

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年3月23日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030631 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/027, G02B 5/20, G03F 7/004
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015721
- (22) 国際出願日: 2005年8月30日 (30.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-271725 2004年9月17日 (17.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 凸版印刷株式会社 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP). 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 出町 泰之 (DEMACHI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 梓実 (SATO, Azumi) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 浩光 (ITO, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 前田 忠俊 (MAEDA, Tadatoshi) [JP/JP]; 〒1108560 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 君島 孝一 (KIMISHIMA, Koichi) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒

川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 清水 正晶 (SHIMIZU, Masaaki) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 直美 (SATO, Naomi) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 石黒 智仁 (ISHIGURO, Tomohito) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 真壁 由恵 (MAKABE, Yoshie) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続表有]

(54) Title: COLORED ALKALI DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND COLOR FILTER USING SAID COLORED ALKALI DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物及び該着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルタ

(57) Abstract: This invention provides a colored alkali developable photosensitive resin composition comprising an alkali developable resin composition, and, further, a coloring material (E) and a photopolymerization initiator (F). The alkali developable resin composition comprises a reaction product prepared by esterifying, with a polybasic acid anhydride (D), an epoxy adduct having a structure, formed by adding an unsaturated monobasic acid (B) and a compound (C), selected from phenol compounds, alcohol compounds, amine compounds and carboxylic acids, to an epoxy resin (A) represented by general formula (I). The colored alkali developable photosensitive resin composition is characterized in that the epoxy adduct has a structure in which, per epoxy group of the epoxy resin (A), 0.1 to 1.0 carboxyl group of the unsaturated monobasic acid (B), 0 to 0.9 phenolic hydroxyl group, alcoholic hydroxyl group, amino group, or carboxyl group of the compound (C), with the sum of the unsaturated monobasic acid (B) and the compound (C) being 0.1 to 1.0, have been added. The esterification is carried out in such a manner that the number of the acid anhydride structure of the polybasic acid anhydride (D) is 0.1 to 1.0 per hydroxyl group of the epoxy adduct.

(57) 要約: 一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂 (A) に、不飽和一塩基酸 (B) 並びにフェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物及びカルボン酸より選択される化合物 (C) を付加させた構造を有するエポキシ付加物に対し、多塩基酸無水物 (D) をエステル化させて得られた反応生成物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物に、さらに色材 (E) 及び光重合開始剤 (F) を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物で、上記エポキシ付加物は、上記エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸 (B) のカルボキシル基が0.1~1.0個で、上記化合物 (C) のフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基又はカルボキシル基が0~0.9個で、かつ上記不飽和一塩基酸 (B) 及び上記化合物 (C) の和が0.1~1.0個となる比率で付加させた構造を有し、上記エステル化は、上記エポキシ付加物の水酸基1個に対し、上記多塩基酸無水物 (D) の酸無水物構造が0.1~1.0個となる比率で行われることを特徴とする着色アルカリ現像性樹脂組成物。

WO 2006/030631 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物及び該着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスパネル、カラービデオカメラ等に使用される着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物及び該着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルタに関する。

背景技術

[0002] 上記着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和結合を有する特定の化合物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物、顔料又は染料等の色材、及び光重合開始剤を含有するものであり、このアルカリ現像性感光性樹脂組成物に紫外線もしくは電子線を照射することによって重合硬化させることができるので、光硬化性インキ、感光性印刷版、プリント配線版、各種フォトレジスト、カラーフィルタ等に用いられている。

[0003] 最近、電子機器の軽薄短小化や高機能化の進展に伴い、リソグラフィーにより微細パターンを精度良く形成することが求められており、特にカラーフィルタ用の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物においては、色純度及び遮光性をより高くすることが求められている。これに対して、アルカリ現像性感光性樹脂中に顔料、染料等を高濃度で分散させる手法があるが、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物中の顔料、染料等の配合量の増加に伴って、パターン形成に必要な紫外線が遮断され、感度が低下するという問題がある。さらに、感度が低下することにより、露光時間が長くなり生産性が低下する恐れもある。従って、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物には十分な感度、解像度、密着性、耐アルカリ性が求められている。

[0004] これまでの着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物として、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体をバインダー樹脂とし、これに着色成分と多官能チオール化合物及び光開始剤を含む感光性組成物が挙げられる(例えば、特許文献1)が、多官能チオール成分を必須成分としているので、臭気及び保

存安定性に問題があった。また、下記特許文献2には、不飽和基含有樹脂と光重合開始剤が、トリアジン化合物、アセトフェノン化合物及びビイミダゾール化合物からなる着色感光性樹脂組成物が提案されている。また、下記特許文献3、4には、アルカリ可溶性不飽和樹脂及び該樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかし、これらの公知のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は感度が充分でなく、適切なパターン形状や微細パターンを得ることが困難で、高品質のカラーフィルタを製造するためには満足のいくものではなかった。

[0005] 特許文献1:特開平5-281734号公報

特許文献2:特開2004-138950号公報

特許文献3:特許第3148429号公報

特許文献4:特開平2003-89716号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、高品質のカラーフィルタを製造するため、これまで以上に高感度、高解像性で保存安定性の良好な着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物が求められている。また、基板と硬化後の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物の密着性の良好なカラーフィルタが求められていた。

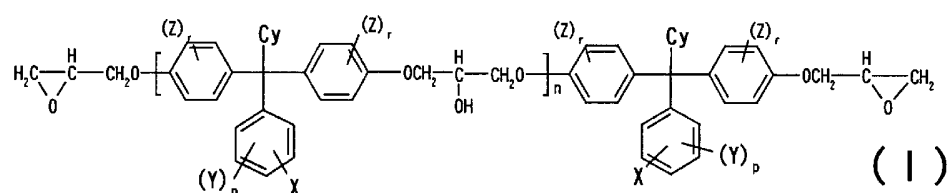
[0007] 本発明の目的は、感度、解像度、耐アルカリ性等に優れ、保存安定性の良好な着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物及び該着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を用いた被膜と基板との密着性の良好なカラーフィルタを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記一般式(I)で表されるエポキシ樹脂(A)に、不飽和一塩基酸(B)並びにフェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物及びカルボン酸より選択される化合物(C)を付加させた構造を有するエポキシ付加物に対し、多塩基酸無水物(D)をエステル化させて得られた反応生成物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物に、色材(E)及び光重合開始剤(F)を加えて得られる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供することにより、上記目的を達成したものであり、上記エポキシ付加物は、上記エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸(B)の

