

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3929556号  
(P3929556)

(45) 発行日 平成19年6月13日(2007.6.13)

(24) 登録日 平成19年3月16日(2007.3.16)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/029 (2006.01)

G O 3 F 7/029

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 3 F 7/033 (2006.01)

G O 3 F 7/033

請求項の数 4 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平9-198791

(22) 出願日 平成9年7月24日(1997.7.24)

(65) 公開番号 特開平11-38613

(43) 公開日 平成11年2月12日(1999.2.12)

審査請求日 平成16年7月23日(2004.7.23)

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

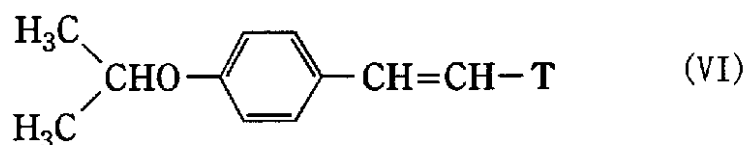
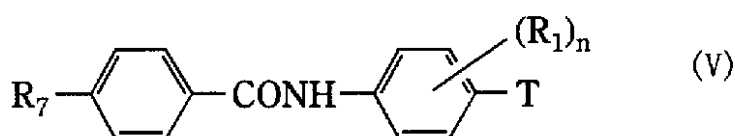
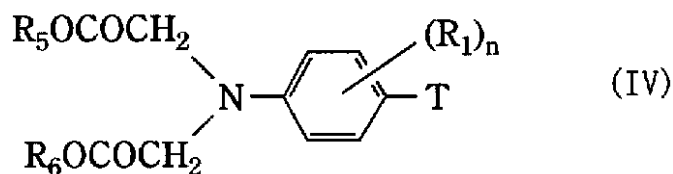
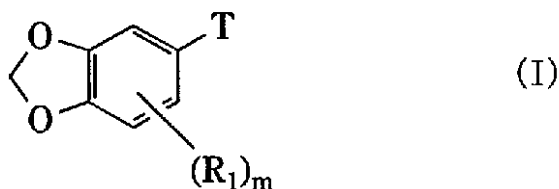
(54) 【発明の名称】 感放射線性着色組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

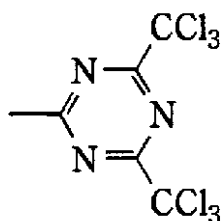
感放射線性成分、結着樹脂、顔料、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で100以上の化合物、および溶剤を含有し、該顔料の濃度が固形分換算で30～80重量%であり、該感放射線性成分が、下記式(I)、(IV)～(VI)のいずれかで表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の光重合開始剤を含むことを特徴とする感放射線性着色組成物。

## 【化 1】



〔式中、 $R_1$ は、複数存在するときは各々独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はアルコキシ基を示し； $R_5$ 及び $R_6$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し； $R_7$ は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルコキシ基を示し；Tは、下記式

## 【化 2】



で示される基を示し；mは 1 ~ 3 の整数であり、nは 1 ~ 4 の整数である。〕

## 【請求項 2】

前記式 (I)、(IV) ~ (VI) のいずれかで表される化合物において、 $R_1$ が水素原子、 $R_5$ 及び $R_6$ の少なくともいずれかがエチル基、 $R_7$ がヒドロキシ基の少なくともいずれかである請求項 1 に記載の感放射線性着色組成物。

## 【請求項 3】

光重合開始剤の含有量が、感放射線性成分に対して 1 ~ 30 重量%である請求項 1 または 2 に記載の感放射線性着色組成物。

## 【請求項 4】

結着樹脂がカルボキシル基を有し、且つ 30 ~ 200 の酸価を有する請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の感放射線性着色組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は感放射線性着色組成物、詳しくは液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製するのに好適な感放射線性着色組成物に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

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

## 【 0 0 0 3 】

これらの内、顔料分散法は、顔料を種々の感放射線性成分に分散させた感放射線性着色組成物を用いてフォトリソグラフィ法によってカラーフィルターを作製する方法である。この方法は、顔料を使用しているために比較的光や熱などに安定であると共にフォトリソ法によってパターニングするため、位置精度も十分で大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルターの作製に好適な方法である。

10

## 【 0 0 0 4 】

一方、レジスト用の感放射線性組成物の感放射線性成分としての光重合開始剤として、各種のものが提案されている。これらの中で、カラーフィルター作成用の感放射線性着色組成物に汎用されている光重合開始剤としては、(4-モルフォリノフェニル)ベンジルブタノン(特開平4-340965号公報参照)、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン(特開平6-201913号公報)、ジエチルチオキサントン(特開平6-51499号公報参照)、イルガキュア-369、-651、-907(以上商品名、Ciba-Geigy社製)等のベンゾイル化合物等を挙げることができる。

20

## 【 0 0 0 5 】

近年高い色純度を確保するため、顔料濃度の高いカラーフィルターの開発が望まれており、従って顔料濃度が高くなっても十分に硬化したレジストを与える感放射線性着色組成物の出現が望まれている。しかしながら、カラーフィルター作成用に汎用されている上記光重合開始剤では上記要望に十分に対応できず、どのような光重合開始剤を用いたらよいかよく分からなかったのが現状であった。

また、カラーフィルター製造プロセスの短縮のために、酸素遮断膜がなくても十分に硬化する感放射線性着色組成物、低露光量で十分に硬化する感放射線性着色組成物が求められている。

30

更に、顔料分散法により製造されたカラーフィルターが、比較的耐熱性、耐光性に優れているとはいえ、なお熱変色が少なく、長期間使用しても光退色が少ないカラーフィルターを与える感放射線性着色組成物が求められている。

## 【 0 0 0 6 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、カラーフィルターの製造に好適に用いられる感放射線性着色組成物を提供することにある。

詳しくは、本発明の目的は、高顔料濃度でも露光部分が十分に硬化し、且つ現像性が良好な感放射線性着色組成物を提供することにある。

40

本発明の他の目的は、低露光量で十分に硬化し得る感放射線性着色組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、酸素遮断膜がなくても十分に硬化し得る感放射線性着色組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、熱変色が少なく、且つ長期間使用しても光退色が少ないカラーフィルターを与えることができる感放射線性着色組成物を提供することにある。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を行った処、感放射線性着色組成物、特にカ

