



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201001069 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098110044

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/028 (2006.01)** **G02B5/20 (2006.01)**

(30)優先權：2008/03/28 日本 2008-088054

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：牧野雅臣 MAKINO, MASAOMI (JP)；土村智孝 TSUCHIMURA, TOMOTAKA (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 91 頁

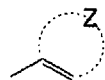
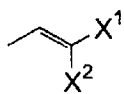
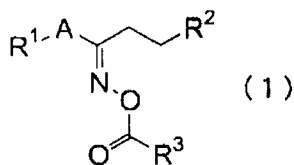
(54)名稱

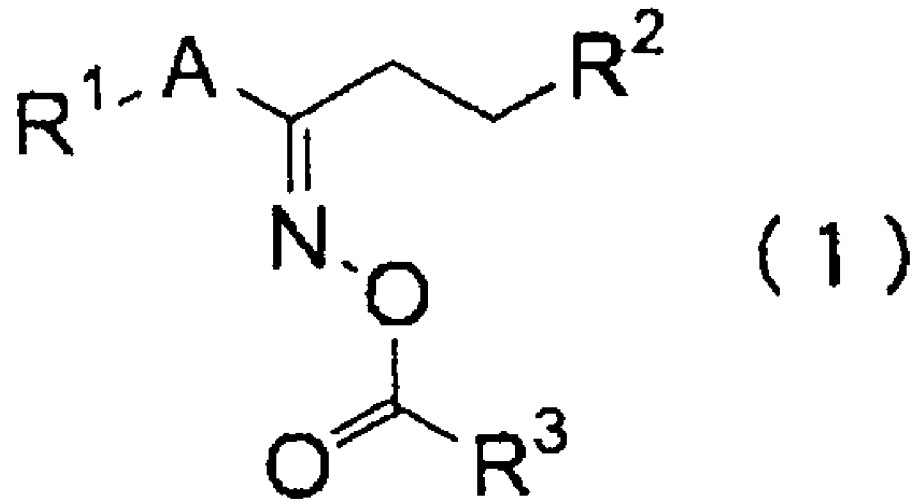
聚合性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、及固態攝影元件

POLYMERIZABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, METHOD OF PRODUCING COLOR FILTER AND SOLID STATE IMAGE SENSOR

(57)摘要

一種聚合性組成物，其特徵係至少含有(A)下述通式(1)所示之光聚合引發劑、(B)著色劑、(C)聚合性單體，(D)黏合劑聚合物及(E)溶劑，(通式(1)中， $R^1$  係表示芳香族基， $R^2$  係表示通式(2-1)~(2-3)中任一者所示之基， $R^3$  係表示烷基等，A 係表示單鍵或-C(=O)-。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> 及 Y 係表示氫原子、烷基等，Z 係表示能夠形成含有碳-碳雙鍵的任意環結構之原子團)。







(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201001069 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098110044

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. :

**G03F7/028 (2006.01)**

**G02B5/20 (2006.01)**

(30)優先權：2008/03/28

日本

2008-088054

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：牧野雅臣 MAKINO, MASAOMI (JP)；土村智孝 TSUCHIMURA, TOMOTAKA (JP)

(74)代理人：何金塗；何秋遠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 91 頁

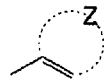
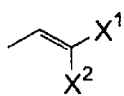
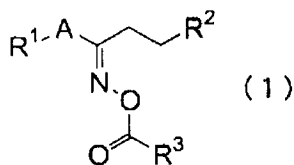
(54)名稱

聚合性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、及固態攝影元件

POLYMERIZABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, METHOD OF PRODUCING COLOR FILTER AND SOLID STATE IMAGE SENSOR

(57)摘要

一種聚合性組成物，其特徵係至少含有(A)下述通式(1)所示之光聚合引發劑、(B)著色劑、(C)聚合性單體，(D)黏合劑聚合物及(E)溶劑，(通式(1)中， $R^1$ 係表示芳香族基， $R^2$ 係表示通式(2-1)~(2-3)中任一者所示之基， $R^3$ 係表示烷基等，A係表示單鍵或-C(=O)-。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及Y係表示氫原子、烷基等，Z係表示能夠形成含有碳-碳雙鍵的任意環結構之原子團)。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種聚合性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、及固態攝影元件。

### 【先前技術】

聚合性組成物係例如有在具有乙烯性不飽和雙鍵的聚合性化合物添加光聚合引發劑而成者。因為此種聚合性組成物係藉由照射光線而產生聚合硬化，被使用在光硬化性印墨、感光性印刷版、彩色濾光片及各種光阻等。

又，聚合性組成物係亦有例如藉由照射光線而產生酸，並將所產生的酸作為觸媒之其他態樣。具體上，係利用以所產生的酸作為觸媒之色料先質的發色反應，而使用於用以形成畫像、防止偽造、檢測能量線量的材料，或是使用於利用所產生的酸作為觸媒的分解反應而成之半導體製造用、TFT 製造用、彩色濾光片製造用、微型機器組件製造用等的正型光阻等。

近年來，特別是對短波長(365 奈米或 405 奈米)的光源具有感受性之聚合性組成物被期待使用於各種用途，且對於對此種短波長的光線顯示優良的敏感度之化合物、例如光聚合引發劑之要求越來越高。但是，因為通常敏感度優良的光聚合引發劑係缺乏安定性，所以期待一種能夠同時滿足提升敏感度及經時安定性之聚合性組成物。

因此，美國專利第 4255513 號說明書、美國專利第 4590145 號說明書、特開 2000-80068 號公報及特開

2001-233842 號公報提案揭示一種肟酯衍生物，作為聚合性組成物所使用的光聚合引發劑。但是，因為該等眾所周知的肟酯化合物對波長 365 奈米、波長 405 奈米等的吸光度低，從敏感度的觀點係尚未滿足者。

又，現狀亦期待一種經時安定性優良的同時，對 365 奈米、405 奈米等短波長的光線具有優良的敏感度之物作為聚合性組成物。

而且，例如特開 2000-314956 號公報揭示一種含有肟化合物之彩色濾光片用的著色感放射性組成物，但是關於經時安定性及對短波長的光線之敏感度仍然不充分。又，在彩色濾光片用的著色感放射性組成物，圖案形成後的色相再現性成為新的課題，強烈地期待改善因經時而引起的著色性變化之問題。

另一方面，因為圖像用傳感器彩色濾光片係藉由 CCD 等的固態攝影元件之高聚光性及高色分離性來提升畫質，對彩色濾光片的高著色濃度、薄膜化有強烈的要求。為了得到高著色濃度而大量地添加著色劑時，忠實地再現 2.5 微米微細像素的圖案之形狀會有敏感度不足，致使整體產生許多圖案缺損之傾向。而且，為了消除缺損，必須照射更高能量的光線，會有曝光時間變長，致使製造上的產率顯著地降低。從上述而言，關於彩色濾光片用的著色感放射性組成物，就高濃度含有著色劑之同時亦必須得到良好的圖案成形性而言，現狀係期待提高敏感度。

## 【發明內容】

## [發明所欲解決之課題]

本發明的第 1 目的係提供一種聚合性組成物，其能夠形成對波長 365 奈米或 405 奈米的光線之敏感度高且經時安定性優良，而且能夠抑制因加熱經時引起的變色之硬化膜。

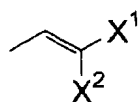
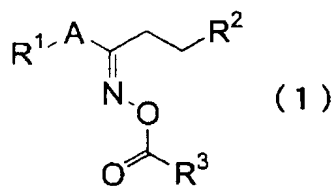
本發明的第 2 目的係提供一種彩色濾光片、能夠以高生產性製造該彩色濾光片之製造方法、及具備該彩色濾光片之固態攝影元件，該彩色濾光片係具備有圖案形狀良好且與支撐體的黏附性優良而且能夠抑制因加熱經時引起的變色之著色圖案。

## [解決課題之手段]

本發明者等專心研討的結果，得到以下知識，亦即藉由使用在特定位置具有雙鍵或參鍵之肟化合物，具有對波長 365 奈米至 405 奈米的光線良好的吸光度且經時安定性亦優良，而且亦能夠抑制加熱經時所引起的著色。

爲了達成前述課題之具體手段如下。

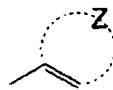
<1>一種聚合性組成物，其特徵係至少含有(A)下述通式(1)所示之光聚合引發劑、(B)著色劑、(C)聚合性單體、(D)黏合劑聚合物及(E)溶劑。



(2-1)



(2-2)



(2-3)

上述通式(1)中， $R^1$  係表示芳香族基， $R^2$  係表示通式(2-1)~(2-3)中任一者所示之基， $R^3$  係表示碳數 1~5 的烷基或芳香族基，A 係表示單鍵或  $-C(=O)-$ 。又，上述通式(2-1)~(2-3)中， $X^1$ 、 $X^2$  及 Y 係各自獨立地表示氫原子、烷基或芳香族基，Z 係表示能夠形成含有碳-碳雙鍵的任意環結構之原子團。

#### [發明之效果]

依照本發明，能夠提供一種聚合性組成物，其能夠形成對 365 奈米、405 奈米的光線之敏感度高且經時安定性優良，而且亦能夠抑制加熱經時所引起的著色之硬化膜。

而且，依照本發明，提供一種彩色濾光片、能夠以高生產性製造該彩色濾光片之製造方法、及具備該彩色濾光片之固態攝影元件，該彩色濾光片係具備有圖案形狀良好且與支撐體的黏附性優良，而且能夠抑制因加熱經時引起的變色之著色圖案。

#### 【實施方式】

詳細地說明本發明的聚合性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片的製造方法及固態攝影元件。

##### <聚合性組成物>

本發明的聚合性組成物之特徵係至少含有(A)下述通式(1)所示之光聚合引發劑、(B)著色劑、(C)聚合性單體、(D)黏合劑聚合物及(E)溶劑。

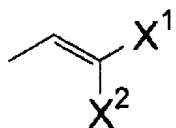
以下依照順序說明構成本發明的聚合性組成物之各成分(A)~(E)。

##### <(A)通式(1)所示之光聚合引發劑>



之吸光係數而言，以甲基、4-溴苯基為佳。

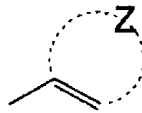
在通式(1)， $R^2$  係表示下述通式(2-1)~(2-3)中任一者所示之基。



(2-1)



(2-2)



(2-3)

上述通式(2-1)~(2-3)中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $Y$  係各自獨立地表示氫原子、烷基或芳香族基， $Z$  係表示能夠形成含有碳-碳雙鍵的任意環結構之原子團。

上述  $X^1$ 、 $X^2$  及  $Y$  所示之烷基係以碳數 1~10 的烷基為佳，以碳數 1~5 的烷基為更佳。具體上，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基等，其中，就提升特定脲化合物本身的儲存安定性而言，以甲基為佳。

上述  $X^1$ 、 $X^2$  及  $Y$  所示之芳香族基可舉出苯基、萘基、蔥基、吡啶基、苯硫基、甲苯基，其中，就提升特定脲化合物本身的儲存安定性而言，以苯基為佳。

又， $X^1$ 、 $X^2$  及  $Y$  所示之烷基或芳香族基亦可更具有取代基。能夠導入的取代基可舉出甲氧基、乙氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、二乙胺基、咪啉基、甲硫基、乙硫基、苯硫基、甲基碳醯氧基、磺醯基等。

而且，使用上述  $Z$  所示的原子團所形成之含有碳-碳雙鍵的任意環結構，可舉出苯環、環己烯環、萘環、蔥環、茚環、茚滿酮環等，其中就提升特定脲化合物本身的敏感

度而言，以苯環、環己烯環為佳。

在通式(1)， $R^3$ 所示之碳數1~5的烷基可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基等。該等烷基亦可更具有取代基，能夠導入的取代基可舉出甲氧基、乙氧基、縮醛基、矽烷基、氰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、苯基等。

在通式(1)， $R^3$ 所示之芳香族基可舉出苯基、萘基等。該等苯基亦可更具有取代基，能夠導入的取代基可舉出甲氧基、乙氧基、縮醛基、矽烷基、氰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基等。

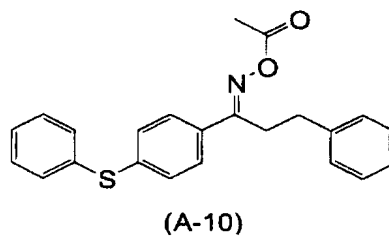
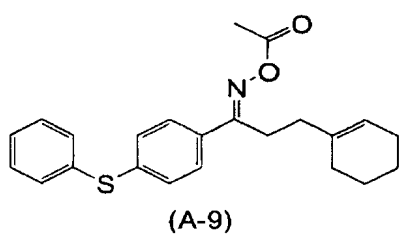
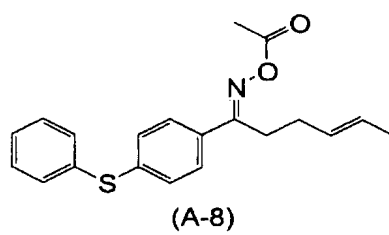
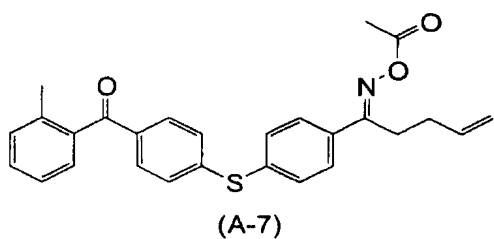
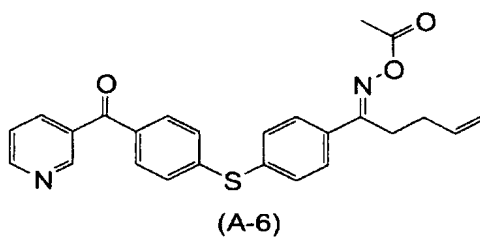
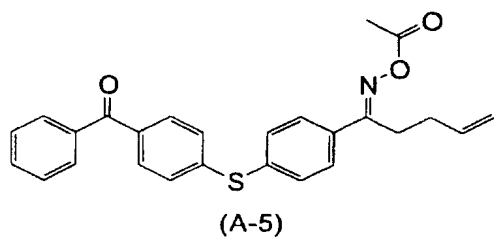
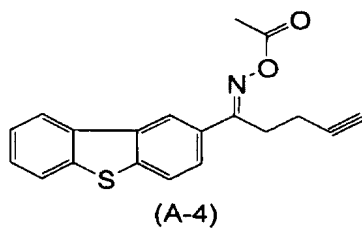
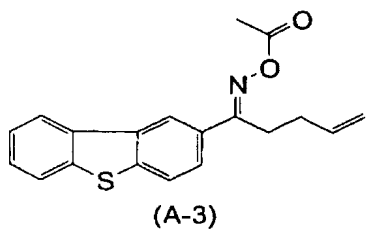
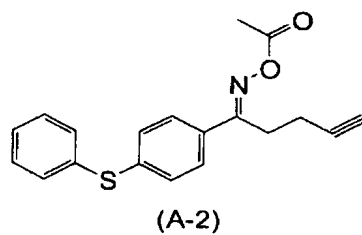
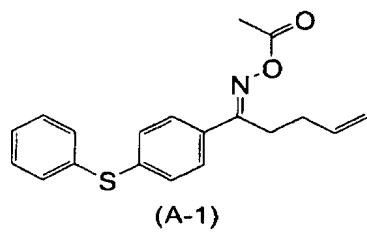
其中，就高敏感度而言， $R^3$ 以烷基為更佳，具體上，以甲基、乙基、丙基、異丙基為佳。