カルボキシル基が0.1～1.0個で、上記化合物(C)のフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基又はカルボキシル基が0～0.9個で、かつ上記不飽和一塩基酸(B)及び上記化合物(C)の和が0.1～1.0個となる比率で付加させた構造を有し、上記エステル化は、上記エポキシ付加物の水酸基1個に対し、上記多塩基酸無水物(D)の酸無水物構造が0.1～1.0個となる比率で行われるものである。

[0009] [化1]



(式中、Cyは炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Xは水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数1～10のアルコキシ基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Y及びZはそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、上記アルキル基、上記アルコキシ基及び上記アルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、nは0～10の数を示し、pは0～5の数を示し、rは0～4の数を表す。)

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物及び該着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルタについて、好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

[0011] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、上記一般式(I)で表されるエポキシ樹脂(A)に、不飽和一塩基酸(B)並びにフェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物及びカルボン酸より選択される化合物(C)を、上記エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸(B)のカルボキシル基が0.1～1.0個となる比率で、上記化合物(C)のフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基又はカルボキシル基が0～0.9個となる比率で、かつ(B)成分及び(C)成分の和が0.1～1.0個となる比率で付加させた構造を有するエポキシ付加物に対し、多

塩基酸無水物(D)を、上記エポキシ付加物の水酸基1個に対し酸無水物構造が0.1～1.0個となる比率でエステル化して得られた反応生成物を含有し、さらに色材(E)及び光重合開始剤(F)を含む。

上記エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1個に対して、上記不飽和一塩基酸(B)のカルボキシル基の比率は好ましくは0.4～1.0個であり、上記化合物(C)のフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基又はカルボキシル基の比率は好ましくは0～0.6個であり、(B)成分及び(C)成分の和は好ましくは0.4～1.0個である。また、上記エポキシ化合物の水酸基1個に対し、多塩基酸無水物(D)の酸無水物構造の比率は好ましくは0.4～1.0個である。

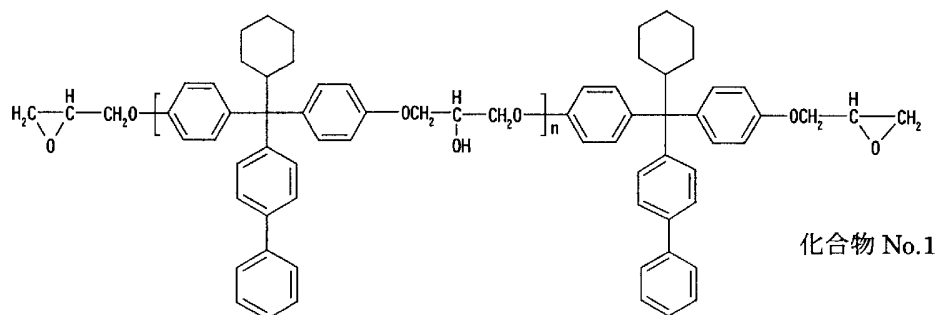
[0012] 上記一般式(I)中、炭素原子数3～10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等が挙げられ、Y及びZで示される炭素原子数1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、パーフルオロエチル等が挙げられ、炭素原子数1～10のアルコキシ基としてはメキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、メキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、メキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メキシプロピル等が挙げられ、炭素原子数2～10のアルケニル基としてはビニル、アリル、ブテニル、プロペニル等が挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0013] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物の調製に用いられるエポキシ樹脂(A成分)は、トリアリールモノシクロアルキルメタン骨格を有することにより、硬化物の基材への密着性、耐アルカリ性、加工性、強度等が優れるため、非硬化部を現像除去する際に、微細パターンであっても鮮明な画像を精度良く形成できるものと考えられる。エポキシ樹脂(A)としては、上記一般式(I)において、Cyがシクロヘキシルであるもの;Xがフェニルであるもの;p及びrが0であるもの;nが0～5、特に0～1である

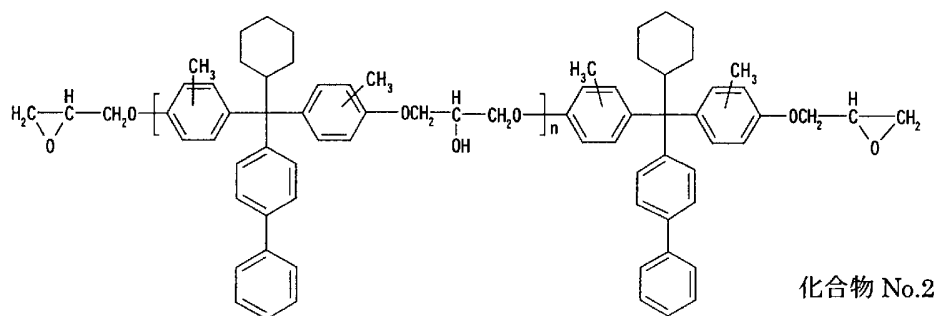
ものが好ましい。

[0014] 上記一般式(I)で表されるエポキシ樹脂(A成分)の具体例としては、以下に示す化合物No. 1～No. 9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。

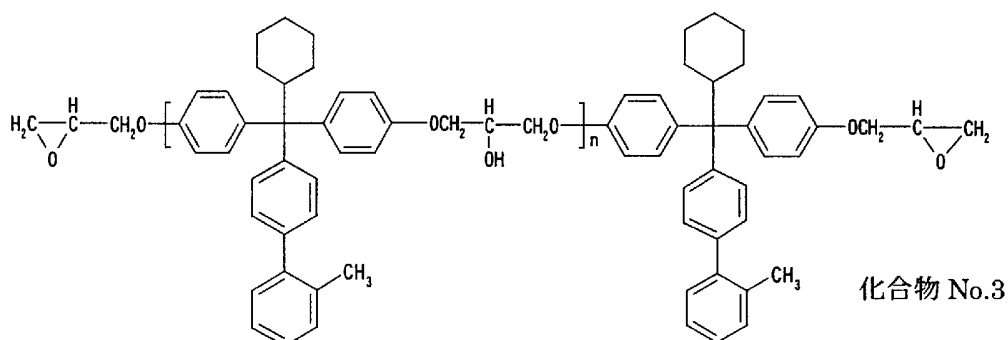
[0015] [化2]