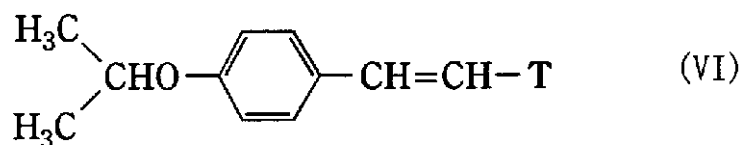
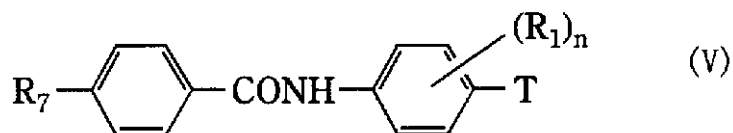
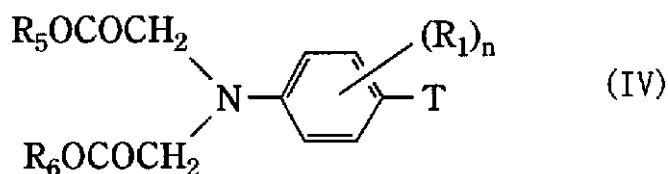
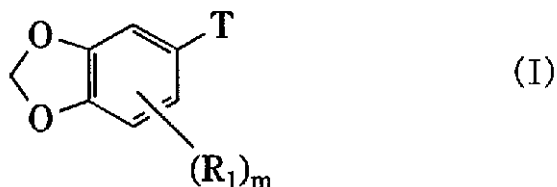
50

ラーフィルターの製造用の感放射線性着色組成物には使用されることがない特定の光重合開始剤を用いることにより、上記目的が達成されることが明らかになった。本発明によれば、下記構成により、本発明の上記目的が達成されることが見いだされた。

(1) 感放射線性成分、結着樹脂、顔料、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で100以上の化合物、および溶剤を含有し、該顔料の濃度が固形分換算で30～80重量%であり、該感放射線性成分が、下記式(I)、(IV)～(VI)のいずれかで表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種の光重合開始剤を含むことを特徴とする感放射線性着色組成物。

【0008】

【化3】

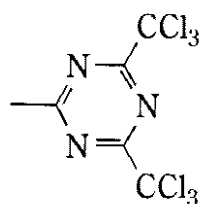


【0009】

〔式中、 $R_1$ は、複数存在するときは各々独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～3のアルキル基又はアルコキシ基を示し； $R_5$ 及び $R_6$ は、各々独立に、炭素数1～3のアルキル基を示し； $R_7$ は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～3のアルキル基またはアルコキシ基を示し；Tは、下記式

【0010】

【化4】



【0011】

で示される基を示し；mは1～3の整数であり、nは1～4の整数である。〕

10

20

30

40

50

(2) 前記式(I)、(IV)~(VI)のいずれかで表される化合物において、 $R_1$ が水素原子、 $R_5$ 及び $R_6$ の少なくともいずれかがエチル基、 $R_7$ がヒドロキシ基の少なくともいずれかである上記(1)に記載の感放射線性着色組成物。

(3) 光重合開始剤の含有量が、感放射線性成分に対して1~30重量%である上記(1)または(2)に記載の感放射線性着色組成物。

(4) 結着樹脂がカルボキシル基を有し、且つ30~200の酸価を有する上記(1)~(3)の何れかに記載の感放射線性着色組成物。

#### 【0012】

上記(I)~(VI)で表される特定の構造を有するs-トリアジン系の光重合開始剤は、感放射線性着色組成物、特にカラーフィルター製造用の感放射線性着色組成物に使用されたことはなく、該光重合開始剤を使用することにより、本発明の上記目的、例えば高顔料濃度でも本発明の感放射線性着色組成物が、露光により十分に硬化し、且つ現像性が十分であると共に空気を遮断する保護膜を設けなくてもあるいは低露光量でも十分に硬化すること等は予期されざる驚くべきことであった。

10

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の感放射線性着色組成物は、感放射線性成分、結着樹脂、顔料、および溶剤から構成される。そして該感放射線性成分は、光重合開始剤と感放射線性重合成分を含む。

#### 【0014】

20

まず、感放射線性成分である光重合開始剤について説明する。

本発明では、光重合開始剤として上記式(I)~(VI)で表される化合物のうち少なくとも一種を用いる。

一般式(I)~(IV)において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-又はi-プロピル基等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-又はi-プロポキシ基等を挙げることができる。

$R_1$ としては、水素原子が好ましい。 $R_2$ 及び $R_3$ としてはエトキシ基が好ましい。 $R_4$ としては、メチル基が好ましい。 $R_5$ 及び $R_6$ としては、エチル基が好ましい。 $R_7$ としてはヒドロキシ基が好ましい。

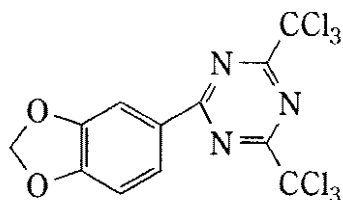
上記の光重合開始剤の好ましい具体例として下記式(1)~(6)で示されるものを挙げることができる。

30

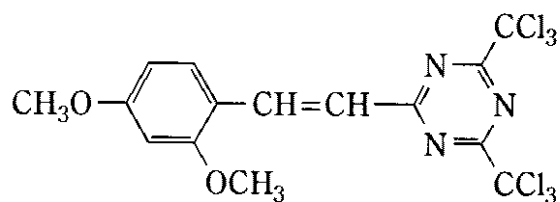
#### 【0015】

##### 【化5】

(1)

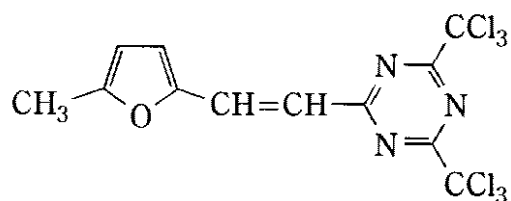


(2)



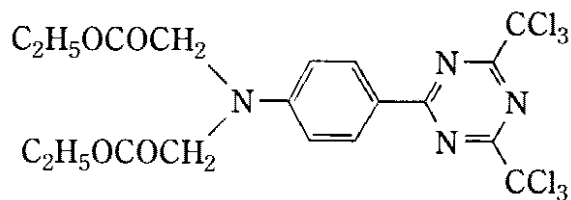
10

(3)

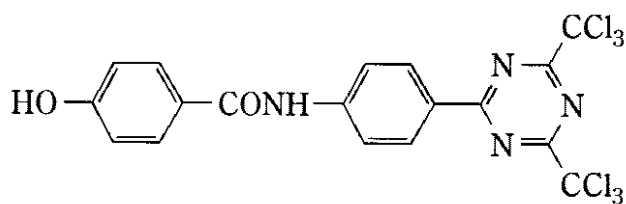


20

(4)

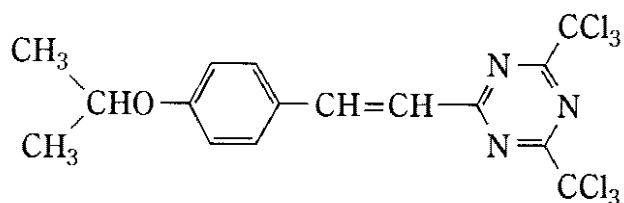


(5)



30

(6)