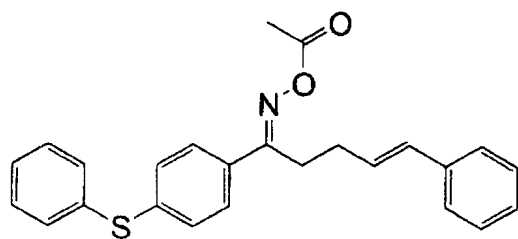
在前述通式(1)，A係表示單鍵或 $-C(=O)-$ 。就更提升敏感度而言，A以 $-C(=O)-$ 為佳。

此種通式(1)所示之聚合引發劑能夠如以下進行來合成。

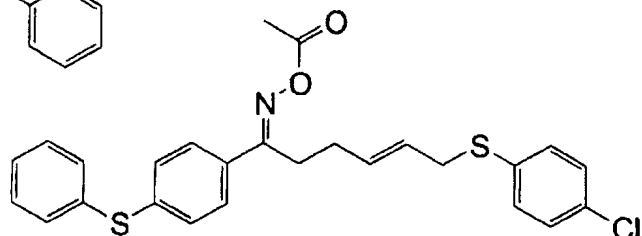
例如能夠使用對 $R^1$ 所示之芳香族基，藉由弗里德爾-克拉夫茨反應(Friedel-Crafts reaction)使乙醯基鍵結，並使用鹼使其與對應之具有雙鍵或參鍵之鹵化物化合物烷基化之方法。在此，A係單鍵時，能夠藉由使羥基胺作用而得到脞化合物。又，A為 $-C(=O)-$ 時，能夠使用甲醇鈉與亞硝酸異戊酯來得到脞化合物。

在本發明之特定脞化合物的具體例[例示化合物(A-1)~(A-36)]係如以下所示，但是本發明未限定於該等化合物。

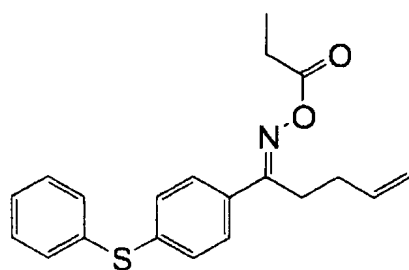




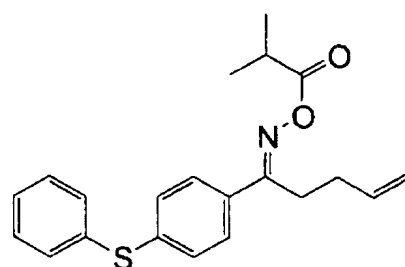
(A-11)



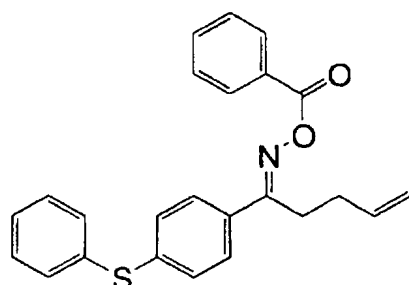
(A-12)



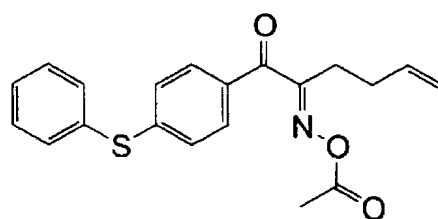
(A-13)



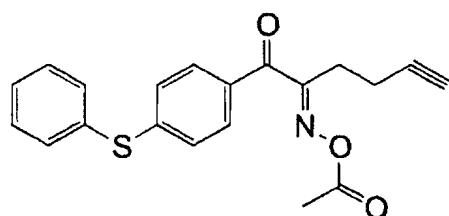
(A-14)



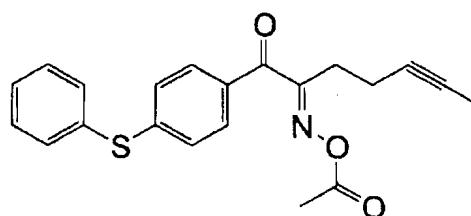
(A-15)



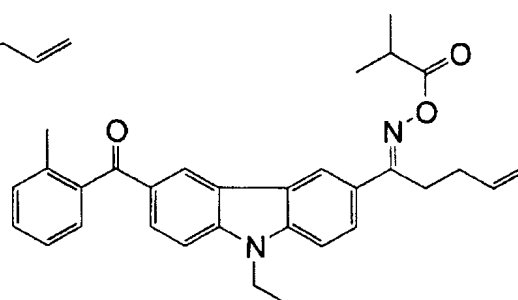
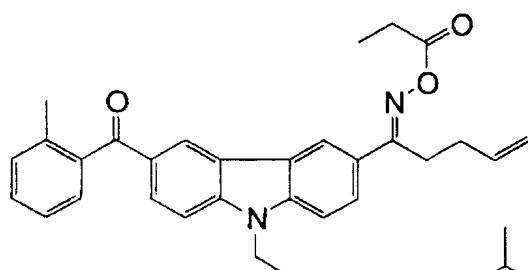
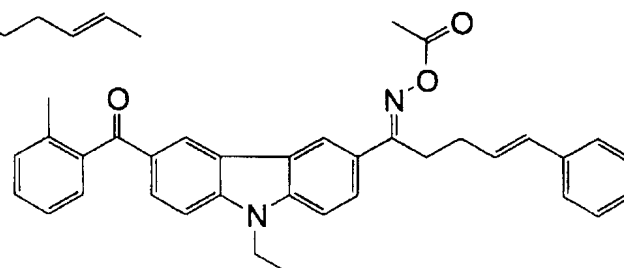
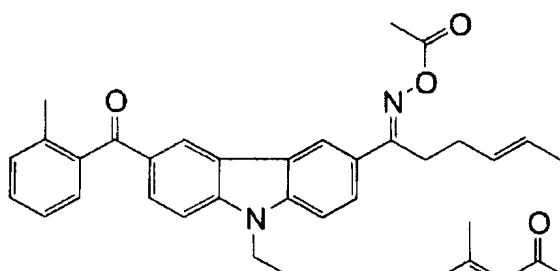
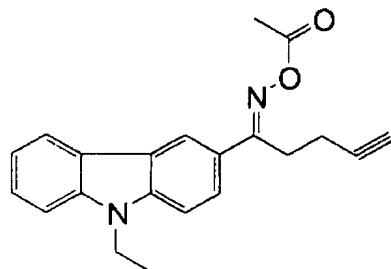
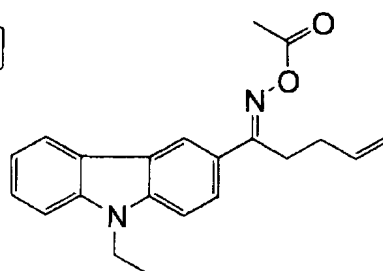
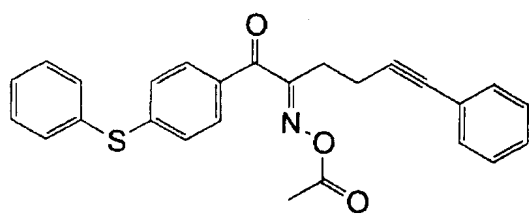
(A-16)

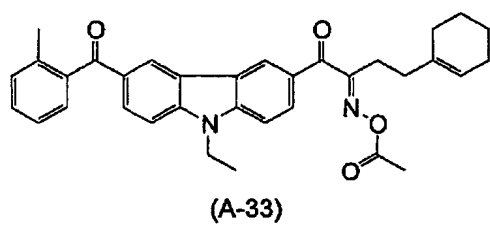
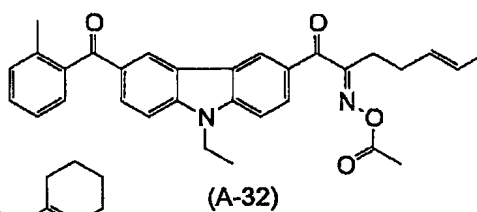
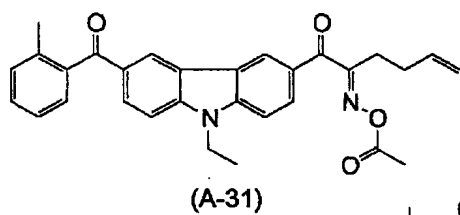
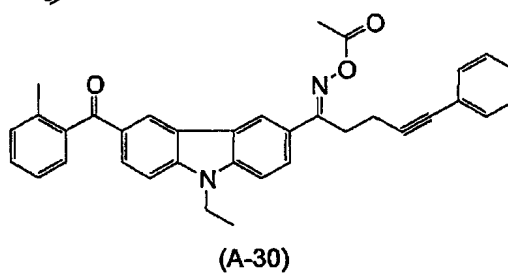
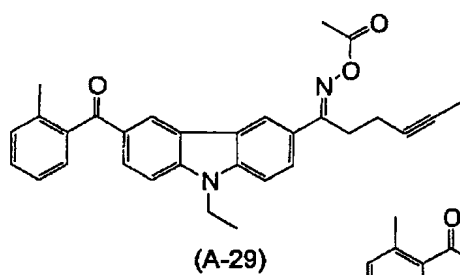
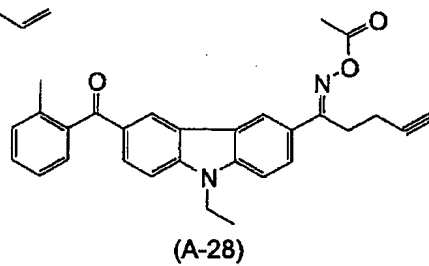
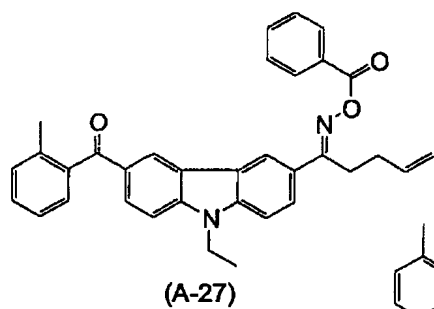


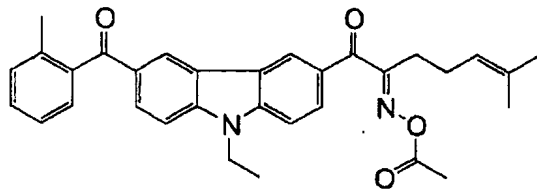
(A-17)



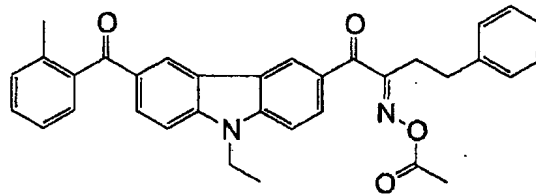
(A-18)



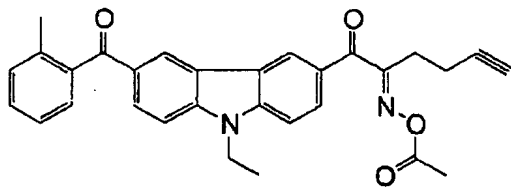




(A-34)



(A-35)



(A-36)

該等特定脲化合物係相對於本發明的聚合性組成物之總固體成分為 0.1 質量%~50 質量%，以 0.5 質量%~30 質量%為佳，以 1 質量%~20 質量%為特佳的比率為佳。

藉由在該範圍，能夠得到良好的敏感度及經時安定性，又，使用該聚合性組成物來形成著色圖案時，能夠得到良好的圖案形狀。

在本發明，除了前述的(A)特定脲化合物以外，亦可並用先前眾所周知的光聚合引發劑。

並用(A)特定脲化合物及其他的光聚合引發劑時，相對於光聚合引發劑的總量，以使用 50 質量%以上的特定脲化合物為佳，以使用 80 質量%以上為更佳。

#### [(B)著色劑]

本發明的聚合性組成物係含有(B)著色劑。藉由含有該

著色劑，能夠成爲具有需要色彩的聚合性組成物。

因爲本發明的聚合性組成物含有對短波長的光源亦即 365 奈米或 406 奈米的光源具有優良的敏感度之(A)特定脞化合物，所以即便高濃度含有著色劑時亦能夠高敏度地硬化。

在本發明的聚合性組成物所使用的著色劑沒有特別限定，能夠將先前眾所周知的各種染料或顏料以 1 種或混合 2 種以上而使用，該等能夠按照聚合性組成物的用途而適當地選擇。

將本發明的聚合性組成物使用於製造彩色濾光片時，亦能夠使用形成彩色濾光片的色像素之 R、G、B 等的彩色系著色劑、及黑色矩陣形成用之通常使用的黑色系著色劑之任一者。

以下，對在本發明的聚合性組成物能夠應用的著色劑，以在彩色濾光片用途較佳著色劑作爲例子進行詳述。

(顏料)

顏料能夠使用先前眾所周知的各種無機顏料或有機顏料。又，考慮無機顏料或有機顏料以高透射率爲佳時，無機顏料、有機顏料都是以盡可能使用較細者爲佳。又，考慮處理性時，上述顏料的平均粒徑以 0.01 微米~0.1 微米爲佳，以 0.01 微米~0.05 微米爲更佳。

又，上述無機顏料可舉出金屬氧化物、金屬錯鹽等所示之金屬化合物。具體上可舉出鐵、鈷、鋁、鎳、鉛、銅、鈦、鎂、鉻、鋅、銻等金屬氧化物及前述金屬的複合氧化物。

上述有機顏料可舉出例如

C.I.顏料黃 11、24、31、53、83、93、99、108、109、  
110、138、139、147、150、151、154、155、167、180、  
185、199；