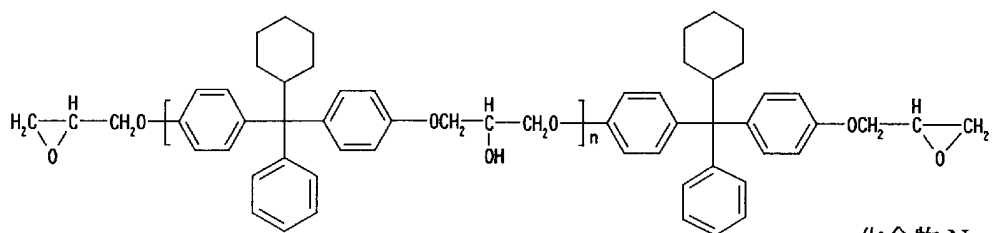
[0016] [化3]



[0017] [化4]

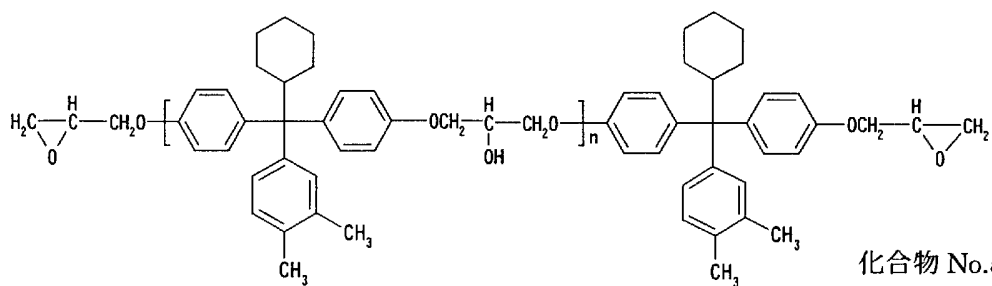


[0018] [化5]



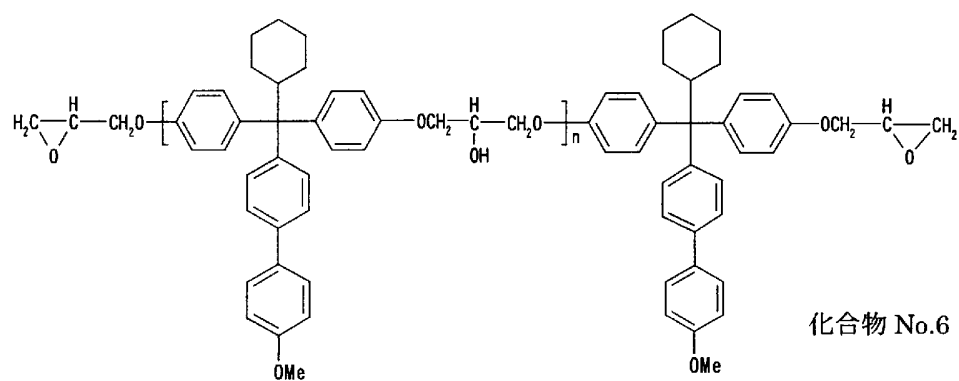
化合物 No.4

[0019] [化6]



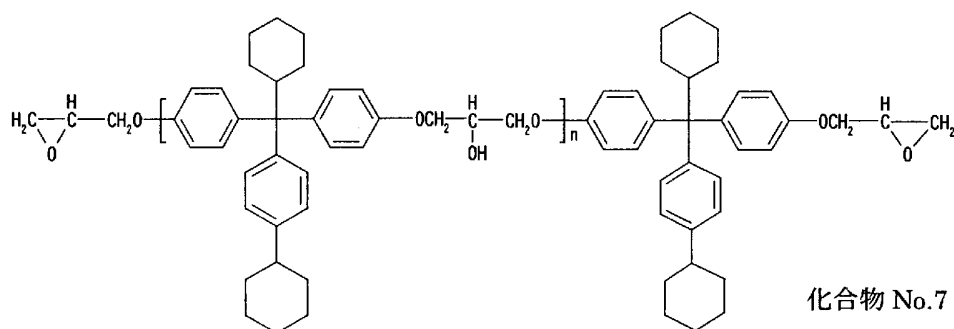
化合物 No.5

[0020] [化7]



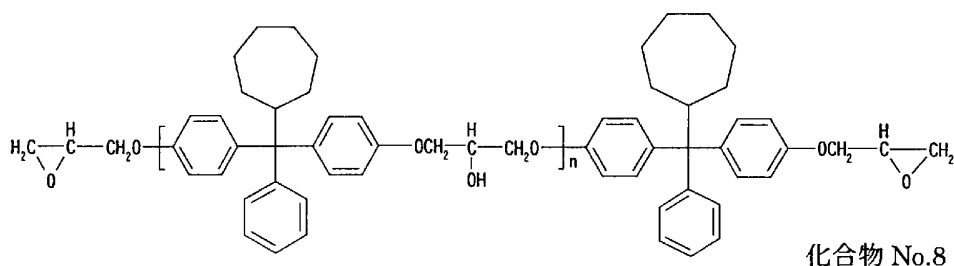
化合物 No.6

[0021] [化8]

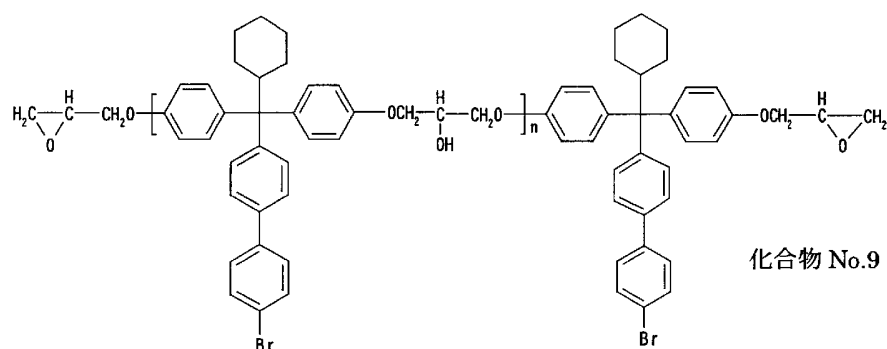


化合物 No.7

[0022] [化9]



[0023] [化10]