40

## 【 0 0 1 6 】

なかでも式 ( I ) ~ ( IV ) で示される光重合開始剤が好ましい。

これらは一種単独であるいは二種以上組み合わせて使用することができる。

なお、上記式 ( I ) ~ ( VI ) で表される化合物は、それ自体知られている化合物であるが、感放射線性着色組成物、特にカラーフィルター作成用の感放射線性着色組成物に使用された例は、今までにない。

## 【 0 0 1 7 】

本発明では、光重合開始剤として、上記式 ( I ) ~ ( VI ) で表される化合物のうち少なくとも一種を用いることを必須とするが、更に上記以外の光重合開始剤 ( 以下「その他の光重合開始剤」という ) を併用することができる。

50

併用してもよいその他の光重合開始剤としては下記のことを挙げるができる。

(イ) ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル - s - トリアジン化合物から選択された少なくとも一つの活性ハロゲン化合物 (但し、上記式 (I) ~ (VI) で示される化合物を除く)、および 3 - アリール置換クマリン化合物。

(ロ) 少なくとも一種のロフィン 2 量体。

【 0 0 1 8 】

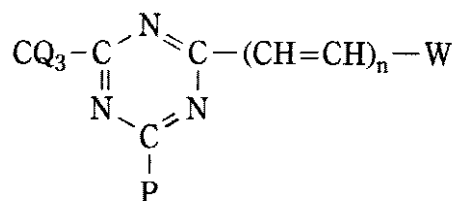
ハロメチル - s - トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭 5 9 - 1 2 8 1 号公報に記載の下記一般式 (VIII) に示されるビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭 5 3 - 1 3 3 4 2 8 号公報に記載の下記一般式 (IX) に示される 2 - (ナフト - 1 - イル) - 4 , 6 - ビス - ハロメチル - s - トリアジン化合物および下記一般式 (X) で示される 4 - ( p - アミノフェニル ) - 2 , 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物が挙げられる。

10

【 0 0 1 9 】

【化 6】

一般式 (VIII)



20

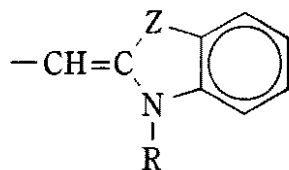
【 0 0 2 0 】

式 (VIII) 中、 $\text{Q}_3$  は  $\text{Br}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{P}$  は  $-\text{CQ}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{OR}$  (ここで、 $\text{R}$  はフェニルまたはアルキル基)、 $\text{W}$  は任意に置換された芳香族、複素環式核または一般式 (VIII A) で示されるもので、式 (VIII A) 中、 $\text{Z}$  は  $-\text{O}-$  または  $-\text{S}-$  であり、 $\text{R}$  は上記と同義である。

【 0 0 2 1 】

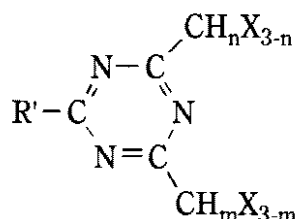
【化 7】

一般式 (VIII A)



30

一般式 (IX)



40

【 0 0 2 2 】

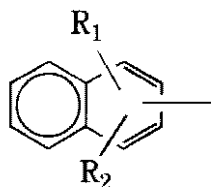
式 (IX) 中、 $\text{X}$  は  $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$  を表し、 $m$ 、 $n$  は 0 ~ 3 の整数で、 $\text{R}'$  は下記一般式 (IX A) で示され、 $\text{R}_1$  は  $\text{H}$  または  $\text{OR}$ 。 ( $\text{Rc}$  はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基)、 $\text{R}_2$  は  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$  またはアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ基を表す。

【 0 0 2 3 】

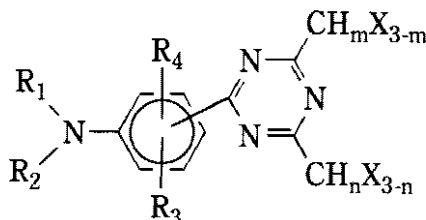
【化 8】

50

一般式(IXA)



一般式(X)



10

## 【0024】

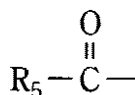
式(X)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は - H、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、または下記一般式(XA)、(XB)で示される。 $R_3$ 、 $R_4$ は - H、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。X、Yは - Cl、- Brを示し、m、nは0、1または2を表す。

20

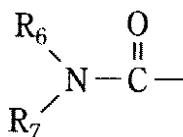
## 【0025】

## 【化9】

一般式(XA)



一般式(XB)



30

## 【0026】

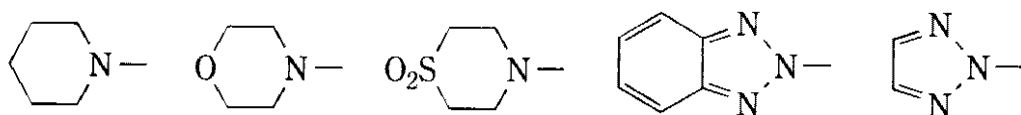
上記一般式(XA)、(XB)中、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基および置換アリール基における置換基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホニル誘導体等が挙げられる。

## 【0027】

式(X)において、 $R_1$ と $R_2$ がそれと結合せる窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成してもよく、その場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる。

## 【0028】

## 【化10】



## 【0029】

一般式(VIII)の具体的な例としては、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メト

50

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

【0030】

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

【0031】

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

10

20

30

40

50

ロエチル)アミノフェニル}-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-プロモ-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-プロモ-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-プロモ-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-プロモ-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。

#### 【0032】

これら開始剤には以下の増感剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-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、2-エチル-9, 10-アントラキノ、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノ、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノ、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

#### 【0033】

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

R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基(例えばフェニル基)、アミノ基、-N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、ハロゲン(例えば-Cl、-Br、-F)を表す。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、-N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、-Clである。R<sub>12</sub>は置換されてもよい炭素数6~16のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クミル基)を表す。置換基としてはアミノ基、-N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチ

ル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数 1 ~ 8 のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン(例えば - Cl、- Br、- F)が挙げられる。R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)を表す。R<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>およびR<sub>16</sub>とR<sub>17</sub>はまた互いに結合し窒素原子とともに複素環(例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等)を形成してもよい。R<sub>15</sub>は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基(例えばフェニル基)、アミノ基、N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>)、ハロゲン(例えば - Cl、- Br、- F)を表す。Zbは= O、= Sあるいは= C(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)を表す。好ましくは= O、= S、= C(CN)<sub>2</sub>であり、特に好ましくは= Oである。R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>はそれぞれ、シアノ基、- COOR<sub>20</sub>、- COR<sub>21</sub>を表す。R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数 1 ~ 8 のハロアルキル基(例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、置換されてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基(例えばフェニル基)を表す。