C.I.顏料橙 36、38、43、71；

C.I.顏料紅 81、105、122、149、150、155、171、175、  
176、177、209、220、224、242、254、255、264、270；

C.I.顏料紫 19、23、32、39；

C.I.顏料藍 1、2、15、15：1、15：3、15：6、16、22、  
60、66；

C.I.顏料綠 7、36、37；

C.I.顏料棕 25、28；

C.I.顏料黑 1、7；

碳黑等。

其中，在本發明中能夠使用的較佳顏料，能夠舉出以下者。但是本發明未限定此等。

亦即 C.I.顏料黃 11、24、108、109、110、138、139、  
150、151、154、167、180、185；

C.I.顏料橙 36、71；

C.I.顏料紅 122、150、171、175、177、209、224、242、  
254、255、264；

C.I.顏料紫 19、23、32；

C.I.顏料藍 15：1、15：3、15：6、16、22、60、66；

C.I.顏料黑 1；等。

在本發明，特別是使用在顏料本身的結構中具有鹼性

的氮原子者為佳。該等具有鹼性的氮原子之顏料在本發明的聚合性組成物中係顯示良好的分散性。其原因尙未能充分解釋清楚，推測是聚合性組成物的構成成分與顏料的親和性良好之影響。

此等有機顏料可單獨或是組合各種使用來提高色純度。

此種組合的具體例如以下所示。

例如紅顏料可舉出蔥醌系顏料、茈系顏料、二酮吡咯并吡咯系顏料單獨使用，或是其等之中至少一種與二重氮系黃色顏料、異吡啶滿系黃色顏料、喹啉黃系黃色顏料或茈系紅色顏料、蔥醌系紅色顏料、二酮吡咯并吡咯系紅色顏料的混合等。例如蔥醌系顏料可舉出 C.I.顏料紅 177，茈系顏料可舉出 C.I.顏料紅 155、C.I.顏料紅 224，二酮吡咯并吡咯系顏料可舉出 C.I.顏料紅 254，從色再現性而言，以與 C.I.顏料黃 83、C.I.顏料黃 139 或 C.I.顏料紅 177 混合為佳。

又，紅色顏料與其他顏料的質量比以 100：5~100：80 為佳。100：5 以下時會有因抑制從 400 奈米至 500 奈米的光透射率困難，而難以提高色純度的情形。又，其他顏料大於 80 質量%時，會有發色力下降之情形。特別是上述質量比以 100：10~100：65 的範圍為最佳。又，組合紅色顏料之間時，能夠配向色度來調整。

又，綠色顏料能夠單獨使用鹵化酞菁系顏料，或是進行其與二重氮系黃色顏料、喹啉黃系黃色系顏料、甲亞胺系黃色系顏料、或異吡啶滿系黃色顏料之混合。例如，此

種例子以混合 C.I.顏料綠 7、36、37 與 C.I.顏料黃 83、C.I.顏料黃 138、C.I.顏料黃 139、C.I.顏料黃 150、C.I.顏料黃 180、或 C.I.顏料黃 185 為佳。

綠顏料與黃色顏料的質量比以 100:5~100:200 為佳。上述質量比小於 100:5 時，會有因抑制從 400 奈米至 450 奈米的光透射率困難，而難以提高色純度的情形。又，大於 100:200 以上時，因主波長變為長波長，會有從 NTSC 目標色相偏移大的情形。特別是上述質量比以 100:20~100:150 的範圍為特佳。

藍色顏料能夠單獨使用酞菁系顏料、或是混合使用其與二噁吡系紫色顏料。例如混合 C.I.顏料藍 15:6 與 C.I.顏料紫 23 為佳。藍色顏料與紫色顏料的質量比以 100:0~100:100 為佳，以 100:70 以下為更佳。

又，黑色矩陣用途之較佳顏料能夠單獨或混合使用碳黑、石墨、鈦黑、氧化鐵、氧化鈦，以碳黑與鈦黑之組合為佳。

又，碳黑與鈦黑的質量比以 100:0~100:60 的範圍為佳。100:61 以上時，會有分散安定性低落之情形。

將本發明的聚合性組成物使用於製造彩色濾光片時，就顏色不均或對比的觀點，顏料的一次粒徑以 10~100 奈米為佳，以 10~70 奈米為較佳。以 10~50 奈米為更佳，以 10~40 奈米為最佳。

(染料)

染料能夠從先前眾所周知的染料按照必要適當地選擇，不僅含有一種而且亦可組合而含有二種以上。

其中，以有機溶劑可溶性的染料為佳，在本發明，能夠使用之有機溶劑可溶性染料沒有特別限制，能夠使用先前作為彩色濾光片用之眾所周知的染料。

在此，有機溶劑可溶性係指將染料在有機溶劑(25℃)能夠成為20%溶液稱為完溶性質。

有機溶劑可溶性染料可舉出例如在特開昭64-90403號公報、特開昭64-91102號公報、特開平1-94301號公報、特開平6-11614號公報、特登2592207號公報、美國專利第4,808,501明書、美國專利第5,667,920號說明書、美國專利第5,059,500號說明書、特開平6-35183號所記載之色料。

又，化學結構能夠使用吡啶偶氮系、苯胺基偶氮系、吡啶三唑偶氮系及吡啶酮偶氮系等的偶氮系，及三苯基甲烷系、蔥醌系、亞苄基系、氧雜菁(oxonol)系、花青苷系、啡噻吡系、吡咯并吡啶偶氮甲川系、咕嚕系、酞菁系、苯并吡喃系及靛藍系等的染料。

以吡啶偶氮系、苯胺基偶氮系、吡啶三唑偶氮系及吡啶酮偶氮系、蔥吡啶酮系的染料為特佳。

此外，直接染料、鹼性染料、媒染染料、酸性媒染染料、偶氮染料、分散染料、油溶染料、食品染料及/或此等的衍生物等亦是有用的。

以下，說明酸性染料及其衍生物。

酸性染料若有磺酸或羧酸等酸性基之色料時，未特別限制，可考慮對調製組成物或顯像處理所使用的有機溶劑或顯像液之溶解性、與鹼性化合物之鹽形成性、吸光度、

與組成物中之其他成分的互相作用、耐光性及耐熱性等全部必要的性能來選擇。

以下舉出酸性染料的具體例，但是未限定於此等。例如可舉出

酸性茜素紫 N(acid alizarin violet N)；

酸性黑 (acid black) 1、2、24、48；

酸性藍 1、7、9、15、18、23、25、27、29、40、42、45、51、62、70、74、80、83、86、87、90、92、96、103、112、113、120、129、138、147、150、158、171、182、192、210、242、243、256、259、267、278、280、285、290、296、315、324：1、335、340；

酸性鉻紫 K；

酸性品紅；

酸性綠 1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106、109；

酸性橙 6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、62、63、64、74、75、94、95、107、108、169、173；

酸性紅 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；

酸性紫 6B、7、9、17、19；

酸性黃 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；

直接黃 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；

直接橙 34、39、41、46、50、52、56、57、61、64、  
65、68、70、96、97、106、107；

直接紅 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；

直接紫 47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、  
82、84、89、90、93、95、96、103、104；

直接藍 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、  
157、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；

直接綠 25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、  
68、69、72、77、79、82；

媒染黃 5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、  
45、56、50、61、62、65；

媒染橙 3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、  
28、29、32、34、35、36、37、42、43、47、48；

媒染紅 1、2、3、4、9、11、12、14、17、18、19、  
22、23、24、25、26、30、32、33、36、37、38、39、41、  
43、45、46、48、53、56、63、71、74、85、86、88、90、  
94、95；

媒染紫 2、4、5、7、14、22、24、30、31、32、37、  
40、41、44、45、47、48、53、58；

媒染藍 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；

媒染綠 1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、  
35、41、42、53；

食品黃 3；

及該等染料的衍生物。

上述酸性染料之中，以酸性黑 24；

酸性藍 23、25、29、62、80、86、87、92、138、158、  
182、243、324：1；

酸性橙 8、51、56、74、63；

酸性紅 1、4、8、34、37、42、52、57、80、97、114、143、145、151、183、217、249；

酸性紫 7；

酸性黃 17、25、29、34、42、72、76、99、111、112、114、116、134、155、169、172、184、220、228、230、232、243；

酸性綠 25 等染料及此等染料的衍生物為佳。

酸性染料的衍生物能夠使用具有磺酸或羧酸之酸性染料的無機鹽、與含氮化合物的鹽，若能夠使其溶解作為硬化性組成物溶液時沒有特別限定，可考慮對有機溶劑或顯像液之溶解性、吸光度、與聚合性組成物中之其他成分的互相作用、耐光性及耐熱性等全部必要的性能來選擇。

在本發明之(B)著色劑的含量係相對於聚合性組成物的總固體成分，以 50 質量%~80 質量%為佳，以 60 質量%~80 質量%為更佳。

#### <(C)聚合性單體>

本發明的聚合性組成物係含有(C)聚合性單體。

聚合性單體若是藉由光聚合引發劑的作用而聚合者，沒有特別限制，以具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之加成聚合性化合物為佳，以至少具有 1 個末端乙烯性不飽和鍵為佳，以選擇自具有 2 個以上末端乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。

單體的例子能夠使用不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等)、或其

酯類、醯胺類，較佳是使用不飽和羧酸與脂肪族多元醇化合物之酯、不飽和羧酸與脂肪族多元胺化合物之醯胺類。又，具有羥基或胺基、氫硫基等親核性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類加成反應物，及與單官能或多官能羧酸之脫水縮合反應物等亦適合使用。又，具有異酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類之加成反應物，而且具有鹵素基、或對甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類之取代反應物亦適合。又，其他例子亦能夠使用不飽和磺酸、苯乙烯、乙烯醚等取代上述不飽和羧酸而成的化合物群。

脂肪族多元醇化合物與不飽和羧酸之酯之單體的具體例，作為丙烯酸酯有乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、伸丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羧甲基丙烷三丙烯酸酯、三羧甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羧甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇二丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、參(丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸酯、聚酯型丙烯酸酯低聚物、三聚異氰酸 EO 改性三丙烯酸酯等。

作為甲基丙烯酸酯有四甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇

二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇二甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙[對-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯]甲基甲烷及雙-[對(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。

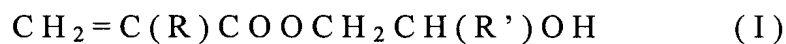
伊康酸酯有乙二醇二伊康酸酯、丙二醇二伊康酸酯、1,3-丁二醇二伊康酸酯、1,4-丁二醇二伊康酸酯、四甘醇二伊康酸酯、新戊四醇二伊康酸酯、山梨糖醇四伊康酸酯等。作為巴豆酸酯有乙二醇二巴豆酸酯、四甘醇二巴豆酸酯、新戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四巴豆酸酯等。作為異巴豆酸酯有乙二醇二異巴豆酸酯、新戊四醇二異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。作為順丁烯二酸酯有乙二醇二順丁烯二酸酯、三甘醇二順丁烯二酸酯、新戊四醇二順丁烯二酸酯及山梨糖醇四順丁烯二酸酯等。

其他的酯之例子，例如有特公昭 51-47334、特開昭 57-196231 所記載之脂肪族醇系酯類、或特開昭 59-5240、特開昭 59-5241、特開平 2-226149 所記載之具有芳香族系骨架者、特開平 1-165613 所記載之含有胺基者等。而且，前述酯單體亦能夠以混合物的形式使用。

又，作為脂肪族多元胺化合物與不飽和羧酸之醯胺的單體之具體例有亞甲基雙丙烯醯胺、亞甲基雙甲基丙烯醯

胺、1,6-六亞甲基雙丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙甲基丙烯醯胺、二伸乙三胺三丙烯醯胺、苯二甲基雙丙烯醯胺、苯二甲基雙甲基丙烯酸酯等。其他的較佳醯胺系單體可舉出例如特公昭 54-21726 號公報所記載之具有環己烯結構者。

又，使用異氰酸酯與羥基的加成反應而製成的胺基甲酸酯系加成聚合性化合物亦佳，此種具體例可舉出例如特公昭 48-41708 號公報中所記載之對在 1 分子具有 2 個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯化合物，加添下述通式 (I) 所示之含有羥基之乙烯單體而成之在 1 分子中具有 2 個以上聚合性乙烯基之乙烯基胺基甲酸酯化合物等。



(其中，R 及 R' 係表示 H 或 CH<sub>3</sub>)

又，特開昭 51-37193 號、特公平 2-32293 號及特公平 2-16765 號所記載之丙烯酸胺基甲酸酯類、特公昭 58-49860 號、特公昭 56-17654 號、特公昭 62-39417 號及特公昭 62-39418 號所記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦佳。而且藉由使用特開昭 63-277653 號、特開昭 63-260909 號及特開平 1-105238 號所記載之在分子內具有胺基結構或硫醚結構之加成聚合性化合物，能夠得到感光速度非常優良之光聚合性組成物。

其他的例子，可舉出例如特開昭 48-64183 號、特公昭 49-43191 號及特公昭 52-30490 號各公報所記載之聚酯型丙烯酸酯類及環氧樹脂與(甲基)丙烯酸而成之環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。又，亦可舉出例如特公昭 46-43946 號、特公平 1-40337 號及特公平 1-40336

號各公報所記載之特定不飽和化合物、或特開平 2-25493 號所記載之乙烯基磺酸系化合物。又，某種情況下，特開昭 61-22048 號所記載之含有全氟烷基的結構係適合使用的。而且，亦可使用日本黏著協會刊物第 20 卷、第 7 期、第 300~308 頁(1984 年)介紹作為光硬化性單體及低聚物者。

以上所示之聚合性單體之中，從將本發明的聚合性組成物應用在彩色濾光片時之提升顯像性及改良殘渣之觀點，以具有酸基(亦稱為「酸性官能基」)者為更佳。

以下，說明具有酸基之聚合性單體。

在聚合性組成物含有具有酸基之聚合性單體時，該單體藉由熱聚合性官能基或光聚合性官能基之交聯密度提高，又，該單體藉由酸性官能基，鹼可溶性變大。因此，在本發明的聚合性組成物，即便著色劑或聚合引發劑等未具有硬化反應性且非鹼可溶性的成分增加，因為藉由添加具有酸基之聚合性單體，能提高交聯密度及鹼可溶性，所以能夠得到優良的聚合性及鹼顯像性。