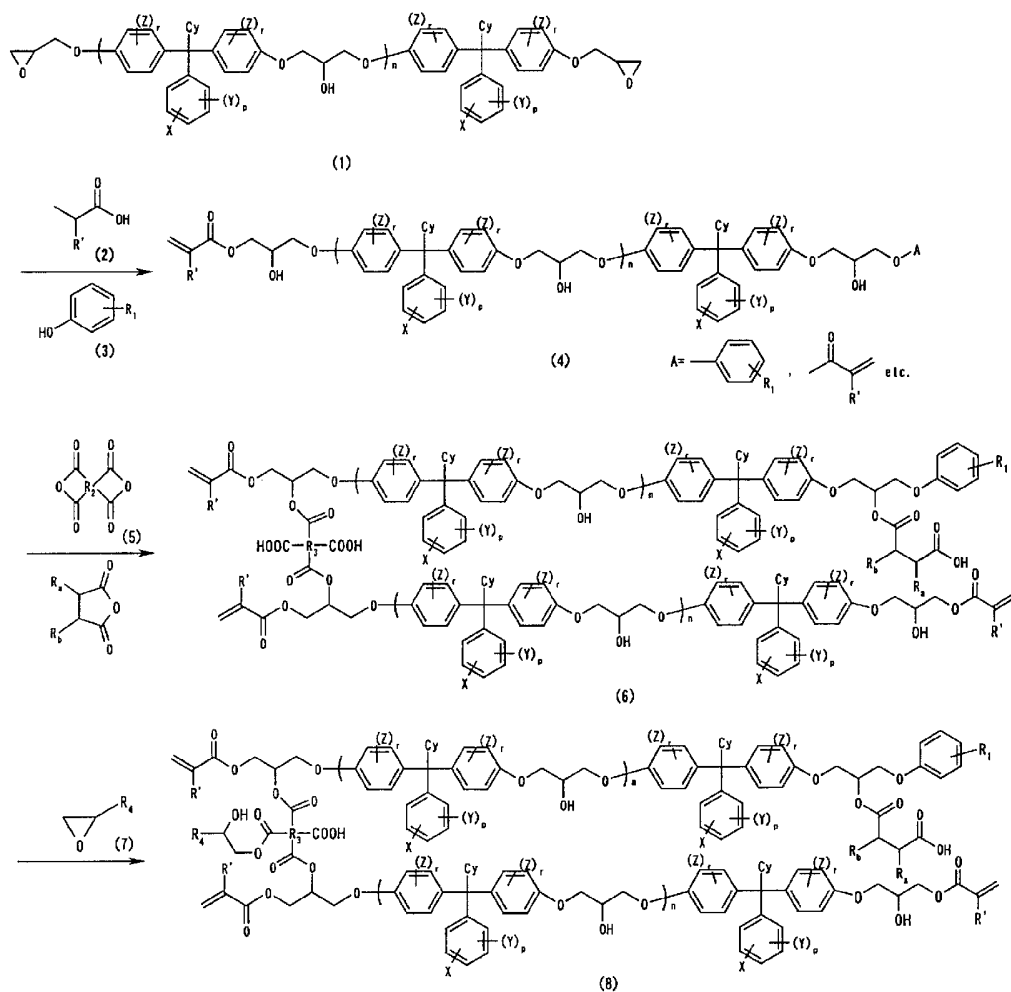


[0024] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物に含有される(A)成分に(B)成分及び必要に応じて(C)成分を付加させた後、(D)成分をエステル化して得られる反応生成物は、例えば、下記反応式1で示される方法によって製造することができる。

まず、(A)成分であるエポキシ樹脂(1)に、(B)成分である不飽和一塩基酸(2)及び必要に応じて(C)成分であるフェノール化合物等(3)を付加させて、エポキシ付加物である化合物(4)を含む樹脂組成物を得る。続いて、化合物(4)に、(D)成分である多塩基酸無水物(5)を反応させてエステル化反応を行い、目的とする反応生成物である化合物(6)を含む樹脂組成物を得る。更に、任意で、(E)成分であるエポキシ化合物(7)を反応させて、化合物(8)を含む樹脂組成物を得ることができる。

[0025] [化11]

反応式 1



[0026] 上記反応式1に示したエポキシ付加物である化合物(4)を得る方法は、上記の方法に限定されるわけではなく、例えば、化合物(4)における n が0の場合、下記反応式2に示すように、ビスフェノール(9)とグリシジルメタクリレート(10)を含むモノエポキシ化合物とを反応させる方法によって化合物(4)を得ることもできる。

[0027] [化12]

プチルアルコール、4-ヘプチルアルコール、2-オクチルアルコール、3-オクチルアルコール、4-オクチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-メチルブタン-2-オール、2-メチルペンタン-2-オール、2-メチルヘキサン-2-オール、2-メチルヘプタン-2-オール等が挙げられる。

[0031] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を得るために使用される化合物(C)として用い得るアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、モルホリン、ピペリジン等が挙げられる。

[0032] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を得るために使用される化合物(C)として用い得るカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、乳酸、酪酸、オクチル酸、ラウリン酸、リノール酸、リシノール酸、安息香酸、トルイル酸、桂皮酸、フェニル酢酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族、芳香族又は脂環式モノカルボン酸が挙げられる。

[0033] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を得るために使用される多塩基酸無水物(D)としては、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2'-3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等の一無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラスルホン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の

二無水物が挙げられ、中でも二酸無水物又は二酸無水物と一酸無水物との組み合わせが好ましい。

[0034] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物に含まれる色材(E)としては、顔料及び染料を挙げることができる。どちらを添加するかについては特に制限されず、顔料及び染料のいずれか一方を用いても、あるいは両方を併用してもよい。特に顔料分散法及び染色法が好ましい。

[0035] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物に使用される顔料としては、複数の顔料を組み合わせ用いることもできる。以下に、有機顔料の具体例をカラーインデックス(C. I.)ナンバーで示す。

•Pigment Blue:

<C. I>1, 1:2, 1:x, 9:x, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 16, 24, 24:x, 56, 60, 61, 62

•Pigment Green:

<C. I>1, 1:x, 2, 2:x, 4, 7, 10, 36

•Pigment Orange:

<C. I>2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 59, 60, 61, 62, 64

•Pigment Red:

<C. I>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, 81:3, 81:x, 83, 88, 90, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 224, 226

•Pigment Violet:

<C. I>1, 1:x, 3, 3:3, 3:x, 5:1, 19, 23, 27, 32, 42

•Pigment Yellow:

<C. I>1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 55, 60, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 116, 117, 119, 1

20, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 150, 151, 152, 153, 154, 156, 175

[0036] また、黒色顔料としては、三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLR、キャンカーブ社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908、旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサーマル、デグサ社製のカーボンブラックColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack S170、ColorBlack S160、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、SpecialBlack250、SpecialBlack350、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V(いずれも商品名)等が挙げられる。

[0037] ミロリブルー、酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、アルミナ、コバルト系、マンガン系、タルク、クロム酸塩、フェロシアン化物、各種金属硫酸塩、硫化物、セレン化物、リン酸塩群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン等の無機顔料も使用することができる。

これらの顔料は複数を混合して用いることができる。

[0038] 染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、トリアリールメタン染料、キサンテン染料、アリザリン染料、アクリジン染料、スチルベン染料、チアゾール

染料、ナフトール染料、キノリン染料、ニトロ染料、インダミン染料、オキサジン染料、フタロシアニン染料、シアニン染料等の染料等が挙げられ、これらは複数を混合して用いてもよい。

[0039] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物において、上記色材(E)の含有量は、後述の溶媒を加えて溶液状組成物とした上記アルカリ現像性樹脂組成物に対して、3～70重量%、特に5～60重量%が好ましい。

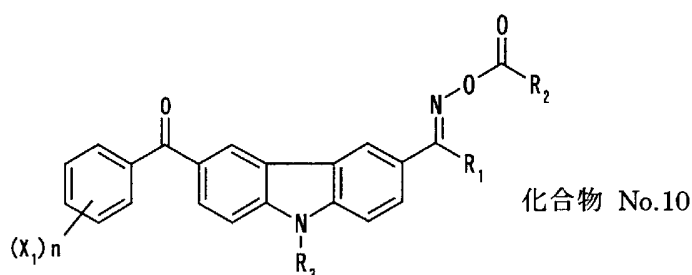
[0040] 上記アルカリ現像性樹脂組成物は、通常、必要に応じて前記の各成分を溶解又は分散しうる溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、クロロホルム、塩化メチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノールを加えた溶液状組成物として用いられる。

[0041] (A)成分に(B)成分及び必要に応じて(C)成分を付加させた後(D)成分をエステル化し、さらに必要に応じて(G)成分を反応させて得られた反応生成物の含有量は、上記溶液状組成物中、1～70重量%、特に3～30重量%が好ましい。

[0042] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物に用いる光重合開始剤(F)としては、従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

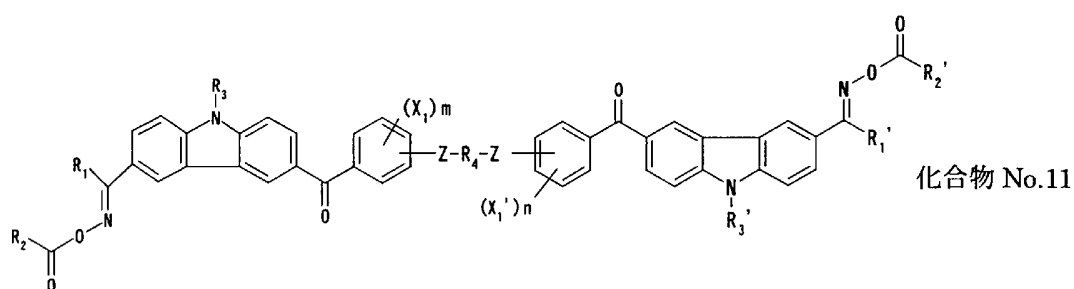
2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、下記化合物No. 10、No. 11等が挙げられる。

[0043] [化13]



(式中、 X_1 はハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R_1 はR、OR、COR、SR、CONR'又はCNを表し、 R_2 はR、OR、COR、SR、NRR'を表し、 R_3 はR、OR、COR、SR、NRR'を表し、R及びR'は、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、これらはハロゲン原子及び／又は複素環基で置換されていてもよく、これらのうちアルキル基及びアラルキル基のアルキレン部分は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合により中断されていてもよく、また、R及びR'は一緒になって環を形成していてもよく、nは0～5である。)

[0044] [化14]



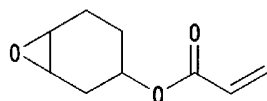
(式中、 X_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、R及びR'は上記化合物No. 10と同様であり、 X_1' はハロゲン原子又はアルキル基を表し、Zは酸素原子又は硫黄原子を表し、m及びnはそれぞれ1～5の数を表し、 R_1' はR、OR、COR、SR、CONRR'又はCNを表し、 R_2' はR、OR、COR、SR、NRR'を表し、 R_3' はそれぞれR、OR、COR、SR、NRR'を表し、 R_4 はジオール残基又はジチオール残基を表す。)

[0045] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物において、上記光重合開始剤の含有量は、溶媒を加えて溶液状組成物とした上記アルカリ現像性樹脂組成物に対して、0.1～30重量%、特に0.5～5重量%が好ましい。

[0046] 本発明において、上記エポキシ化合物(G)は酸価調整のために用いられるもので、本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物の現像性を改良するために用いることができる。エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、*t*-ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロパルギルグリシジルエーテル、*p*-メトキシエチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*p*-メトキシグリシジルエーテル、*p*-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、2-メチルクレジルグリシジルエーテル、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、*p*-クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、2,3-エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、スチレンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、下記化合物No. 12、N0. 13等が挙げられる。

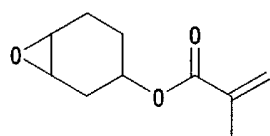
本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、固形分の酸価が60～120mgKOH/gの範囲であることが好ましい。

[0047] [化15]



化合物 No.12

[0048] [化16]



化合物 No.13

[0049] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物には、さらに不飽和結合を有するモノマー、連鎖移動剤、界面活性剤等を併用することができる。

[0050] 上記不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸N－オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸メキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸亜鉛、1, 6－ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸－2－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。