10

## 【0034】

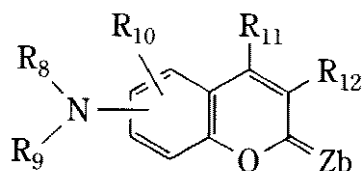
特に好ましい 3 - アリール置換クマリン化合物は一般式(XI)で示される { (s - トリアジン - 2 - イル) アミノ } - 3 - アリールクマリン化合物類である。

20

## 【0035】

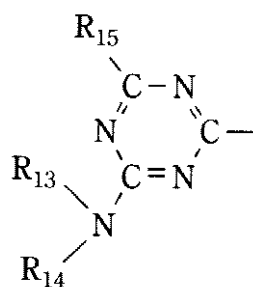
## 【化11】

一般式(XI)



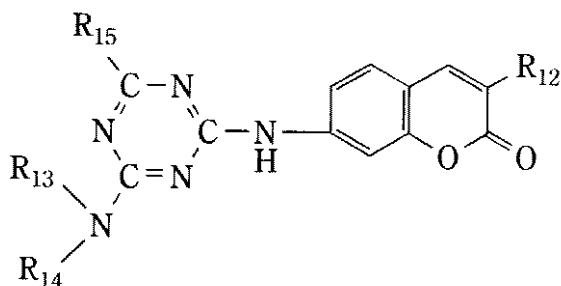
30

一般式(XIA)



一般式(XII)

40



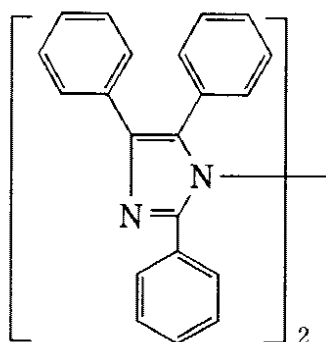
## 【0036】

50

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

【００３７】

【化１２】



10

【００３８】

その具体例としては、２－（ｏ－クロルフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（ｏ－メトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（ｐ－ジメトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（２，４－ジメトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（ｐ－メチルメルカプトフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

20

【００３９】

本発明では、以上の開始剤の他に他の公知のものも使用することができる。

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

30

【００４０】

本発明の感放射線性着色組成物において、必須成分である前記式(I)～(VI)で表される光重合開始剤の使用量は、光重合開始剤の全使用量に対して、５～１００重量％、特に２０～１００重量％が好ましい。

また、光重合開始剤の全使用量は、感放射線性重合成分に対し、好ましくは１～３０重量％、より好ましくは３～１５重量％である。過剰の光重合開始剤の使用は、光重合によって形成される重合体の分子量が低くなり膜強度が弱くなったり、また露光で分解せずに膜中に残った開始剤は耐光性を劣化させるので好ましくない。

40

【００４１】

次に、本発明の感放射線性着色組成物において用いられる感放射線性重合成分について説明する。

上記感放射線性重合成分としては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で１００以上の化合物が好ましく、なかでも、４官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

少なくとも１個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で１００以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単

50

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、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール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、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることが出来る。更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300～308頁に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

10

#### 【0042】

なかでも、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）アクリレートおよびこれらのアクリロイル基が、エチレングリコール、

20

プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。

これらの感放射線性重合成分は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。

#### 【0043】

光重合開始剤、感放射線性重合成分および所望により使用される増感剤を包含して、感放射線性成分は、全組成物中の固形分に対して10～90重量%、とくに30～80重量%の割合であることが好ましい。

#### 【0044】

次に、本発明感放射線性着色組成物に配合される結着樹脂について説明する。

30

本発明で使用可能な結着樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、特開昭59-71048号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あり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらのなかでベンジル（メタ）アク

40

#### 【0045】

また、特開平7-140654号公報に記載の2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、

50

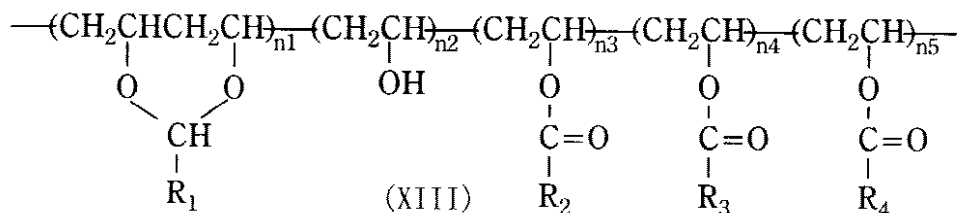
2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート / ポリメチルメタクリレートマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / メチルメタクリレート / メタクリル酸共重合体、2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート / ポリスチレンマクロモノマー / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0046】

さらに、使用できる結着樹脂として、本願出願人による特許出願（特願平8-64699号）に記載される下記一般式(XIII)で表されるポリビニルアセタール樹脂または変性ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができる。

【0047】

【化13】



【0048】

但し一般式(XIII)中、 $R_1$ は置換基を有してもよいアルキル基あるいは水素原子、 $R_2$ は置換基を有していないアルキル基、 $R_3$ はカルボン酸基を有する脂肪族あるいは芳香族炭化水素基、 $R_4$ は少なくとも1つのヒドロキシル基あるいはニトリル基を有し、更に他の置換基を有していてもよい脂肪族あるいは芳香族炭化水素基を示し、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 、 $n5$ は各反覆単位のマール%を示し、それぞれ次の範囲である。 $n1=5\sim85$ 、 $n2=1\sim60$ 、 $n3=1\sim20$ 、 $n4=0\sim60$ 、 $n5=0\sim10$ 。

【0049】

本発明において好ましい結着樹脂は、カルボキシル基を、特に側鎖に有すものであり、とりわけベンジルメタクリレート - メタクリル酸共重合体が好ましい。そして、露光後の現像性および塗布性を良好に維持する観点から、酸価が30～200のものが好ましい。

【0050】

本発明の結着樹脂の総量は、感放射線性着色組成物の全固形成分に対し5～80重量%である。好ましくは20～60重量%である。結着樹脂の総量が5重量%より少ないと膜強度が低下し、また、80重量%より多いと、酸性分が多くなるので、溶解性のコントロールが難しくなり、又相対的に顔料が少なくなるので十分な画像濃度が得られない。

【0051】

次に、本発明感放射線性着色組成物に配合される顔料について説明する。

本発明に用いることができる顔料としては、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができる。

また、顔料は、無機顔料であれ有機顔料であれ、高透過率であることが好ましいことを考慮すると、なるべく細かいものの使用がよいが、ハンドリング性をも考慮すると、好ましくは平均粒子径0.01 $\mu\text{m}$ ～0.1 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ ～0.05 $\mu\text{m}$ の顔料が用いられる。

無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物であり、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、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0052】

有機顔料としては、

10

20

30

40

C.I.Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110,  
138, 139, 151, 154, 167, 199

C.I.Pigment Orange 36, 38, 43

C.I.Pigment Red 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177,  
209, 224, 254