具有酸性官能基之聚合性單體係以能夠溶解或分散於鹼性顯像液者為佳。

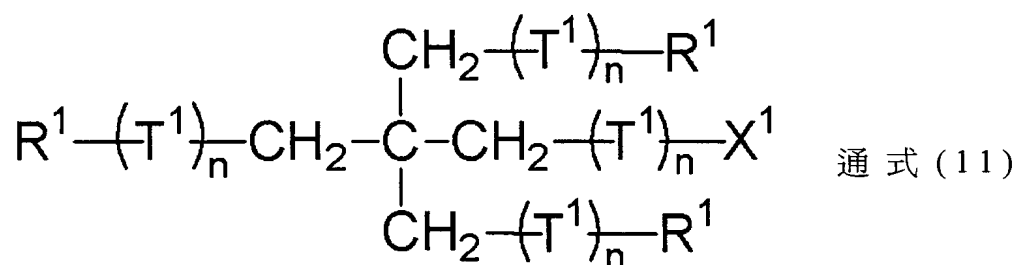
具有酸性官能基之聚合性單體可舉出例如羧基、磺酸基、磷酸基等，就對鹼性顯像液的溶解性及組成物的處理性而言，以羧基為佳。

具有酸性官能基之聚合性單體能夠使用(1)藉由使二元酸酐將具有羥基同時具有 3 個以上的熱聚合性官能基或光聚合性官能基之單體或低聚物改性而導入羧基而成者，或(2)使用濃硫酸或發煙硫酸將具有 3 個以上的熱聚合性官

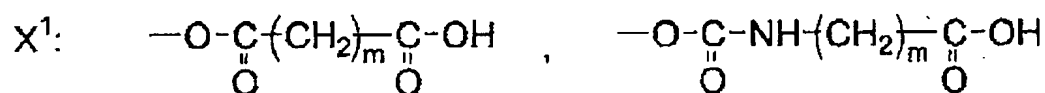
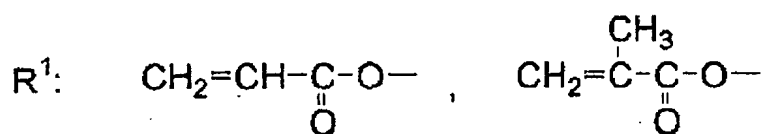
能基或光聚合性官能基之芳香族化合物改性而導入磺酸基而成者。又，亦可將含有以聚合性單體本身的單體作為重複單位而成之低聚物，作為聚合性單體。

在本發明之具有酸基之聚合性單體，以選自由下述通式(11)或(12)所示之化合物所組成群組之至少1種為佳。

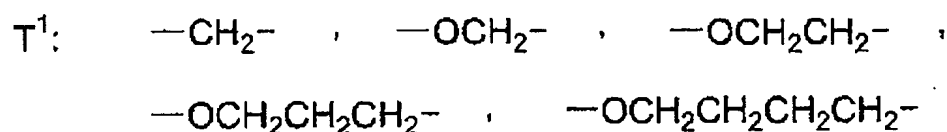
而且，在通式(11)及通式(12)， $T^1$ 或 $G^1$ 係表示伸烷氧基鏈時，碳原子側的末端係鍵結於 $R^1$ 、 $X^1$ 及 $W^1$ 。



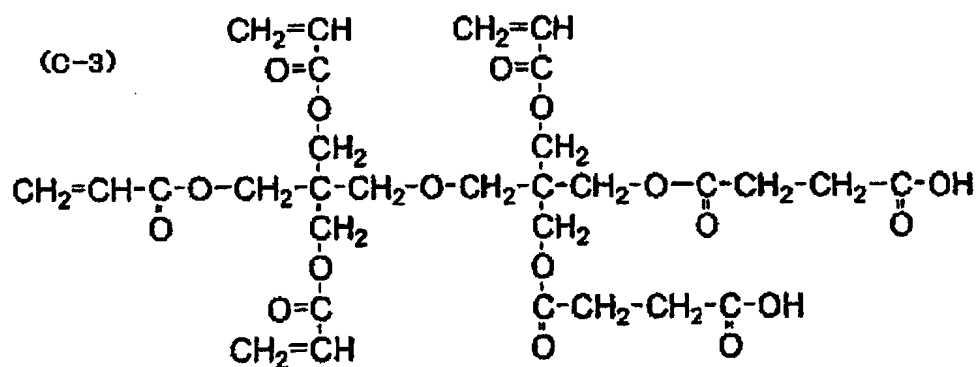
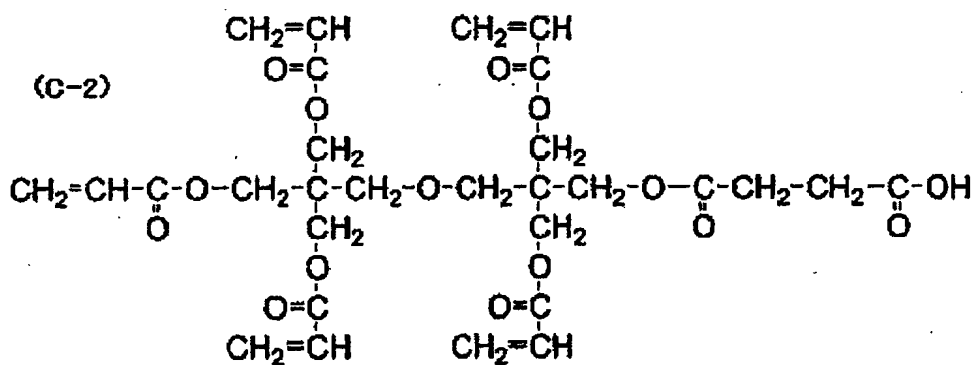
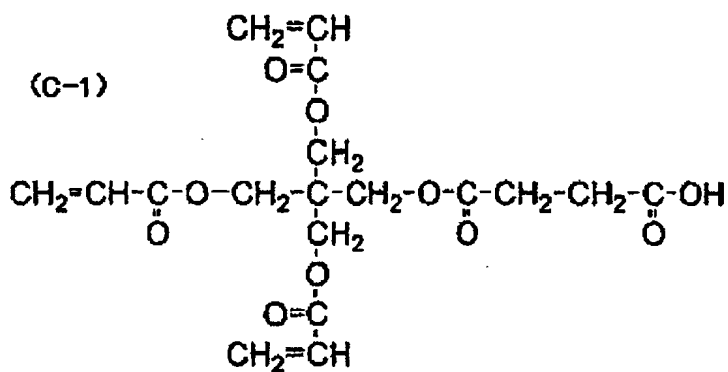
上述通式(11)中， $R^1$ 、 $T^1$ 及 $X^1$ 係表示以下所示的基之任一者。 $n$ 係表示0~14的整數。

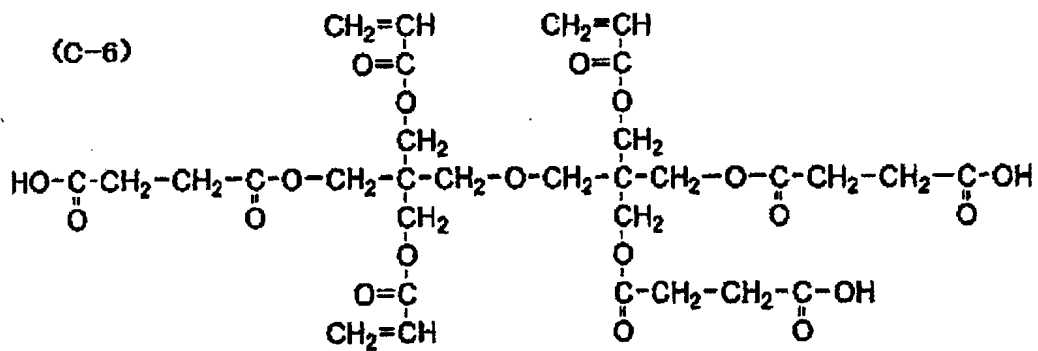
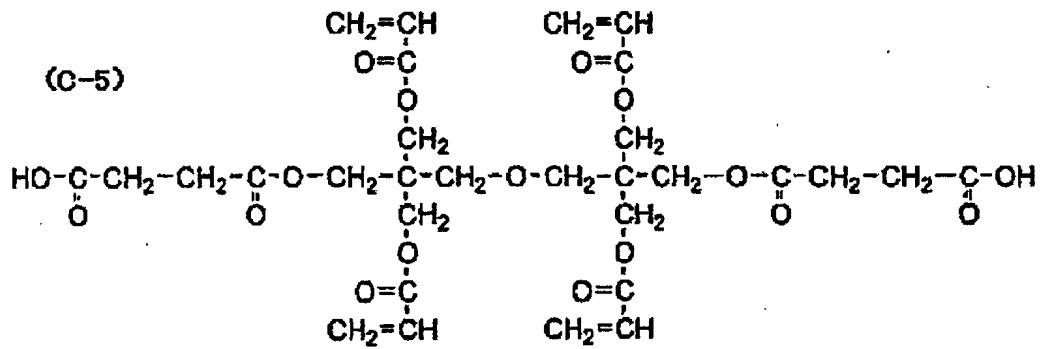
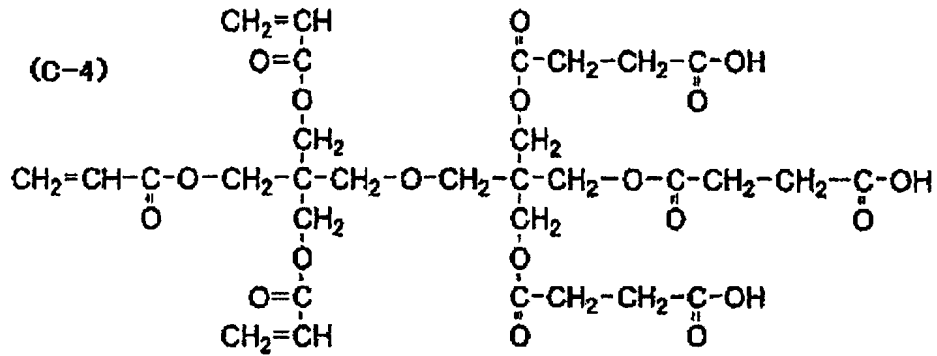


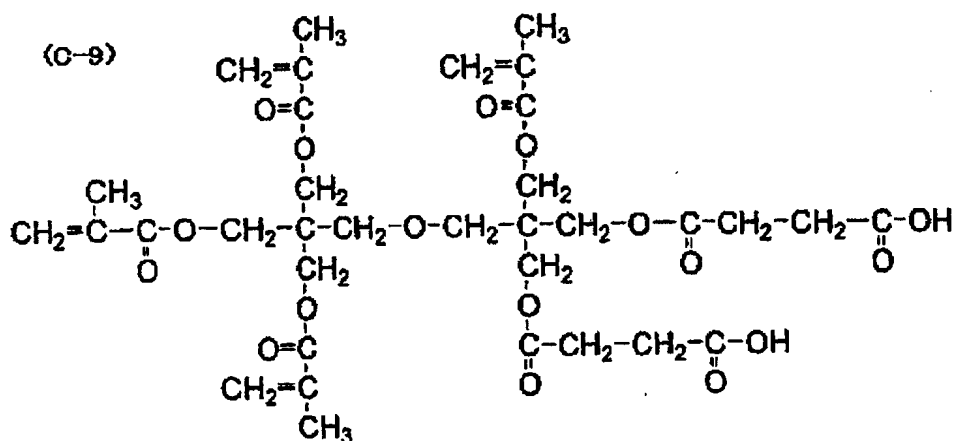
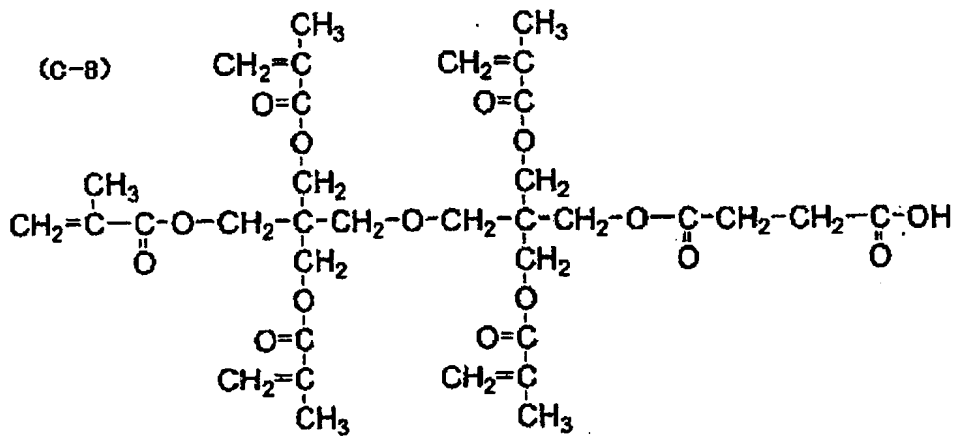
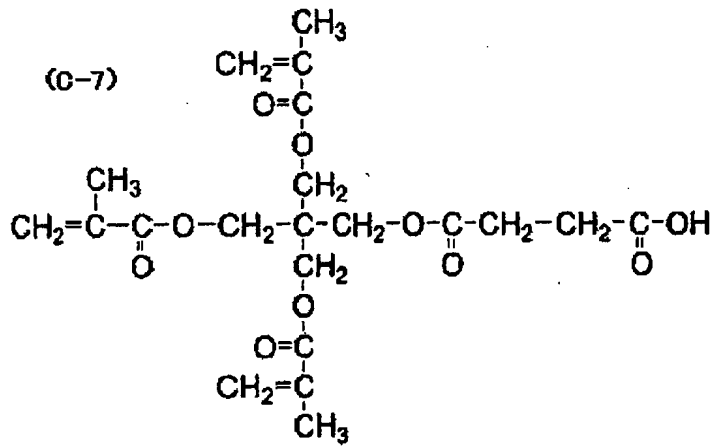
$m$ 係表示1至8的整數