[0051] 上記連鎖移動剤としては、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2－メルカプトプロピオン酸、3－メルカプトプロピオン酸、3－メルカプト酪酸、N－(2－メルカプトプロピオニル)グリシン、2－メルカプトニコチン酸、3－[N－(2－メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3－[N－(2－メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N－(3－メルカプトプロピオニル)アラニン、2－メルカプトエタンスルホン酸、3－メルカプトプロパンスルホン酸、4－メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル(4－メチルチオ)フェニルエーテル、2－メルカプトエタノール、3－メルカプト－1, 2－プロパンジオール、1－メルカプト－2－プロパノール、3－メルカプト－2－ブタノール、メルカプトフェノール、2－メルカプトエチルアミン、2－メルカプトイミダゾール、2－メルカプト－3－ピリジノール、2－メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス(3－メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3－メルカプトプロピオネート)等のメルカプト化合物、該メルカプト化合物を酸化し

て得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2-ヨードエタノール、2-ヨードエタンスルホン酸、3-ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物が挙げられる。

[0052] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

[0053] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物には、さらに熱可塑性有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該熱可塑性有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-メチルメタクリレート共重合体、ポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル等が挙げられる。

[0054] また、本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アニソール、ヒドロキノン、ピロカテコール、第三ブチルカテコール、フェノチアジン等の熱重合抑制剤;可塑剤;接着促進剤;充填剤;消泡剤;レベリング剤等の慣用の添加物を加えることができる。

[0055] 本発明のカラーフィルタは少なくとも基板と、該基板上に設けられた、パターン化され、配列化された複数の透明着色被膜を供えるものであつて、これら複数の透明着色被膜のうち少なくとも一つの被膜を本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物により製造されているものである。

[0056] 本発明のカラーフィルタに用いることのできる基板は、ある程度の剛性と平滑性があればよく、カラーフィルターが透過型として用いられる場合にはさらに透明性を有している必要がある。

用いることのできる基板としては、ガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)等のプ

ラスチックフィルムが挙げられ、予め本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物で、あるいはそれ以外の感光性樹脂組成物、又はクロム等の金属によってブラックマトリックスを設けておいてもよい。

- [0057] 本発明のカラーフィルタの製造方法の一例を挙げる。まず、ガラス等の透明基板に本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物をスピコート、ロールコート、カーテンコート等公知の手段により塗布する。所定のパターンフォトマスクを介して露光し、未露光部を炭酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液によって除去し現像する。これを所望の色数の着色被膜が形成されるまで繰り返すことで、本発明のカラーフィルタを得ることができる。

この方法は透明着色被膜の形成だけではなく、ブラックマトリックスを設ける際に適用することもできる。また、基板への塗布に代わり、一旦転写胴（いわゆるブランケット）やフィルム等の転写支持体上へ着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を塗布し、これを基板へ転写する方法をとってもよい。

- [0058] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を硬化させる際に用いられる活性光の光源としては、波長300～450nmの光を発光するものを用いることができ、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等を用いることができる。

- [0059] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、カラーフィルタの他にも、光硬化性塗料、光硬化性接着剤、印刷版、印刷配線板用フォトリソレジスト等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

- [0060] 本発明の着色アルカリ現像性感光性組成物を用いたカラーフィルタは、用途に応じて異なる構成要素を持ち、その構成に制限はないが、一般的には、透明基板とこの透明基板上にパターン化されて配列された複数色の着色透明被膜とで構成され、これら被膜に入射した白色光をその被膜の色彩に着色するものである。

そして、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスパネル等においては、入射光としてディスプレイに内蔵された光源からの光やディスプレイの画面に入射する太陽光等が利用され、カラーフィルタを透過した着色光によりカラー画面の表示を可能としている。また、カラービデオカメラやデジタルカメラ等において

は、固体撮像素子の構成部品として設けられ、撮影対象から入射した光を分光する役目を果たす。ここで分光された光は、受光素子で電気信号に変換され、これを記録することでカラー画像の撮影を可能としている。

実施例

[0061] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0062] [製造例1] アルカリ現像性樹脂組成物No. 1の調製

<ステップ1> 1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタンの合成

ビフェニルシクロヘキシルケトン70.5g、フェノール200.7g及びチオ酢酸10.15gを仕込み、トリフルオロメタンスルホン酸40.0gを18℃で20分かけて滴下した。17～19℃で18時間反応後、水500gを加えて反応を停止させ、トルエン500gを加え、有機層をpH3～4になるまで水洗して有機層を抽出した。トルエン、水及び過剰のフェノールを留去した。残さにトルエンを加えて析出した固体をろ別し、トルエンで分散洗浄して淡黄色結晶59.2g(収率51%)を得た。該淡黄色結晶の融点は239.5℃であり、該淡黄色結晶は目的物であることを確認した。

[0063] <ステップ2> 1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタンの合成

ステップ1で得られた1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン57.5g及びエピクロルヒドリン195.8gを仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.602gを加えて64℃で18時間攪拌した。続いて54℃まで降温し、24重量%水酸化ナトリウム水溶液43.0gを滴下し、30分攪拌した。エピクロルヒドリン及び水を留去し、メチルイソブチルケトン216gを加えて水洗後、24重量%水酸化ナトリウム2.2gを滴下した。80℃で2時間攪拌後、室温まで冷却し、3重量%モノリン酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗を行った。溶媒を留去して、黄色固体57g(収率79%)を得た(融点64.2℃、エポキシ当量282、 $n=0.04$)。該黄色固体は目的物であることを確認した。

[0064] <ステップ3> アルカリ現像性樹脂組成物No. 1の調製

ステップ2で得られた1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン(以下、化合物aとする場合がある)43g、アクリル酸(以下、化合物bとする場合がある)11g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート35g及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、化合物d-1とする場合がある)9.4gを加えて120℃で8時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸(以下、化合物d-2とする場合がある)6.0gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート29gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として、目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 1を得た(Mw=4000、Mn=2100、酸価(固形分)86mgKOH/g)。

尚、アルカリ現像性樹脂組成物No. 1が含有する反応生成物は、(A)成分である化合物aに(B)成分である化合物bを付加させた構造を有するエポキシ付加物の水酸基1個に対し、(D)成分である化合物d-1及び化合物d-2の酸無水物構造が0.68個の比率で、エポキシ付加物と化合物d-1及び化合物d-2とをエステル化反応させて得られたものである。また、上記エポキシ付加物は、化合物aのエポキシ基1個に対し、化合物bのカルボキシル基が1.0個の比率で付加させた構造を有するものである。