C.I.Pigment Violet 19, 23, 32, 39

C.I.Pigment Blue 1, 2, 15, 16, 22, 60, 66

C.I.Pigment Green 7, 36, 37

C.I.Pigment Brown 25, 28

C.I.Pigment Black 1, 7

カーボンブラック

等を挙げることができる。

【0053】

本発明では、特に顔料の構造式中に塩基性のN原子をもつものを好ましく用いることができる。これら塩基性のN原子をもつ顔料は本発明の組成物中で良好な分散性を示す。その原因については十分解明されていないが、感放射線性重合成分と顔料の親和性の良さが影響しているものと推定される。

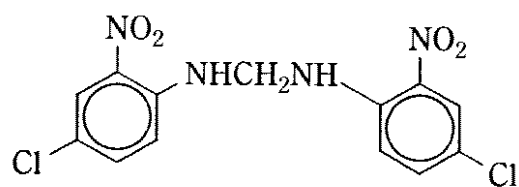
【0054】

これらの顔料として、以下のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

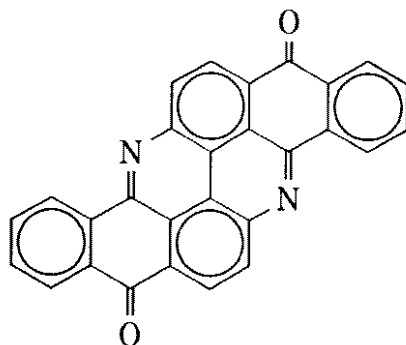
【0055】

【化14】

C. I. Pigment Yellow 11

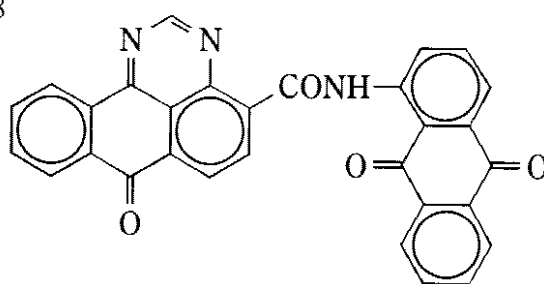


C. I. Pigment Yellow 24



10

C. I. Pigment Yellow 108

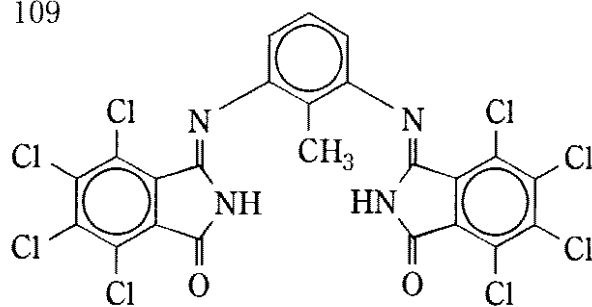


20

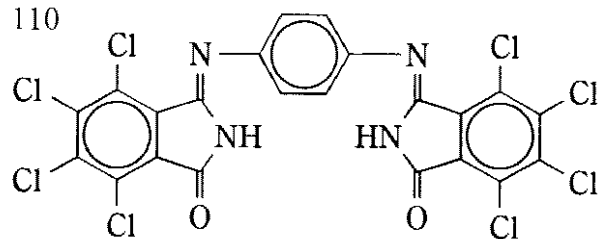
【 0 0 5 6 】

【 化 1 5 】

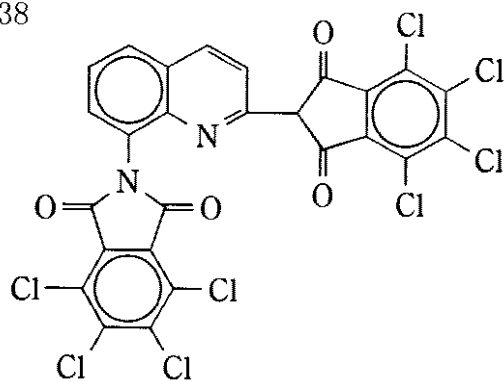
C. I. Pigment Yellow 109



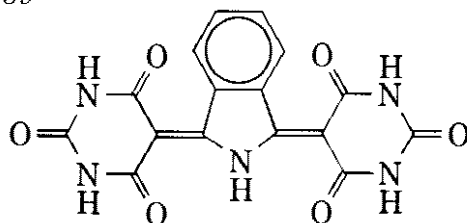
C. I. Pigment Yellow 110



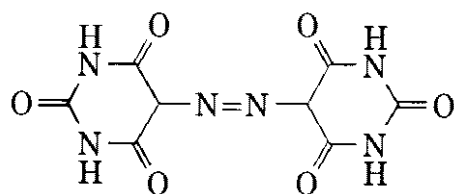
C. I. Pigment Yellow 138



C. I. Pigment Yellow 139



C. I. Pigment Yellow 150



【 0 0 5 7 】

【 化 1 6 】

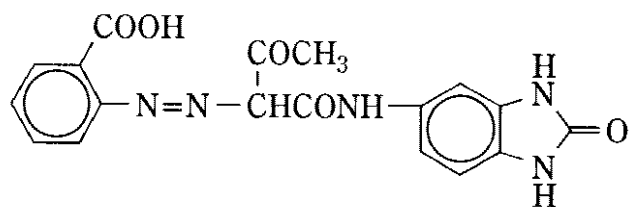
10

20

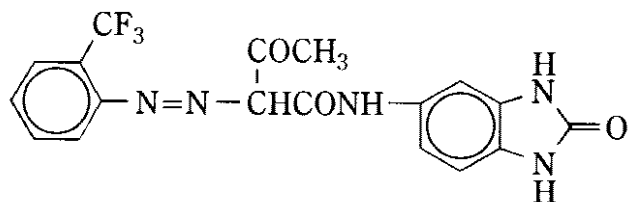
30

40

C. I. Pigment Yellow 151

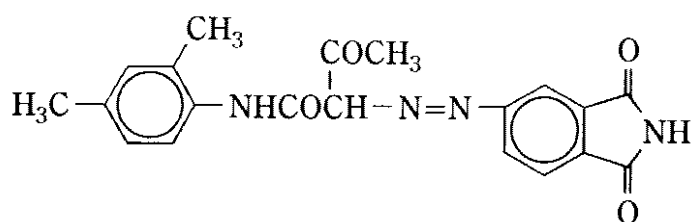


C. I. Pigment Yellow 154



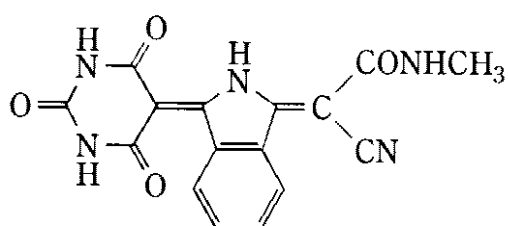
10

C. I. Pigment Yellow 167



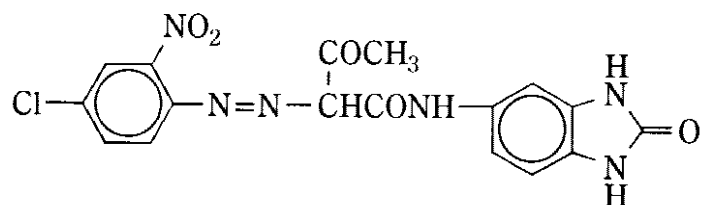
20

C. I. Pigment Yellow 185



30

C. I. Pigment Orange 36

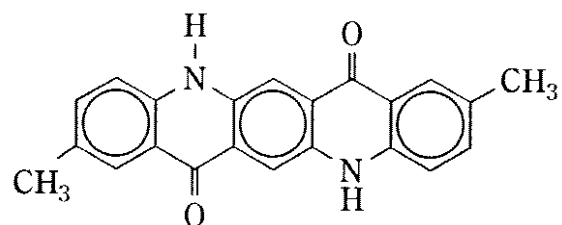


40

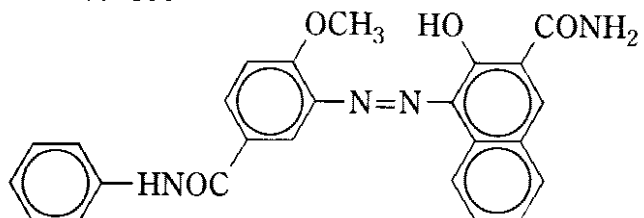
【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】