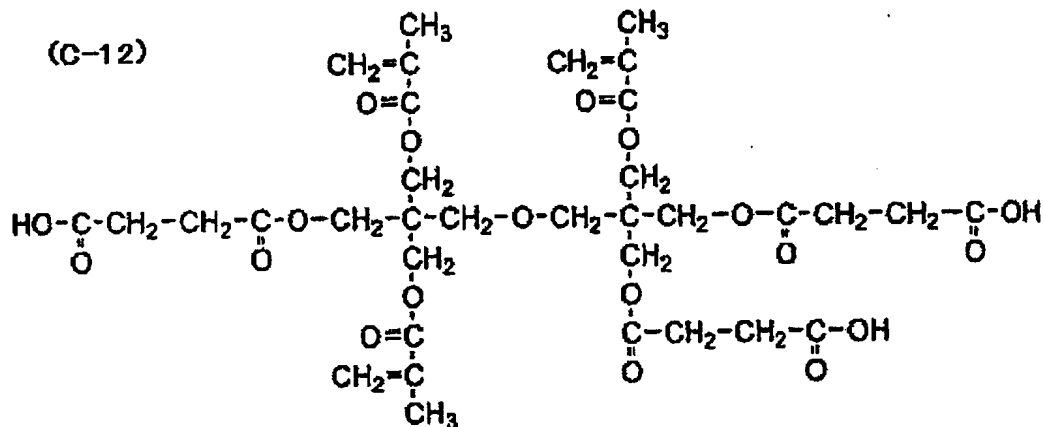
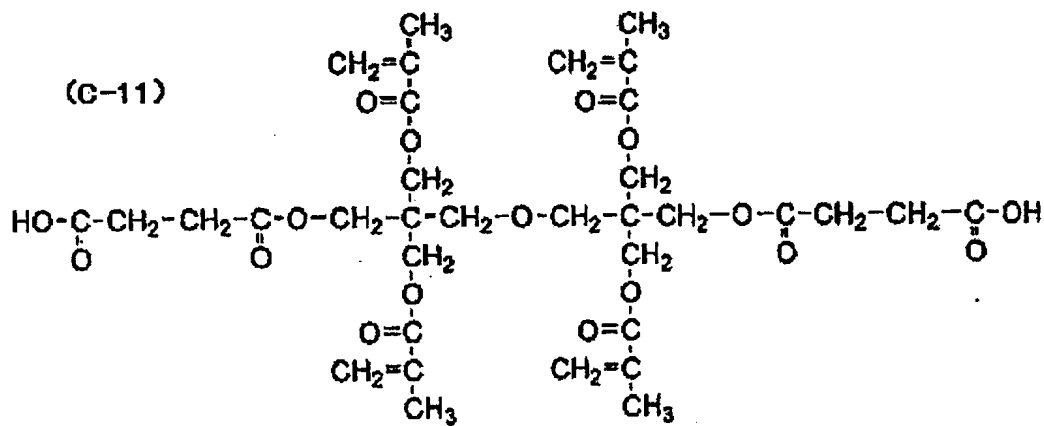
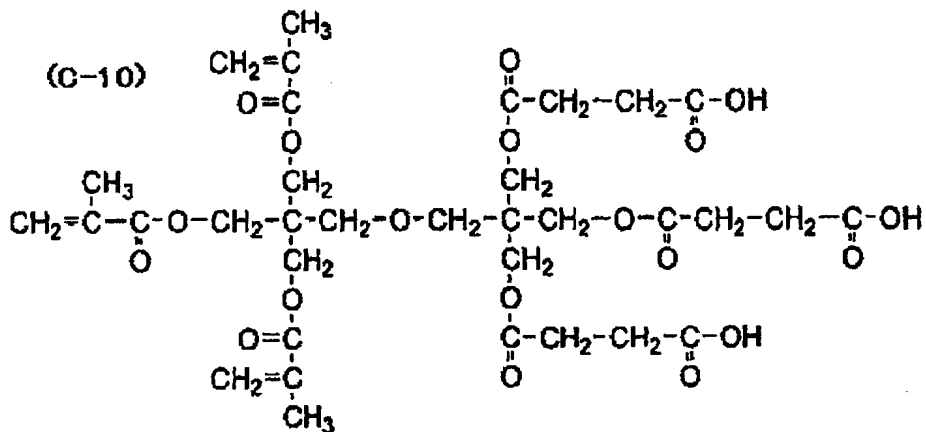












關於上述的聚合性單體，其結構、單獨使用或並用、添加量等的使用方法之詳細，能夠配合最後的聚合性組成物之性能設計而任意地設定。例如，從以下的觀點選擇。

從敏感度的觀點，以每 1 分子的不飽和基含量較多的

結構為佳，多半的情況是 2 官能以上為佳。又，為了是提高硬化膜的強度，以 3 官能以上者為佳，而且，藉由並用不同的官能數、不同的聚合性基(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯醚系化合物)者，來調節敏感度及強度雙方之方法亦有效的。

又，對聚合性組成物中之其他成分(例如黏合劑、聚合引發劑、著色劑(顏料、染料等)的相溶性、分散性亦是聚合性單體的選擇、使用方法之重要因素，例如能夠藉由使用低純度化合物或並用 2 種以上來提升相溶性。

又，將本發明的聚合性組成物應用於製造彩色濾光片時，為了提升與支撐體或其他層等之黏附性之目的，亦能夠選擇特定的結構。

聚合性單體係相對於聚合性組成物的總固體成分，以 5 質量%~70 質量%為佳，以 10 質量%~60 質量%為更佳。

而且，該等可單獨使用亦可並用 2 種以上。

此外，從對氧之聚合阻礙的大小、解像度、泛白性、折射率變化、表面黏著性等之觀點，聚合性單體的使用方法係能夠任意地選擇適當的結構、調配、添加量。

#### [(D)黏合劑聚合物]

就提升皮膜特性等而言，本發明之聚合性組成物亦可添加(D)黏合劑聚合物。

(D)黏合劑聚合物以使用線形有機聚合物為佳。此種「線形有機聚合物」，能夠任意地使用眾所周知者。為了使本發明的聚合性組成物能夠進行水顯像或弱鹼水顯像，可

選擇在水或弱鹼水中具有可溶性或潤脹性之線形有機聚合物。

亦即，在本發明的聚合性組成物，線形有機聚合物不僅是作為提升皮膜形成性者，亦能夠按照提升對水、弱鹼水或有機溶劑等的顯像劑之顯像性等目的而適當地選擇使用。例如使用水可溶性有機聚合物時，能夠進行水顯像。

在水或弱鹼水具有可溶性或潤脹性之線形有機聚合物可舉出在側鏈具有羧酸基之自由基聚合物，例如特開昭 59-44615 號、特公昭 54-34327 號、特公昭 58-12577 號、特公昭 54-25957 號、特開昭 54-92723 號、特開昭 59-53836 號、特開昭 59-71048 號所記載者，亦即單獨聚合或共聚合具有羧基的單體而成之樹脂、將單獨聚合或共聚合具有酸酐的單體而成之酸酐單元加水分解或半酯化或半醯胺化而成之樹脂、使用不飽和單羧酸及酸酐將環氧樹脂改性而成之環氧丙烯酸酯等。

具有羧基之單體可舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、順丁烯二酸、酞酸及 4-羧基苯乙烯等，又，具有酸酐的單體可舉出順丁烯二酸酐等。

又，亦能夠使用在側鎖具有羧酸的酸性纖維素衍生物作為水可溶性線形有機聚合物。此外，在具有羥基的聚合物加添環狀酸酐而成者亦是有益的。

如上述，在水或弱鹼水具有可溶性或潤脹性之線形有機聚合物係共聚物時，能夠與上述具有羧基的單體或具有酸酐的單體共聚合之單體可舉出例如下述(1)~(12)之化合

物。

(1) 丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 3-羥基丙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯等具有脂肪族羥基之丙烯酸酯類及甲基丙烯酸酯類。

(2) 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苈酯、丙烯酸-2-氯乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、丙烯酸乙烯酯、丙烯酸 2-苯基乙烯酯、丙烯酸 1-丙烯酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸 2-丙烯醯氧基乙酯及丙烯酸炔丙酯等丙烯酸烷酯。

(3) 甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苈酯、甲基丙烯酸 2-氯乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙烯酯、甲基丙烯酸 1-丙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯及甲基丙烯酸炔丙酯等甲基丙烯酸烷酯。

(4) 丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-己基甲基丙烯醯胺、N-環己基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-硝基苯基丙烯

醯胺、N-乙基-N-苯基丙烯醯胺、乙烯基丙烯醯胺、乙烯基甲基丙烯醯胺、N,N-二烯丙基丙烯醯胺、N,N-二烯丙基甲基丙烯醯胺、烯丙基丙烯醯胺及烯丙基甲基丙烯醯胺等丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。

(5)乙基乙烯醚、2-氯乙基乙烯醚、羥基乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、丁基乙烯醚、辛基乙烯醚及苯基乙烯醚等乙烯醚類。

(6)乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯及苯甲酸乙烯酯等乙烯酯類。

(7)苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯及對乙醯氧苯乙烯等苯乙烯類。

(8)甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮及苯基乙烯基酮等乙烯基酮類。

(9)乙烯、丙烯、異丁烯、丁二烯及異戊二烯等烯烴類。

(10)N-乙烯基吡咯啉酮、丙烯腈及甲基丙烯腈等。

(11)順丁烯二醯亞胺、N-丙烯醯基丙烯醯胺、N-乙醯基甲基丙烯醯胺、N-丙醯基甲基丙烯醯胺、N-(對氯苯甲醯基)甲基丙烯醯等不飽和醯亞胺。

(12)在 $\alpha$ 位有雜原子鍵結之甲基丙烯酸系單體。可舉出例如特開 2002-309057 號說明書及特開 2002-311569 號說明書所記載之化合物。

此等之中，在側鏈具有烯丙基或乙烯酯基及羧基之(甲基)丙烯酸樹脂及在特開 2000-187322 號公報、特開 2002-62698 號公報所記載之在側鏈具有雙鍵之鹼可溶性樹

脂、或特開 2001-242612 號公報所記載之在側鏈具有醯胺基之鹼可溶性樹脂，因為膜強度、敏感度、顯像性之平衡性優良，乃是較佳。

又，特公平 7-12004 號公報、特公平 7-120041 號公報、特公平 7-120042 號公報、特公平 8-12424 號公報、特開昭 63-287944 號公報、特開昭 63-287947 號公報、特開平 1-271741 號公報、特願平 10-116232 號公報所記載之含有酸基之胺基甲酸酯系黏合劑聚合物、或特開 2002-107918 號公報所記載之在側鏈具有酸基及雙鍵之胺基甲酸酯系黏合劑聚合物，因為強度非常優良，就耐刷性、低曝光適合性而言乃是有利的。

又，歐洲專利第 993966 號說明書、歐洲專利第 1204000 號說明書、特開 2001-318463 號等所記載之具有酸基的縮醛改性聚乙烯醇黏合劑聚合物，因為膜強度、顯像性之平衡性優良，乃是合適的。

而且，其他的水溶性線形有機聚合物例如聚乙烯基吡咯啉酮或聚環氧乙烯等係有用的。

又，為了提升硬化皮膜的強度，醇可溶性耐綸或 2,2-雙-(4-羥苯基)-丙烷與表氯醇之聚醚等亦是有用的。

如前述之黏合劑聚合物之重量平均分子量以 5,000 以上為佳，以 1 萬~30 萬的範圍為更佳，數量平均分子量以 1,000 以上為佳，以 2,000~25 萬的範圍為更佳。黏合劑聚合物之多分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)以 1 以上為佳，以 1.1~10 的範圍為更佳。

此等聚合物，可以是無規聚合物、嵌段聚合物及接枝聚合物等之任一者。

又，如上述的黏合劑聚合物能夠依照先前眾所周知的方法合法。

合成時所使用的溶劑可舉出例如四氫呋喃、二氯乙烷、環己酮、甲基乙基酮、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、二甘醇二甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二甲基亞砷、水等。

該等溶劑可單獨使用或混合使用 2 種以上。

又，合成黏合劑聚合物時所使用的自由基聚合引發劑可舉出過氧化苯甲醯、氫過氧化異丙苯、第三丁基過氧化氫、過氧化碳酸二異丙酯、過氧化二第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯等的有機過氧化物、2,2'-偶氮雙異丁腈等的偶氮化合物。

該等自由基聚合引發劑係相對於 100 質量份單體，以使用 1 質量份～20 質量份為佳。

在本發明，從提升敏感度的觀點，使用具有不飽和雙鍵的黏合劑聚合物作為(D)黏合劑聚合物係較佳態樣之一。

從提升光敏感度的觀點，具有不飽和雙鍵的黏合劑聚合物係不飽和當量為小於 3,000 為佳，以小於 1,500 為更佳，以小於 600 為最佳。

在此，不飽和當量係意味著每一個不飽和鍵的聚合物

之分子量。

藉由使黏合劑聚合物的不飽和當量為小於 3,000，亦即藉由在該聚合物中的不飽和雙鍵數增加，光聚合性、敏感度提升，而且藉由該聚合性提升，對支撐體等的固體表面之黏附性亦提升，結果有容易得到具有錐狀或矩形剖面形狀的圖案之傾向，乃是較佳。

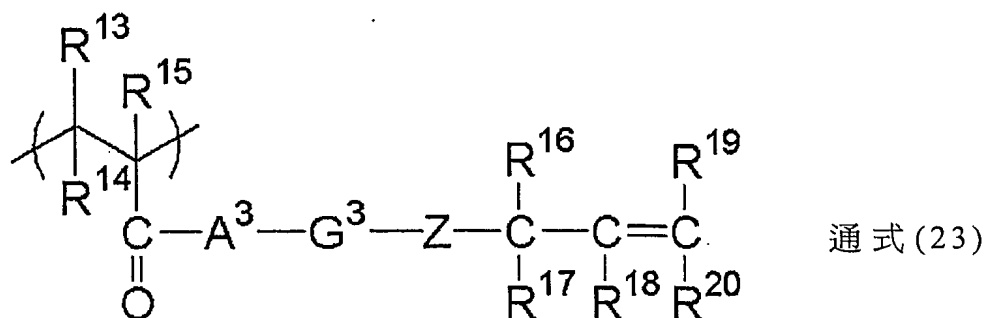
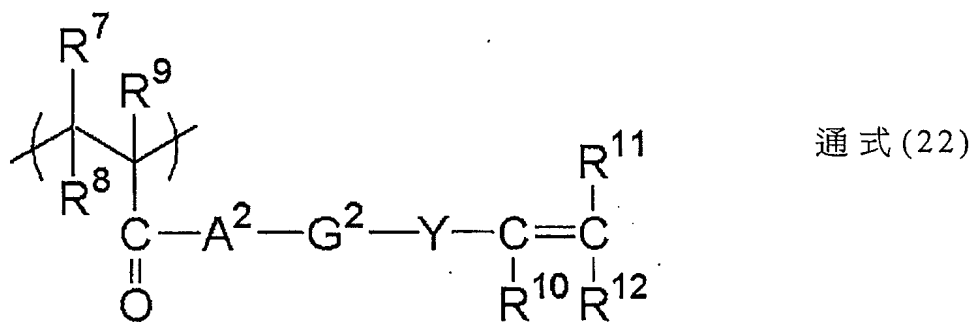
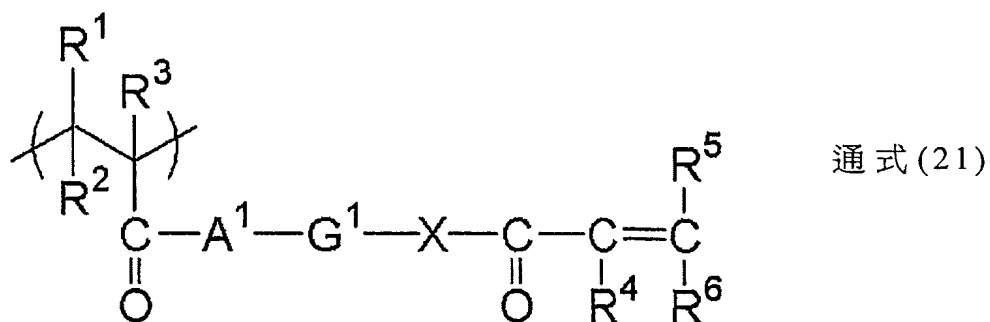
又，不飽和當量的下限值以 150 為佳。藉由使不飽和當量為 150 以上，使用顏料作為 (B) 著色劑時，就具有能夠得到抑制顏料分散時的黏度上升且保存時的分散安定性更良好的組成物之傾向而言，乃是較佳。