[0065] [製造例2] アルカリ現像性樹脂組成物No. 2の調製

1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン(化合物a)43g、アクリル酸(化合物b)11g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート35g及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(化合物d-1)16gを加えて120℃で8時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸(化合物d-2)0

. 7gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート29gを加えて、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液として、目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 2を得た(Mw=8100、Mn=2900、酸価(固形分)89mgKOH/g)。

尚、アルカリ現像性樹脂組成物No. 2が含有する反応生成物は、(A)成分である化合物aに(B)成分である化合物bを付加させた構造を有するエポキシ付加物の水酸基1個に対し、(D)成分である化合物d-1及び化合物d-2の酸無水物構造が0.74個の比率で、エポキシ付加物と化合物d-1及び化合物d-2とをエステル化反応させて得られたものである。また、上記エポキシ付加物は、化合物aのエポキシ基1個に対し、化合物bのカルボキシル基が1.0個の比率で付加させた構造を有するものである。

[0066] [製造例3] アルカリ現像性樹脂組成物No. 3の調製

1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン(化合物a)43g、アクリル酸(化合物b)11g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート35g、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(化合物d-1)16g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド39mgを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート29gを加えて、プロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液として、目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 3を得た(Mw=8600、Mn=3000、酸価(固形分)87mgKOH/g)。

尚、アルカリ現像性樹脂組成物No. 3が含有する反応生成物は、(A)成分である化合物aに(B)成分である化合物bを付加させた構造を有するエポキシ付加物の水酸基1個に対し、(D)成分である化合物d-1の酸無水物構造が0.71個の比率で、エポキシ付加物と化合物d-1とをエステル化反応させて得られたものである。また、

上記エポキシ付加物は、化合物aのエポキシ基1個に対し、化合物bのカルボキシル基が1.0個の比率で付加させた構造を有するものである。

[0067] [比較製造例1] アルカリ現像性樹脂組成物No. 4の調製

ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量231)184g、アクリル酸58g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート35g、ビフタル酸無水物59g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24gを加えて120℃で4時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸20gを加え、120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート90gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として、目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 4を得た(Mw=5000、Mn=2100、酸価(固形分)92.7mgKOH/g)。

[0068] [比較製造例2] アルカリ現像性樹脂組成物No. 5の調整

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)154g、アクリル酸59g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート365g、ビフタル酸無水物67g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート90gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として、目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 5を得た(Mw=7500、Mn=2100、酸価(固形分)91mgKOH/g)。

[0069] [比較製造例3] アルカリ現像性樹脂組成物No. 6の調整

<ステップ1>1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタンの合成

フェノール75g、4-アセチルビフェニル50gを60℃で加熱溶融させ、3-メルカプトプロピオン酸5gを加えて攪拌しながら塩化水素ガスを24時間吹き込み、その後72時間反応させた。70℃の温水で洗浄した後、減圧下で180℃まで加熱して蒸発物を留去した。残渣にキシレンを加えて冷却し、析出した結晶をろ取、減圧乾燥して淡黄色結晶65g(収率68%)を得た。該淡黄色結晶の融点は184℃であり、該淡黄色結晶は目的物であることを確認した。

[0070] <ステップ2> 1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタンの合成

ステップ1で得られた1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタン37g及びエピクロルヒドリン149. 5gを仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0. 45gを加えて64℃で18時間攪拌した。続いて54℃まで降温し、24重量%水酸化ナトリウム水溶液32. 6gを滴下し、30分攪拌した。エピクロルヒドリン及び水を留去し、メチルイソブチルケトン140gを加えて水洗後、24重量%水酸化ナトリウム1. 7gを滴下した。80℃で2時間攪拌後、室温まで冷却し、3重量%モノリン酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗を行った。溶媒を留去して、黄色粘性液体38. 7g(収率80%)を得た(エポキシ当量248、 $n=0.04$)。該黄色粘性液体は目的物であることを確認した。

[0071] <ステップ3> アルカリ現像性樹脂組成物No. 6の調整

1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタン49. 6g、アクリル酸14. 4g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 05g、テトラブチルアンモニウムアセテート0. 14g及びプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート27. 4gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート41. 5g及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物12. 4gを加えて120℃で8時間攪拌した。更にテトラヒドロ無水フタル酸7. 9gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート34gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物のアルカリ現像性樹脂組成物No. 6を得た(Mw

= 3700、Mn=1900、酸価(固形分)93mgKOH/g)。

[0072] [実施例1] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1の調製

製造例1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート8g、ベンゾフェノン1.8g、カーボンブラック(三菱化学社製「MA100」)3.2g及びエチルセロソルブ75gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1を得た。

[0073] [実施例2] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 2の調製

製造例2で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 2の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート8g、ベンゾフェノン1.8g、カーボンブラック(三菱化学社製「MA100」)3.2g及びエチルセロソルブ75gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 2を得た。

[0074] [実施例3] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 3の調製

製造例1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.6g、ハロゲン化銅フタロシアニン系顔料(東洋インキ社製「6YK」)0.6g、ベンゾフェノン1.8g及びエチルセロソルブ80gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 3を得た。

[0075] [実施例4] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 4の調製

製造例2で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 2の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.6g、ハロゲン化銅フタロシアニン系顔料(東洋インキ社製「6YK」)0.6g、ベンゾフェノン1.8g及びエチルセロソルブ80gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 4を得た。

[0076] [比較例1] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 5の調整

比較製造例1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 4の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート8g、ベンゾフェノン1.8g、カーボンブラック(三菱化学社製「MA100」)3.2g及びエチルセロソルブ75gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 5を得た。

[0077] [比較例2] 着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 6の調整

比較製造例2で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 5の12gに対し、トリメチロ

ールプロパントリアクリレート8g、ベンゾフェノン1.8g、カーボンブラック(三菱化学社製「MA100」)3.2g及びエチルセロソルブ75gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 6を得た。

[0078] [比較例3]着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 7の調整

比較製造例3で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 6の12gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート8g、ベンゾフェノン1.8g、カーボンブラック3.2g及びエチルセロソルブ75gを加えてよく攪拌し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 7を得た。

[0079] <試験>

基板上にr-グリンドキシプロピルメチルエトキシシランをスピコートして良くスピン乾燥させた後、上記実施例1～4及び比較例1～3により調製された着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1～7をスピコート(1000rpm、40秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、画素サイズ30 μm $\times$ 100 μm のマスクを用い、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光した。次に、2.5%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、良く水洗し、さらに水洗乾燥後、230℃で1時間ベークしてパターンを定着させ、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