C. I. Pigment Red 122

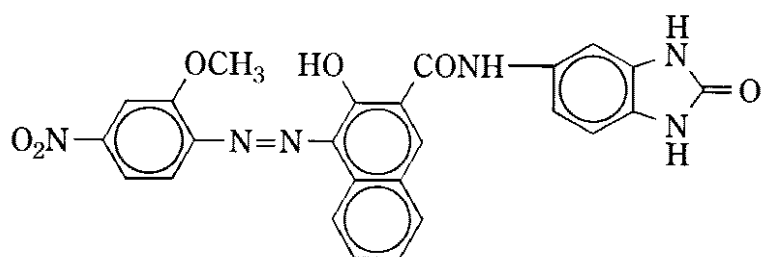


C. I. Pigment Red 150



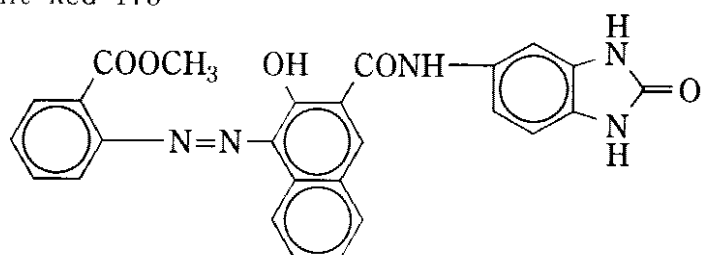
10

C. I. Pigment Red 171



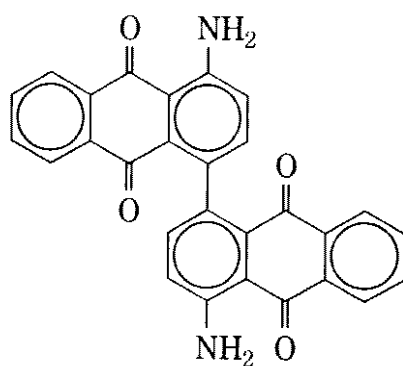
20

C. I. Pigment Red 175



30

C. I. Pigment Red 177

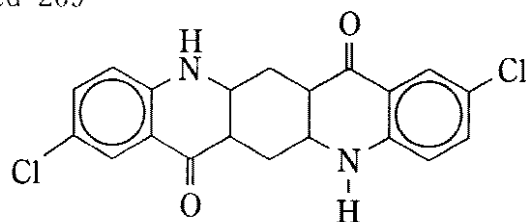


40

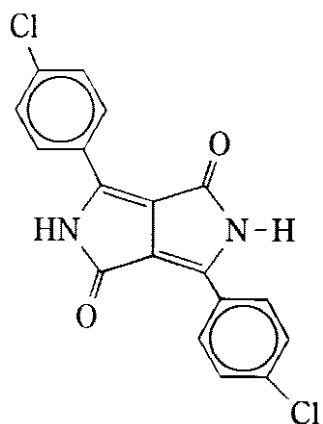
【 0 0 5 9 】

【 化 1 8 】

C. I. Pigment Red 209

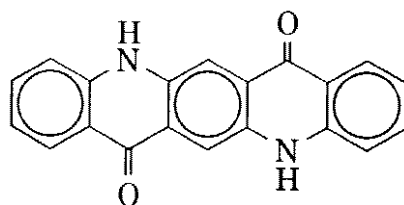


C. I. Pigment Red 254



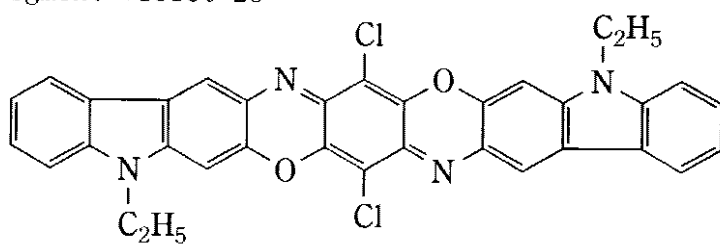
10

C. I. Pigment Violet 19



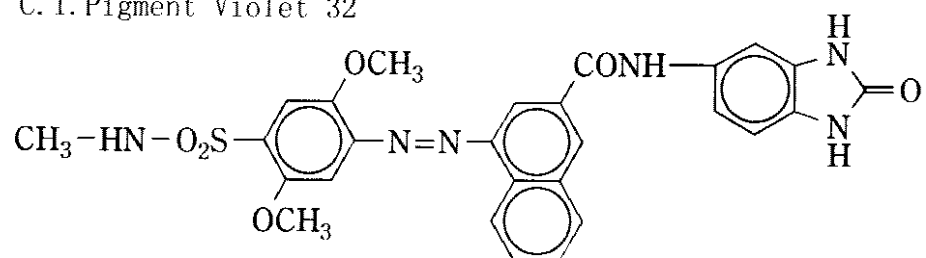
20

C. I. Pigment Violet 23



30

C. I. Pigment Violet 32

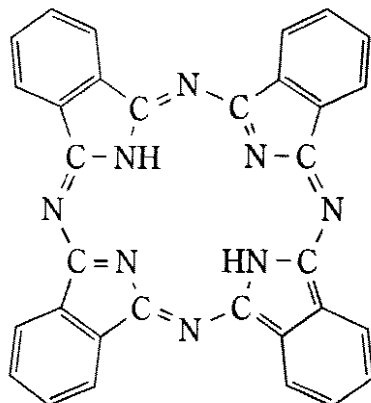


40

【 0 0 6 0 】

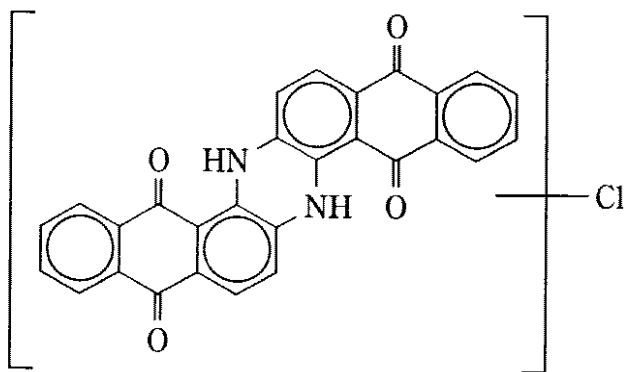
【 化 1 9 】

C. I. Pigment Blue 22



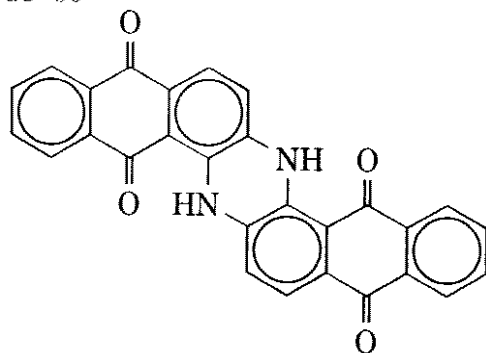
10

C. I. Pigment Blue 22



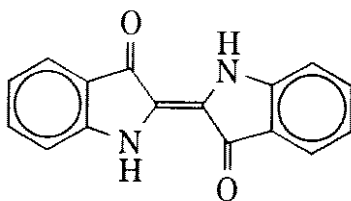
20

C. I. Pigment Blue 60



30

C.I. Pigment Blue 66

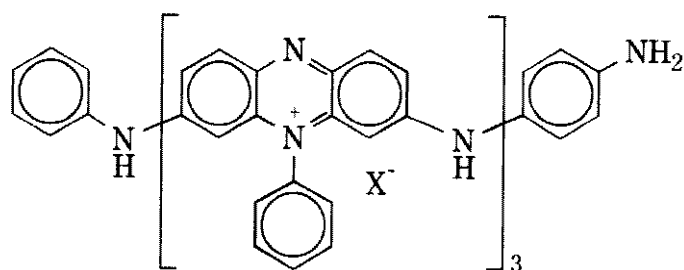


40

【 0 0 6 1 】

【化 2 0】

## C. I. Pigment Black 1



X : 銅クロム醋体

10

## 【0062】

これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いる。具体例を以下に示す。

赤の顔料としては、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料単独またはそれらの少なくとも一種とジスアゾ系黄色顔料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられる。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、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、色再現性の点でC. I. ピグメントイエロー83またはC. I. ピグメントイエロー139との混合が良好であった。赤色顔料と黄色顔料の重量比は、100 : 5から100 : 50が良好であった。100 : 4以下では400 nmから500 nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100 : 51以上では主波長が短波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100 : 10より100 : 30の範囲が最適であった。

20

## 【0063】

緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料単独またはジスアゾ系黄色顔料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられ例えばC. I. ピグメントグリーン7、36、37とC. I. ピグメントイエロー83またはC. I. ピグメントイエロー139との混合が良好であった。緑顔料と黄色顔料の重量比は、100 : 5より100 : 40が良好であった。100 : 4以下では400 nmから450 nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100 : 41以上では主波長が長波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100 : 5より100 : 20の範囲が最適であった。

30

## 【0064】

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料単独またはジオキサジン系紫色顔料との混合が用いられ、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との混合が良好であった。青色顔料と紫色顔料の重量比は、100 : 5より100 : 50が良好であった。100 : 4以下では400 nmから420 nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。100 : 51以上では主波長が長波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100 : 5より100 : 20の範囲が最適であった。