具有不飽和雙鍵的黏合劑可舉出代表性的樹脂係例如在含羧基的樹脂，使(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等的含環氧丙基不飽和化合物或烯丙基醇、2-羥基丙烯酸酯、2-羥基甲基丙烯酸酯等的不飽和醇反應而成之樹脂；在具有羥基之含羧基的樹脂，使含游離異氰酸酯基的不飽和化合物、不飽和酸酐反應而成之樹脂；在環氧樹脂與不飽和二羧酸酐之加成反應物，使含多元酸酐反應而成之樹脂；在共軛雙鍵共聚物與不飽和二羧酸酐之加成反應物，使含羥基的聚合性單體反應而成之樹脂；及合成具有藉由鹼處理產生脫離反應而賦予不飽和基之具有特定官能基的樹脂，再對該樹脂施加鹼處理來使其生成不飽和基而成之樹脂等。

其中以在含羧基的樹脂，使(甲基)丙烯酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙基醚等的含環氧丙基不飽和化合物反應而成之樹脂；在使含羥基的(甲基)丙烯酸酯系化合物反應而成

之樹脂，使具有(甲基)丙烯酸-2-異氰酸酯乙基等的游離異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯反應而成之樹脂；具有後述通式(21)~(23)所示結構單位之樹脂；及合成具有藉由鹼處理產生脫離反應而賦予不飽和基之具有特定官能基的樹脂，再對該樹脂施加鹼處理來使其生成不飽和基而成之樹脂等為更佳。

具有不飽和雙鍵之黏合劑聚合物係以含有選自下述通式(21)~(23)的任一者所示結構單位之至少一者之聚合物為佳。



在前述通式(21)~(23)， $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 係各自獨立地表示氫原子、硫原子或 $-N(R^{21})-$ ， $R^{21}$ 係表示亦可具有取代基之烷基。 $G^1$ 、 $G^2$ 及 $G^3$ 係各自獨立地表示2價的有機基。 $X$ 及 $Z$ 係各自獨立地表示氫原子、硫原子或 $-N(R^{22})-$ ， $R^{22}$ 係表示亦可具有取代基之烷基。 $Y$ 係表示氫原子、硫原子、亦可具有取代基之伸烷基、或 $-N(R^{23})-$ ， $R^{23}$ 係表示亦可具有取代基之烷基。 $R^1 \sim R^{20}$ 係各自獨立地表示1價的有機基。

在前述通式(21)， $R^1 \sim R^3$ 係各自獨立地表示1價的有機基，可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基，其中， $R^1$ 、 $R^2$ 以氫原子為佳， $R^3$ 以氫原子、甲基為佳。

$R^4 \sim R^6$ 係各自獨立地表示1價的有機基， $R^4$ 可舉出氫原子或亦可具有取代基之烷基等，其中，以氫原子、甲基、乙基為佳。又， $R^5$ 、 $R^6$ 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷基磺醯基、亦可具有取代基之芳香族基磺醯基等，其中，以氫原子、烷氧基羰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基為佳。在此，能夠導入的基可舉出甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基、甲基、乙基、苯基等。

$A^1$ 係表示氫原子、硫原子或 $-N(R^{21})-$ ， $X$ 係表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{22})-$ 。在此， $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 可舉出亦可具有取代基之烷基。

$G^1$  係表示 2 價的有機基，較佳是亦可具有取代基之伸烷基(更佳是亦可具有碳數 1~20 的取代基之伸烷基)、亦可具有碳數 3~20 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~20 的取代基之芳香族基等，其中，在強度、顯像性等的性能上，以亦可具有取代基之碳數 1~10 的直鏈狀或分枝伸烷基、亦可具有碳數 3~10 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~12 的取代基之芳香族基為佳。

在此，在  $G^1$  之取代基係在氫原子鍵結於雜原子而成之基中除了羥基以外者，例如以未含有胺基、硫醇基、羧基者為佳。

在前述式(22)， $R^7 \sim R^9$  可舉出各自獨立地表示氫原子、亦可具有取代基之烷基等，其中， $R^7$ 、 $R^8$  以氫原子為佳， $R^9$  以氫原子、甲基為佳。

$R^{10} \sim R^{12}$  係各自獨立地表示 1 價的基，1 價的基具體上可舉出例如氫原子、鹵素原子、二烷基胺基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷基磺醯基、亦可具有取代基之芳香族基磺醯基，其中以氫原子、烷氧基羰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基為佳。

在此，能夠導入的取代基能夠同樣地例示在通式(21)所舉出者。

$A^2$  係各自獨立地表示氧原子、硫原子或  $-N(R^{21})-$ ，在此， $R^{21}$  可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基等。

$G^2$  係表示 2 價的有機基，以亦可具有取代基之伸烷基

為佳。較佳者可舉出亦可具有碳數 1~20 的取代基之伸烷基、亦可具有碳數 3~20 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~20 的取代基之芳香族基等，其中，在強度、顯像性等的性能上，以亦可具有碳數 1~10 的取代基之直鏈狀或分枝伸烷基、亦可具有碳數 3~10 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~12 的取代基之芳香族基為佳。

在此，在  $G^2$  之取代基係在氫原子鍵結於雜原子而成之基中除了羥基以外者，例如以未含有胺基、硫醇基、羧基者為佳。

Y 係表示氧原子、硫原子、 $-N(R^{23})-$  或亦可具有取代基之伸烷基。在此， $R^{23}$  可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基等。

在前述通式 (23)， $R^{13} \sim R^{15}$  係各自獨立地表示 1 價的有機基，可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基等，其中， $R^{13}$ 、 $R^{14}$  以氫原子為佳， $R^{15}$  以氫原子、甲基為佳。

$R^{16} \sim R^{20}$  係各自獨立地表示 1 價的有機基， $R^{16} \sim R^{20}$  可舉出例如氫原子、鹵素原子、二烷胺基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷基磺醯基、亦可具有取代基之芳香族基磺醯基等，其中以氫原子、烷氧基羰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳香族基為佳。能夠導入的取代基能夠例示在通式 (1) 所舉出者。

$A^3$  係各自獨立地表示氧原子、硫原子或  $-N(R^{21})-$ ，Z 係表示氧原子、硫原子或  $-N(R^{22})-$ 。 $R^{11}$ 、 $R^{22}$  能夠舉出與在

通式(21)同樣者。

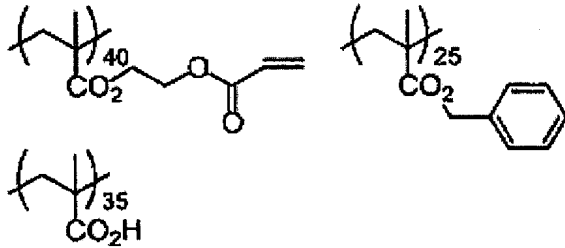
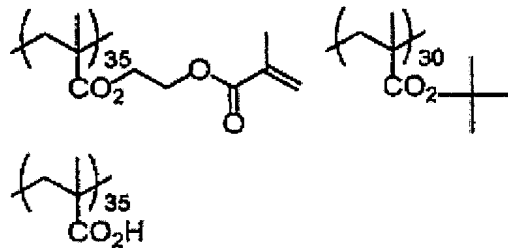
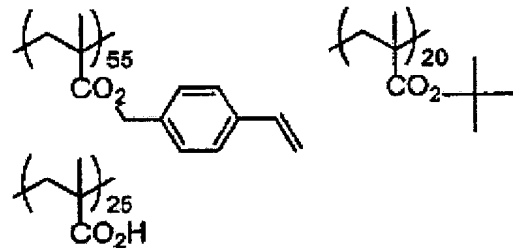
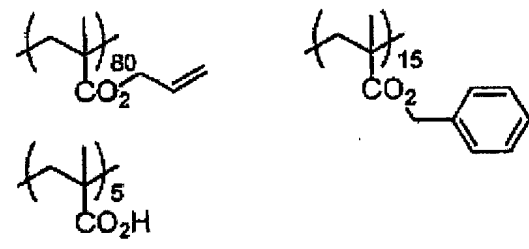
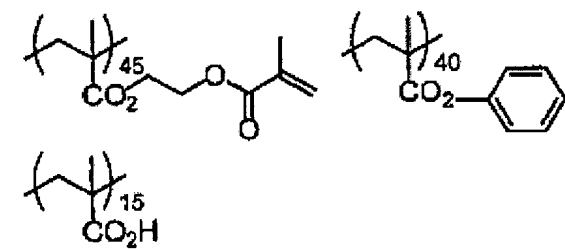
$G^3$  係表示 2 價的有機基，以亦可具有取代基之伸烷基為佳。較佳者可舉出亦可具有碳數 1~20 的取代基之伸烷基、亦可具有碳數 3~20 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~20 的取代基之芳香族基等，其中在強度、顯像性等的性能上，以亦可具有碳數 1~10 的取代基之直鏈狀或分枝伸烷基、亦可具有碳數 3~10 的取代基之伸環烷基、亦可具有碳數 6~12 的取代基之芳香族基為佳。

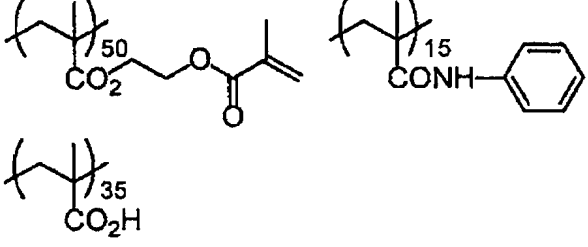
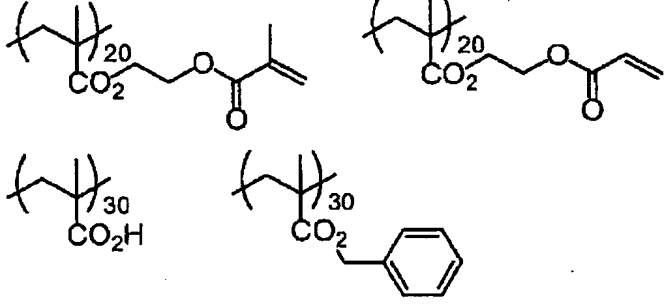
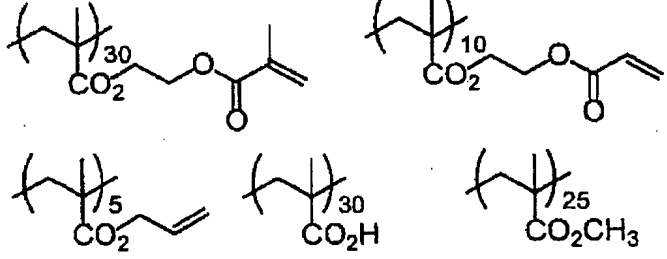
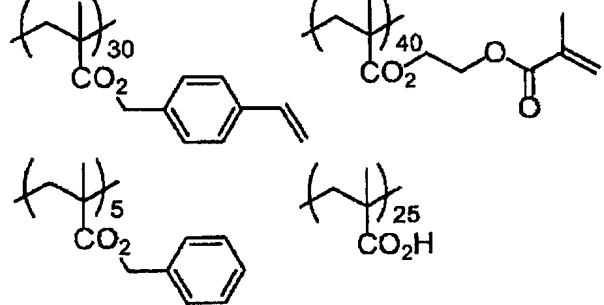
在此，在  $G^3$  之取代基係在氫原子鍵結於雜原子而成之基中除了羥基以外者，例如以未含有胺基、硫醇基、羧基者為佳。

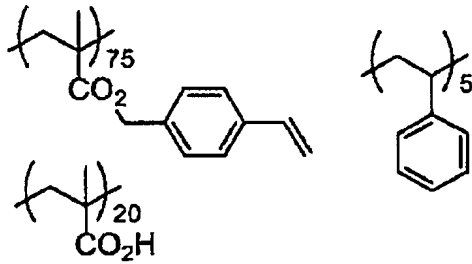
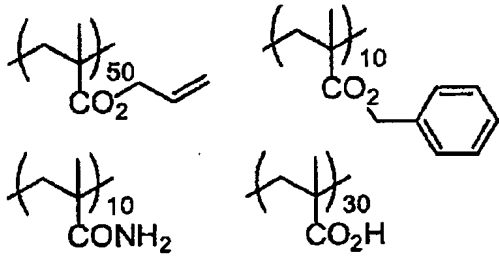
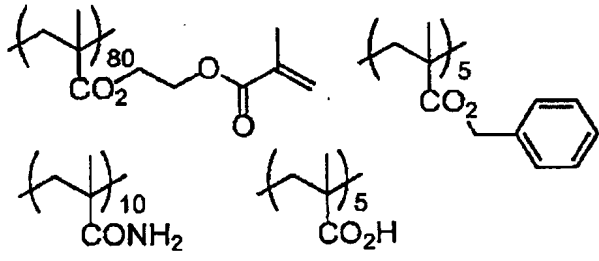
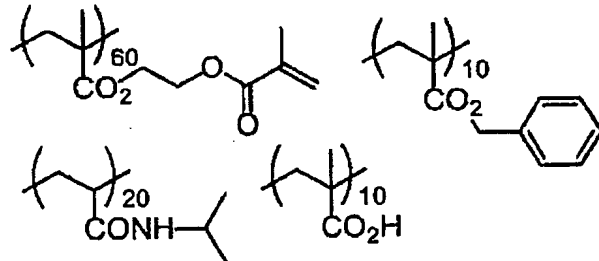
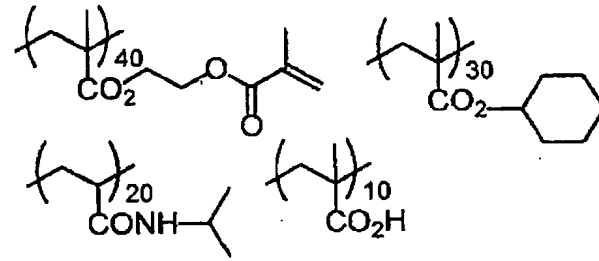
從提升硬化性及減少顯像殘渣之觀點，在黏合劑聚合物 1 分子中，以前述通式(21)~(23)所示結構單位係在 20 莫耳%以上、小於 95 莫耳%的範圍含有之化合物為佳。以 25 莫耳%~90 莫耳%為較佳。以在 30 莫耳%以上、小於 85 莫耳%的範圍為更佳。