[0080] (感度)

露光時に、露光量が100mJ/cm²で十分だったものをa、100mJ/cm²では不十分で、200mJ/cm²で露光したものをbとした。

(解像度)

露光現像時に、線幅10 μm 未満でも良好にパターン形成できたものをA、線幅10～30 μm であれば良好にパターン形成できたものをB、線幅30 μm 超でないと良好なパターン形成ができなかったものをCと評価した。

(保存安定性)

作製した着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物を25℃環境下に1ヶ月放置し、着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物の粘度が作製後と放置後とで変化がないものを○、増粘及び減粘の確認したものを×と評価した。

(密着性)

JIS D 0202の試験方法に従い、加熱処理後の塗膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによってピーリングテストを行い、基盤目の剥離の状態を目視により評価した。全く剥離が認められなかったものを○、剥離が認められたものを×とした。

(耐アルカリ性)

加熱処理後の塗膜を

a) 5重量%NaOHaq. 中24時間

b) 4重量%KOHaq. 中50℃で10分間

c) 1重量%NaOHaq. 中80℃で5分間

の条件で浸漬し、浸漬後の外観を目視により評価した。いずれの条件においても外観変化もなくレジストの剥離も全くなかったものを○、いずれかの条件においてレジストの浮きが見られたりレジストの剥離が認められたものを×とした。

[0081] [表1]

	感度	解像度	保存安定性	密着性	耐アルカリ性
実施例 1	a	A	○	○	○
実施例 2	a	A	○	○	○
実施例 3	a	A	○	○	○
実施例 4	a	A	○	○	○
比較例 1	b	C	×	×	×
比較例 2	b	C	×	×	×
比較例 3	b	C	×	×	×

[0082] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、高感度で解像度に優れ、保存安定性が良好なものであった。また、得られた塗膜は、基板との密着性、耐アルカリ性に優れるものであった(実施例1～4)。

それに対して、比較例の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、感度が低いた

め露光量を多くせざるを得ず、解像度が低下し、線幅 $30\mu\text{m}$ 超でないと形成できなかった。また、保存安定性も悪かった。更に、得られた塗膜の基板との密着性、耐アルカリ性も思わしくなかった(比較例1～3)。

産業上の利用可能性

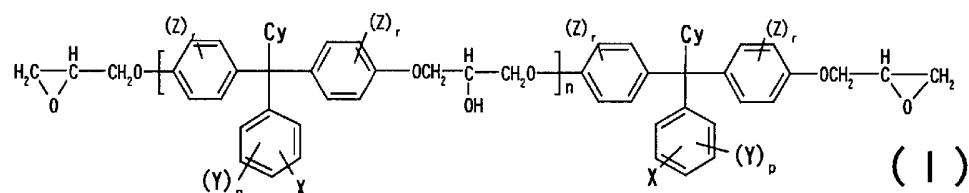
[0083] 本発明の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、感度、解像度、保存安定性に優れており、これを用いて被膜を形成したカラーフィルタは基板と被膜との密着性、耐アルカリ性が良好なカラーフィルタとなる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(I)で表されるエポキシ樹脂(A)に、不飽和一塩基酸(B)並びにフェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物及びカルボン酸より選択される化合物(C)を付加させた構造を有するエポキシ付加物に対し、多塩基酸無水物(D)をエステル化させて得られた反応生成物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物に、さらに色材(E)及び光重合開始剤(F)を含有させてなる着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物で、

上記エポキシ付加物は、上記エポキシ樹脂(A)のエポキシ基1個に対し、上記不飽和一塩基酸(B)のカルボキシル基が0.1～1.0個で、上記化合物(C)のフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基又はカルボキシル基が0～0.9個で、かつ上記不飽和一塩基酸(B)及び上記化合物(C)の和が0.1～1.0個となる比率で付加させた構造を有し、上記エステル化は、上記エポキシ付加物の水酸基1個に対し、上記多塩基酸無水物(D)の酸無水物構造が0.1～1.0個となる比率で行われることを特徴とする着色アルカリ現像性樹脂組成物。

[化1]



(式中、Cyは炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Xは水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数1～10のアルコキシ基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Y及びZはそれぞれ独立して炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、nは0～10の数を示し、pは0～5の数を示し、rは0～4の数を表す。)

- [2] 上記反応生成物に、さらにエポキシ化合物(G)を反応させたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物。

- [3] 上記一般式(I)中、Cyがシクロヘキシル基であり、Xがフェニル基であり、p及びrが0であることを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載の着色アルカリ現像性感光性樹脂組成物。
- [4] 基板上に、パターン化されて配列され、入射光を着色して出射する複数色の透明着色被膜を備えて成り、これら複数の透明着色皮膜のうち少なくとも一つの被膜が、請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の着色アルカリ現像性樹脂組成物より製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。
- [5] 基板上に、パターン化されて配列され、入射光を着色して出射する複数色の透明着色被膜及びブラックマトリックスを備えて成り、該ブラックマトリックスが、請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の着色アルカリ現像性樹脂組成物より製造されたことを特徴とするカラーフィルタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004, C08G59/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-281734 A (Toray Industries, Inc.), 29 October, 1993 (29.10.93), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2004-138950 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-107702 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03) Full text (Family: none)	1-5
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 November, 2005 (02.11.05)		Date of mailing of the international search report 15 November, 2005 (15.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-339356 A (Nippon Steel Corp.), 21 December, 1993 (21.12.93), Full text & WO 94/000801 A1 & EP 646845 A1 & US 5721076 A	1-5
A	JP 2003-107702 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text (Family: none)	1-5
E, Y	WO 2005/092826 A1 (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/027, G02B5/20, G03F7/004, C08G59/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-281734 A (東レ株式会社) 1993.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-138950 A (住友化学工業株式会社) 2004.05.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-107702 A (住友化学工業株式会社) 2003.04.09, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.11.2005

国際調査報告の発送日

15.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-339356 A (新日本製鐵株式会社) 1993. 12. 21, 全文 & WO 94/000801 A1 & EP 646845 A1 & US 5721076 A	1-5
A	JP 2003-107702 A (住友化学工業株式会社) 2003. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
EY	WO 2005/092826 A1 (旭電化工業株式会社) 2005. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5