40

## 【0065】

更に上記の顔料をアクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニルコポリマーおよびエチルセルロース樹脂等に微分散させた粉末状加工顔料を用いることにより分散性および分散安定性の良好な顔料含有感光樹脂を得ることが出来る。ブラックマトリックス用の顔料としては、カーボン、チタンカーボン、酸化鉄単独または混合が用いられカーボンとチタンカーボンの場合が良好であった。重量比は、100 : 5から100 : 40の範囲が良好であった。100 : 4以下で長波長の光透過率が大きくなった。100 : 41以下では、分散安定性に問題があった。

50

## 【 0 0 6 6 】

以下に顔料の処理法について説明する。

一般に、これら顔料は合成後、種々の方法で乾燥を経て供給される。通常は水媒体から乾燥させて粉末体として供給されるが、水が乾燥するには大きな蒸発潜熱を必要とするため、乾燥して粉末とさせるには大きな熱エネルギーを与える。

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

## 【 0 0 6 7 】

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

10

これら樹脂として、前述の結着樹脂を挙げることができる。

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

## 【 0 0 6 8 】

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

2本または3本ロールミルによる混練では、顔料と樹脂または樹脂の溶液を混合した後、高いシェア（せん断力）をかけながら、顔料と樹脂を混練することによって、顔料表面に樹脂をコーティングすることによって、顔料を処理する方法である。この過程で凝集していた顔料粒子はより低次の凝集体から一次粒子にまで分散される。

20

## 【 0 0 6 9 】

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

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

30

この様にして得られた着色分散体は、感放射線性成分と混合され、感放射線性着色組成物として供される。

## 【 0 0 7 0 】

また、顔料の感放射線性着色組成物の全固形成分中の顔料濃度は特に限定されるものではないが、通常5～80重量%である。本発明の感放射線性着色組成物の場合、顔料濃度が30重量%以上であっても、露光により十分な硬化が進み、顔料濃度が35重量%以上であると、上記効果が一層明らかになる。しかしながら、80重量%を越えての使用は、非画像部の地汚れや膜残りが生じやすい等の別の問題が生じる。

## 【 0 0 7 1 】

本発明において、顔料の分散性を向上させる目的で従来公知の顔料分散剤や界面活性剤を添加することが出来る。

40

これらの分散剤としては、多くの種類の化合物が用いられるが、

例えば、フタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 7 4 5（エフカ社製））、ソルスパス5 0 0 0（ゼネカ製）；オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社油脂化学工業製）、W 0 0 1（裕商製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルピタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップE F 3 0 1

50

、EF303、EF352（新秋田化成製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068（旭硝子製）等のフッ素系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商製）等のアニオン系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450（以上森下産業製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100（サンノブコ製）等の高分子分散剤；ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ株式会社製）；アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123（旭電化製）およびイソネットS-20（三洋化成製）が挙げられる。