具有前述通式(21)~(23)所示結構單位之聚合物的合成能夠基於特開 2003-262958 號公報的段落號碼[0027]~[0057]所記載之合成方法來進行。其中，以使用同公報中的合成方法 1)為佳。

具有前述通式(21)~(23)所示結構單位之聚合物的具體化合物例子，可舉出下述的聚合物 1~17。

聚合物	組成(莫耳%)	Mw
1		97000
2		29000
3		54000
4		16000
5		8700

聚合物	組成(莫耳%)	Mw
6		7200
7		4600
8		9700
9		67000

聚合物	組成(莫耳%)	Mw
10		25000
11		35000
12		5600
13		18000
14		23000

聚合物	組成(莫耳%)	Mw
15		58000
16		76000
17		2300

顏料的分散性良好而言，上述具有不飽和雙鍵的黏合劑聚合物之重量平均分子量(Mw)以 1,000~100,000，以 5,000~50,000 為更佳。

又，以聚合性組成物中的顏料之質量作為基準，此種具有不飽和雙鍵的黏合劑聚合物之含量以 0.01 質量%~40 質量%為佳，以 5 質量%~30 質量%為更佳。黏合劑的含量小於 0.01 質量%，顏料分散性不充分且光亮度提升效果低。又，大於 40 質量%時，所得到的聚合性組成物的黏度

變高且顯現觸變性，致使塗布適合性低。

在本發明的聚合性組成物之(D)黏合劑聚合物的含量，能夠按照該黏合劑聚合物的目的而適當地決定，通常係相對於組成物中的總固體成分，以 5 質量%~85 質量%為佳，以 10 質量%~50 質量%為更佳。

#### [(E)溶劑]

本發明的聚合性組成係含有(E)溶劑。

(E)溶劑若是滿足聚合性組成物的各成分之溶解性或聚合性組成物的塗布性時，基本上沒有特別限定，以考慮安定性而選擇為佳。

溶劑的具體例，酯類係例如甲酸酯(例如甲酸戊酯)；乙酸酯(例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸異戊酯)、羥基乙酸酯(例如羥基乙酸甲酯、羥基乙酸乙酯、羥基乙酸丁酯)；甲氧基乙酸酯(例如甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯)；乙氧基乙酸酯(例如乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯)；乙醯乙酸酯(例如乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯)；丙酸酯(例如丙酸丁酯)；3-羥基丙酸酯(例如 3-羥基丙酸甲酯、3-羥基丙酸乙酯)；3-甲氧基丙酸酯(3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯)；3-乙氧基丙酸酯(3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯)；2-羥基丙酸酯(例如 2-羥基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基丙酸丙酯)；2-甲氧基丙酸酯(2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯)；2-乙氧基丙酸酯(2-乙氧基丙酸甲酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙

酯、2-乙氧基丙酸乙酯)；丁酸酯(例如丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯)；乳酸酯(例如乳酸甲酯、乳酸乙酯)；丙酮酸酯(例如丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯)；2-側氧基酞酸酯(例如2-側氧基酞酸甲酯、2-側氧基酞酸乙酯)等；

醚類較佳是例如二甘醇二甲基醚、四氫呋喃、乙二醇一甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二甘醇一甲基醚、二甘醇一乙基醚、二甘醇一丁基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯等。

酮類較佳是例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮及甲基異丁基酮等；

芳香族烴類較佳是例如甲苯、二甲苯、乙苯等；

醇系溶劑係例如以乙醇、異丙醇、正丙醇等為佳。

此等之中，以3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二甘醇二甲基醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、二甘醇一乙基醚乙酸酯、二甘醇丁基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚、丙二醇一甲基醚乙酸(PGMEA)等為更佳。

相對於聚合性組成物總固體成分，(E)溶劑的含量以20~95質量%為佳，以25~90質量%為更佳，

藉由溶劑的含量在上述範圍內時，(C)著色劑係顏料時，能夠使顏料的分散均勻進行，且就分散後分散安定性而言亦是有利的。

[其他成分]

本發明的聚合性組成物係除了必要成分之上述(A)~

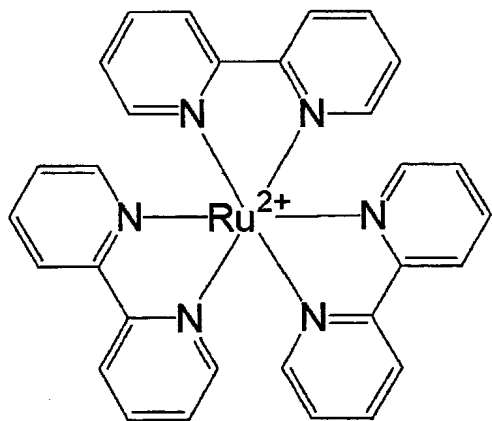
(E)的各成分以外，以按照必要含有敏化劑、聚合抑制劑等成分或其他的添加劑為佳。

-(F)敏化劑-

本發明的聚合性組成物以與(A)特定脲化合物同時含有(F)敏化劑為佳。

在本發明能夠使用的敏化劑可舉出分光敏化色料、吸收光源的光線而與聚合引發劑互相作用之染料或顏料等。

較佳分光敏化色料或染料可舉出多核芳香族類(例如芘、芘(perylene)、三鄰亞苯)、咕啞類(例如螢光素、曙紅、赤藻辛(erythrosine)、若丹明B、玫瑰紅)、花青苷類(例如噻啶花青、氧雜噻啶花青)、部花青素類(例如部花青素、碳部花青素)、噻吡類(例如噻吡(thionine)、亞甲基藍、甲苯胺藍)、吡啶類(例如吡啶橙、氫黃素、吡啶黃)、酞菁類(例如酞菁、金屬酞菁)、卟啉類(例如四苯基卟啉、中心金屬取代卟啉)、葉綠素類(例如葉綠素、葉綠酸、中心金屬取代葉綠素)、金屬錯合物(例如下述化合物)、蔥醌類(例如蔥醌)、角鯊鰐類(例如角鯊鰐)等。



較佳分光敏化色料或染料之例子，可舉出例如在特開

2006-78749 號公報的段落號碼 [0144]~ [0202]等所記載者。

敏化劑可單獨使用亦可並用 2 種以上。

在聚合性組成物中所含有的聚合引發劑的總量(包含(A)特定脞化合物及其以外的聚合引發劑)與敏化劑之莫耳比為 100 : 0~1 : 99, 以 90 : 10~10 : 90 為更佳, 以 80 : 20~20 : 80 為最佳。

-(G)共敏化劑-

在本發明的聚合性組成物, 亦可添加具有更提升敏感度、或抑制氧引起的聚合阻礙等作用之眾所周知的化合物作為共敏化劑。

共敏化劑的例子可使用特許第 4208437 號所記載之咪喃衍生物或特許第 4190156 所記載之苯并噻唑衍生物。

使用共敏化劑時, 相對於本發明的聚合性組成物所含有之聚合引發劑之總量 100 質量份, 以使用 0.01 質量份~50 質量份為適當。

-(H)聚合抑制劑-

本發明的聚合性組成物為了阻止在聚合性組成物的製造中或保存中聚合性單體等產生不必要的熱聚合, 以添加少量的熱聚合防止劑為佳。

熱聚合防止劑可舉出氫醌、對甲氧基苯酚、二-第三丁基對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒苯酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)及 N-亞硝基苯基脛胺亞銻鹽等。

相對於聚合性組成物的總固體成分, 熱聚合防止劑的添加量以 0.01 質量%~5 質量%為佳。

又，按照必要爲了防止氧引起的聚合阻礙，亦可添加如蘿酸或蘿醯胺之高級脂肪酸衍生物，並使其在塗布後的乾燥過程偏存在於塗布膜的表面。高級脂肪酸衍生物的添加量，以佔全組成物的約 0.5 質量%~約 10 質量%爲佳。

-(I)其他的添加劑-

而且，爲了改良硬化皮膜的物性，亦可添加填料或其他可塑劑等眾所周知的添加劑。

可塑劑有例如酞酸二辛酯、酞酸二-十二烷酯、三甘醇二辛酸酯、二甲基乙二醇酞酸酯、磷酸三甲苯酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯及三乙醯甘油等，使用結合劑時，相對於聚合性單體及黏合劑的合計質量，可添加 10 質量%以下。

又，爲了提升後述的膜強度之目的，並強化顯像後的加熱、曝光效果，亦可添加 UV 引發劑或熱交聯劑等。

<彩色濾光片及其製造方法>

接著，說明本發明的彩色濾光片及其製造方法。

本發明的彩色濾光片其特徵係在支撐體上具有使用本發明的聚合性組成物而形成的著色圖案。

以下對本發明的彩色濾光片，透過其製造方法(本發明的彩色濾光片之製造方法)來詳述。

本發明的彩色濾光片之製造方法，其特徵係包含：在支撐體上塗布本發明的聚合性組成物而形成聚合性組成物層之製程(聚合性組成物層形成製程)；透過光罩將該聚合性組成物層曝光之製程(曝光製程)；及將曝光後的前述聚合性組成物層顯像而形成著色圖案之製程(顯像製程)。

具體上，係將本發明的聚合性組成物直接或透過其他的層塗布在支撐體上，而形成聚合性組成物層(聚合性組成物層形成製程)；透過規定的光罩圖案進行曝光，只有使被光照射過的區域硬化(曝光製程)；及使用顯像液將未照射部分顯像(顯像製程)而形成各色(3色或4色)的著色圖案(像素)，能夠得到本發明的彩色濾光片。

以下，說明在本發明的彩色濾光片的製造方法之各製程。

#### [聚合性組成物層形成製程]

聚合性組成物層形成製程係在支撐體上塗布本發明的聚合性組成物而形成聚合性組成物層。

在本製程能夠使用的支撐體，可舉出例如液晶顯示元件等所使用的無鹼玻璃、鈉鈣玻璃、派勒斯(PYREX)(註冊商標)玻璃、石英玻璃及在該等黏附透明導電膜而成者，或固態攝影元件等所使用的光電轉換元件基板、例如矽基板等或互補性金屬氧化膜半導體(CMOS)等。該等基板會亦有形成有用以隔離各像素的黑色矩陣之情形。

又，在該等基板上，亦可按照必要設置底塗層，用以改良與上部的層之黏附、防止物質擴散或爲了基板表面的平坦化之目的。

又，在支撐體上塗布本發明的著色硬化性組成物之方法，能夠應用狹縫塗布、噴墨法、旋轉塗布、流延塗布、輥塗布、網版印刷法等各種賦予方法。

從塗布膜的膜厚度均勻性、塗布溶劑之乾燥容易性之觀點，聚合性組成物之塗布膜以0.1微米～10微米爲佳，

以 0.2 微米 ~ 5 微米為較佳，以 0.2 微米 ~ 3 微米為更佳。

又，製造固態攝影元件用的彩色濾光片時，從解像度及顯像性之觀點，聚合性組成物之塗布以 0.35 微米 ~ 1.5 微米為佳，以 0.40 微米 ~ 1.0 微米為更佳。

在支撐體上所塗布的聚合性組成物通常係在 70℃ ~ 110℃ 乾燥 2 分鐘 ~ 4 分鐘的條件將其乾燥(預烘烤)，來形成聚合性組成物層。

#### [曝光製程]

曝光製程係將在前述聚合性組成物層形成製程所形成的的聚合性組成物層，透過光罩來進行曝光。藉由能夠只有使聚合性組成物層之被光線照射過的區域硬化。

曝光以藉由照射放射線來進行為佳。

在曝光時能夠使用的放射線，以放射線其能夠照射(A)特定肪化合物顯示特別優良的敏感度之在波長 365 奈米及 405 奈米的放射線為佳，特別是以使用 g 射線、i 射線的紫外線為佳，以高壓水銀燈為更佳。

曝光時之照射強度以  $5 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$  為佳，以  $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$  為更佳，以  $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$  為最佳。

#### <顯像製程>

隨著曝光製程之後，藉由進行鹼性顯像處理，使在上述曝上述曝光之光未照射部分溶出至鹼性水溶液，藉此，只有經光硬化的部分殘留。

顯像液係以不會對下層的電路等產生損傷之有機鹼顯像液為佳，但是亦可以使用無機鹼性顯像液。顯像溫度係

通常為 20℃ ~ 30℃，顯像時間為 20 ~ 90 秒。

顯像液所使用的鹼劑可舉出例如氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼 (choline)、吡咯、哌啶、1,8-二氧雜環-[5.4.0]-7-十一烯等的有機鹼性化合物，將該等鹼劑以濃度為 0.001~10 質量%、較佳是 0.01~1 質量%的方式以純水稀釋而成之鹼性水溶液作為顯像液為佳。又，使用由此種鹼性水溶液所構成的顯像液時，通常係在顯像後使用純水洗淨 (rinse)。

又，在本發明的彩色濾光片之製造方法，在進行上述的著色層形成製程、曝光製程及顯像製程後，亦可按照必要含有硬化製程，用以藉由將所形成的著色圖案加熱及/或曝光來進而硬化。

藉由依照需要的色相數重複進行以上說明的著色層形成製程、曝光製程及顯像製程 (進而，按照必要之硬化製程)，能夠製造由需要的色相所構成的彩色濾光片。

因為本發明的彩色濾光片係使用本發明的聚合性組成物，所形成的著色圖案係顯示與支撐體基板具有高黏附性，且硬化後的組成物係耐顯像性優良，所以曝光敏感度優良且曝光部與基板的黏附性良好，而且能夠形成可賦予需要的剖面形狀之高解像度的圖案。因此能夠適合使用於液晶顯示裝置或 CCD 等的固態攝影元件，以大於 100 萬像素之高解像度的 CCD 或 CMOS 等為特佳。亦即，本發明的彩色濾光片以應用在固態攝影元件為佳。

