、該組成物の硬化性の向上によって耐溶剤性、耐熱性に特に優れ、かつ高透過率、高解像力を有する高生産性のカラーフィルタを提供することができる。また更に、

本発明によれば、高感度かつ高硬度でのパターン化、硬化が可能で、染料の溶出や混合（混色）が抑えられ、色相および解像度に優れ、かつ各色パターン像の耐溶剤性、耐熱性に特に優れたコストパフォーマンスの高い（高効率で高生産性の）カラーフィルタの製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA06 AA10 AB13 AC01 AD01 BC13 BC42
CA07 CA14 CA27 CB13 CB14 CB43 CB45 CC13 FA17
2H048 BA45 BA47 BA48 BB02 BB42 BB46
2H091 FA02Y FB02 FC23 LA12 LA15