10

#### 【0072】

本発明の感放射線性着色組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記の結着樹脂以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

#### 【0073】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等のバインダーポリマー（A）以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2，2-チオビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2，6-ジ-*t*-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

20

30

#### 【0074】

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

40

#### 【0075】

50

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

【 0 0 7 6 】

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

10

【 0 0 7 7 】

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；3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、

20

【 0 0 7 8 】

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

【 0 0 7 9 】

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

30

【 0 0 8 0 】

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

40

【 0 0 8 1 】

これら溶媒は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。本発明の感放射線性着色組成物は、上記主要成分、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を溶媒と混合し各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

【 0 0 8 2 】

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

50

## 【 0 0 8 3 】

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

## 【 0 0 8 4 】

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

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

10

## 【 0 0 8 5 】

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、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 - ジアザビスクロ - [ 5 . 4 . 0 ] - 7 - ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量%、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

## 【 0 0 8 6 】

20

## 【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、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## (実施例1)

- ・結着樹脂：ベンジルメタクリレート・メタクリル酸 40部
- 共重合体（重量平均分子量 30000； 酸価 120）
- ・C. I. Pigment Blue #15：6 50部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200部

30

を、サンドミルで一昼夜分散した。

## 【 0 0 8 7 】

次いで、下記の成分を添加した。

- ・アクリレートモノマー 40部
- (1) ジペンタエリスリトールにエチレンオキシドを  
6個付加したヘキサアクリレート 15重量%
- (2) ジペンタエリスリトールにエチレンオキシドを  
6個付加したペンタアクリレート 85重量%
- ・前記式(1)で示される光重合開始剤 3部
- ・ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.01部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 150部

40

## 【 0 0 8 8 】

上記各成分を均一に混合後、孔径 1  $\mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、本発明の感放射線性着色組成物（カラーフィルター用塗料組成物）を得た。この組成物を、カラーフィルター用のガラス基板にスピンコーターで乾燥膜厚が 1 . 5  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、90 で 2 分

50

間乾燥させて、均一な塗膜を得た。このときの顔料濃度は、固形分換算で37重量%であった。

#### 【0089】

2.5 Kwの超高压水銀灯を使用し、20  $\mu$ m幅のマスクを通して100 mJ / cm<sup>2</sup>の露光量を照射した。次に0.1%の炭酸ナトリウム水溶液に浸漬して現像した。

現像後の膜厚と線幅を測定し、その結果を表1に示した。

なお、結着樹脂の酸価は、樹脂1gをアセトン/メチルエチルケトン混合溶媒(1:1重量比)200 mlに溶解し、さらに5 mlの水を加えた後KOH水溶液で滴定し、中和に必要なKOH量をmgで表した。また、結着樹脂の重量平均分子量はGPC法(ポリスチレン換算)によった。

10

#### 【0090】

(実施例2～4、参考例5、比較例1～3)

実施例1において、光重合開始剤の種類および配合割合を下記のように変更する以外は、実施例1を繰り返した。結果を表1に示した。

実施例2

前記式(4)で示される光重合開始剤 3部

実施例3

前記式(6)で示される光重合開始剤 5部

実施例4

前記式(5)で示される光重合開始剤 5部

20

参考例5

前記式(2)で示される光重合開始剤 5部

比較例1

下記構造の光重合開始剤(化合物B) 5部

比較例2

チオキサントン 5部

比較例3

4-(p-クロロフェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン  
5部

#### 【0091】

30

(実施例6～8)

実施例1において、顔料の配合量を変えて顔料濃度を表2に示されるように変更する以外は実施例1と同様に行った。現像後の膜厚を、実施例1の膜厚と共に、表2に示した。

#### 【0092】

(比較例3～5)

比較例1において、顔料の配合量を変えて顔料濃度を表2に示されるように変更する以外は比較例1と同様に行った。現像後の膜厚を、比較例1の膜厚と共に、表2に示した。

#### 【0093】

【表1】

## &lt;評価結果&gt;

	開始剤種	現像後の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	線幅感度 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	化合物 (1)	1.48	23.0
実施例 2	化合物 (4)	1.46	23.2
実施例 3	化合物 (6)	1.47	23.3
実施例 4	化合物 (5)	1.45	23.2
参考例 5	化合物 (2)	1.42	23.0
比較例 1	下記化合物 B	0.89	13.1
比較例 2	チオキサントン	0.80	12.1
比較例 3	化合物 A*	1.05	14.0

※ 化合物 A: 4-(p-クロロフェニル)-2,6-ビス  
(トリクロロメチル)-s-トリアジン

10

【0094】

【表 2】

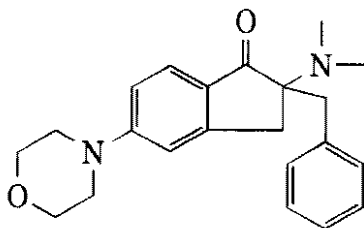
	顔料濃度	現像後の膜厚		顔料濃度	現像後の膜厚
実施例 1	37.0%	1.48 $\mu\text{m}$	比較例 1	37.0%	0.89 $\mu\text{m}$
実施例 6	32.0%	1.42	比較例 4	32.0%	0.68
実施例 7	28.0%	1.40	比較例 5	28.0%	1.03
実施例 8	20.0%	1.42	比較例 6	20.0%	1.20

20

【0095】

【化 21】

化合物 B:



30

【0096】

表 1 および表 2 の結果から、本発明で特定された光重合開始剤を用いることにより、顔料濃度を増加させても、膜厚が減少することなく十分な線幅を維持でき、優れたパターンが形成され、感度、現像性が優れるようになることが判る。

【0097】

【発明の効果】

本発明の感放射線性着色組成物は、高顔料濃度でも露光部分が十分に硬化し、現像性が良好である。従って、液晶素子、固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作成するのに好適に用いられる。

40

## フロントページの続き

(73)特許権者 591221097

富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社  
東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74)代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74)代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74)代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平

(74)代理人 100081075

弁理士 佐々木 清隆

(74)代理人 100066429

弁理士 深沢 敏男

(74)代理人 100093573

弁理士 添田 全一

(72)発明者 鈴木 信雄

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

(72)発明者 沖田 務

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルムオーリン株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平07-325400(JP,A)

特開平09-178932(JP,A)

特開平08-044050(JP,A)

特開平09-073171(JP,A)

特開平09-203806(JP,A)

特開平10-282650(JP,A)

特開平10-260525(JP,A)

特開平10-339949(JP,A)

特開平09-197118(JP,A)

特開平09-179299(JP,A)

特開平09-171252(JP,A)

特開平07-199465(JP,A)

特開平06-148885(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

G02B 5/20,

CAplus(STN),

REGISTRY(STN)