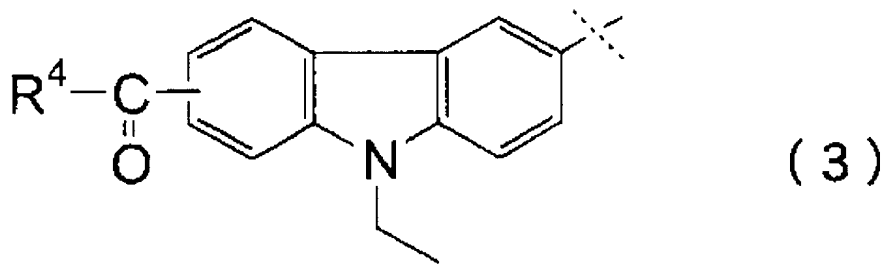
本發明的彩色濾光片係例如能夠使用作為在構成 CCD 元件與各像素的受光部與用以聚光的微透鏡之間所配置之

彩色濾光片。

本發明的較佳態樣係如以下敘述，但是未限定於該等。

<2>如<1>之聚合性組成物，其中在前述通式(1)之  $R^1$  係下述通式(3)所示之取代基，

[化 24]



上述通式(3)中， $R^4$  係表示芳香族基。

<3>如<1>或<2>之聚合性組成物，其中前述(B)著色劑係顏料或染料。

<4>如<3>之聚合性組成物，其中相對於聚合性組成物的總固體成分，顏料或染料為50重量%以上、80質量%以下。

<5>如<1>至<4>項中任一項之聚合性組成物，其中前述(C)聚合性單體具有酸基。

<6>如<1>至<5>項中任一項之聚合性組成物，其中前述(D)黏合劑聚合物係具有雙鍵。

<7>如<1>至<6>項中任一項之聚合性組成物，其中更含有(F)敏化劑。

<8>如<7>之聚合性組成物，其中含有(G)共敏化劑。

<9>一種彩色濾光片，其特徵係具有在支撐體上使用如前述<1>至<8>項中任一項之聚合性組成物而形成的著色圖案。

<10>一種彩色濾光片之製造方法，其特徵係包含：

在支撐體上塗布如前述<1>至<9>項中任一項之聚合性組成物而形成聚合性組成物層之製程；

透過光罩將該聚合性組成物層曝光之製程；及

將曝光後的前述聚合性組成物層顯像而形成著色圖案之製程。

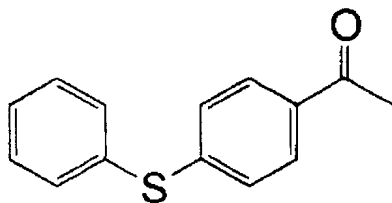
<11>一種固態攝影元件，其特徵係具備前述<9>之彩色濾光片。

#### [實施例]

以下，藉由實施例具體地說明本發明，但是本發明只要未超越其主旨，未限定於以下的實施例。

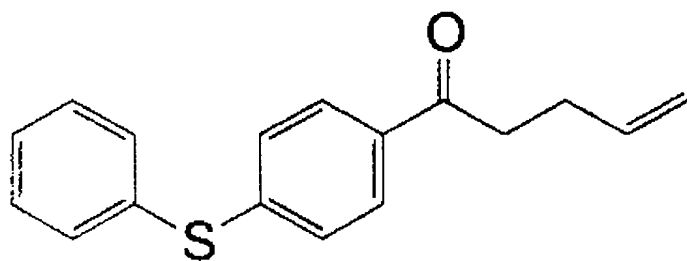
#### [合成例 1：例示化合物(A-1)的合成]

使 30 毫莫耳二苯基硫醚溶解在 100 毫升氯苯中，並使用冰浴冷卻至內溫為 5℃ 為止。在此添加 33 毫莫耳氯化鋁粉末並攪拌 10 分鐘後，以 30 分鐘滴加 30.3 毫莫耳乙醯氯。回復至室溫並進行攪拌操作 3 小時後，使用 500 克冰急冷。使用乙酸乙酯進行萃取並以鹽酸 1% 水溶液及氯化鈉水溶液洗淨有機層，而且使用硫酸鎂乾燥且減壓餾去溶劑。所得到的化合物係下述結構的 1-(4-(苯硫基)苯基)乙酮，未進行精製操作而進行以下的反應。

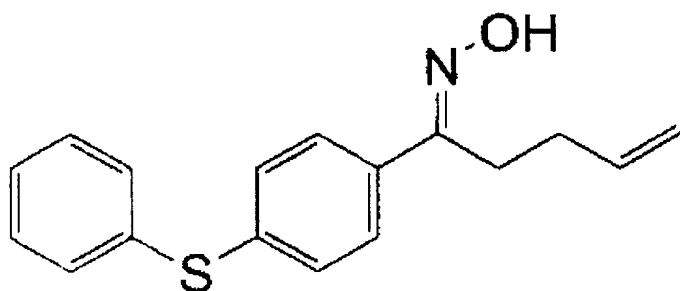


將 20 毫莫耳 1-(4-(苯硫基)苯基)乙酮溶解於 100 毫升

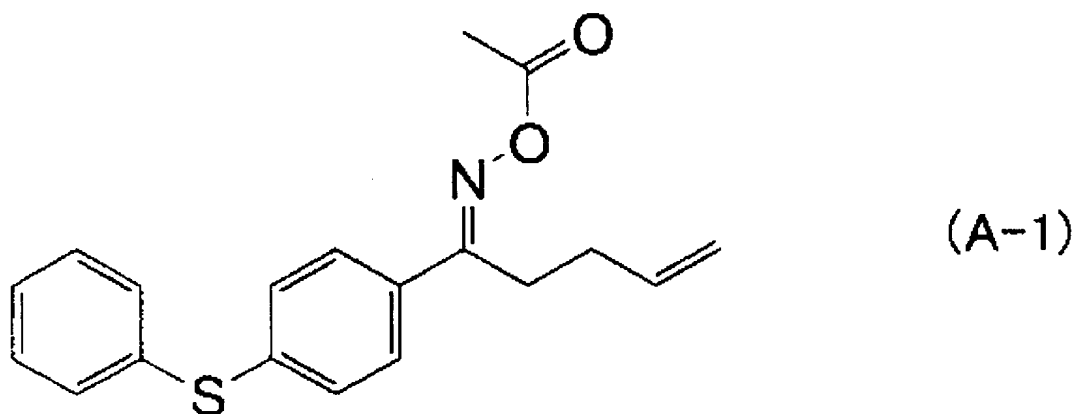
THF 並冷卻至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在此滴加 22 毫莫耳六甲基二矽基胺基鋰 (lithium hexamethyldisilazide) 並攪拌 1 小時。而且以 10 分鐘滴加 20 毫莫耳溴化丙烯 (allyl bromide) 的 20 毫升 THF 溶液並慢慢地回復至室溫，進而攪拌 1 小時。使用 100 毫升水急冷並使用乙酸乙酯萃取且使用氯化鈉水溶液洗淨，來濃縮有機層。藉由使用柱層析儀 (己烷 / 乙酸乙酯 = 10/1) 精製所得到的混合物，得到產率 52% 之下述結構的 1-(4-(苯硫基)苯基)戊-4-烯-1-酮。



將 7.7 毫莫耳鹽酸氫氧化銨及 10 毫莫耳乙酸鈉溶解於 3 毫升水中。在此添加 7 毫莫耳 1-(4-(苯硫基)苯基)戊-4-烯-1-酮的 10 毫升丙二醇一甲基醚溶液並在  $80^{\circ}\text{C}$  加熱攪拌 3 小時。使用乙酸乙酯萃取且使用氯化鈉水溶液洗淨後並乾燥濃縮，藉由使用柱層析儀 (己烷 / 乙酸乙酯 = 4/1) 精製，得到產率 78% 之下述結構的 1-(4-(苯硫基)苯基)戊-4-烯-1-酮肟。



將 1 毫莫耳 1-(4-(苯硫基)苯基)戊-4-烯-1-酮肟溶解於 20 毫升乙酸乙酯中並添加 1.5 毫莫耳三乙胺。冷卻至 0°C 後，添加 1.5 毫莫耳乙醯氯並在 0°C 攪拌 1 小時。使用乙酸乙酯萃取有機層，並使用氯化鈉水溶液進行洗淨操作後使其乾燥濃縮，進而藉由使用柱層析儀(己烷/乙酸乙酯=4/1)精製，得到產率 87% 之下述結構的 1-(4-(苯硫基)苯基)戊-4-烯-1-酮肟-O-乙酸酯：例示化合物 (A-1)。



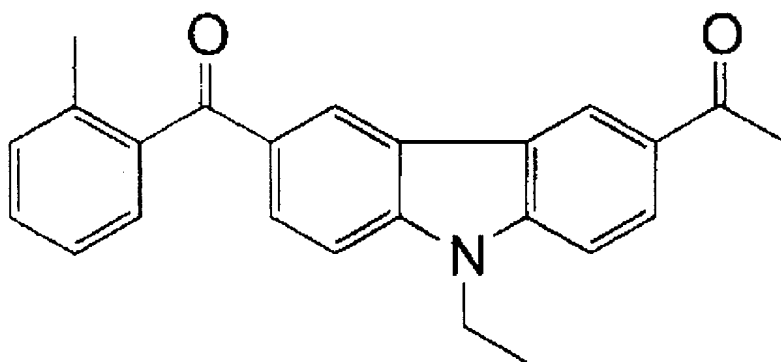
所得到的例示化合物 (A-1) <sup>1</sup>H NMR 數據係如以下所示。

<sup>1</sup>H NMR(CDC13) :  $\delta$  2.08(s, 3H), 2.18(dt, J=7.2Hz, 7.0Hz, 2H), 2.76(t, J=7.2Hz, 7.2Hz, 2H), 4.97(dd, J=7.0Hz, 2.4Hz, 1H), 5.03(dd, J=2.4Hz, 18.0Hz, 1H), 5.70(dd, J=7.0Hz, 18.0Hz, 1H), 7.0-7.2(m, 5H), 7.26(d, 2H), 7.41(d, 2H)

[合成例 2：例示化合物 (A-31) 的合成]

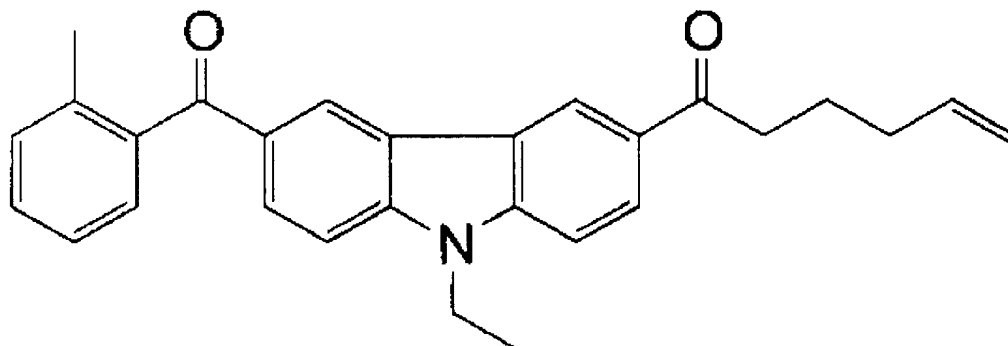
使 100 毫莫耳 N-乙基吡啶溶解在 300 毫升氯苯中，並使

用冰浴冷卻至內溫為 5°C 為止。在此添加 110 毫莫耳氯化鋁粉末並攪拌 10 分鐘後，添加 105 毫莫耳鄰甲苯基羧醯氯並在室溫攪拌 2 小時。再次冷卻至 5°C 後，添加 110 毫莫耳氯化鋁粉末進而以 30 分鐘滴加 110 毫莫耳乙醯氯。回復至室溫並進行攪拌操作 3 小時後，使用 500 克冰急冷。使用乙酸乙酯進行萃取並以鹽酸 1% 水溶液及氯化鈉水溶液洗淨有機層，而且使用硫酸鎂乾燥且減壓餾去溶劑。所得到的化合物係下述結構的 N-乙基-3-乙醯基-6-(鄰甲苯基)羧基-吡啶，未進行精製操作而進行以下的反應。

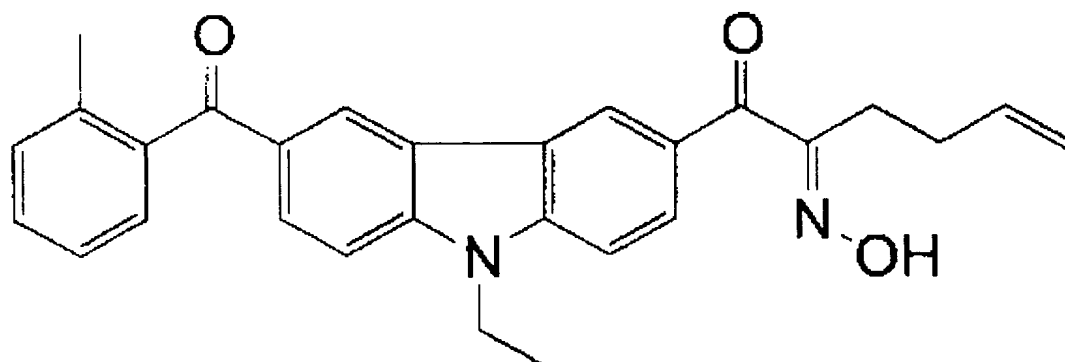


將 20 毫莫耳 N-乙基-3-乙醯基-6-(鄰甲苯基)羧基-吡啶溶解於 100 毫升 THF 中並冷卻至 -78°C。在此滴加 22 毫莫耳六甲基二矽基胺基鋰 (lithium hexamethyldisilazide) 並攪拌 1 小時。而且以 10 分鐘滴加 20 毫莫耳 1-溴-4-丁烯的 20 毫升 THF 溶液並慢慢地回復至室溫，進而攪拌 1 小時。使用 100 毫升水急冷並使用乙酸乙酯萃取且使用氯化鈉水溶液洗淨，來濃縮有機層。藉由使用柱層析儀 (己烷/乙酸乙酯 = 4/1) 精製所得到的混合物，得到產率 33% 之下述結構的

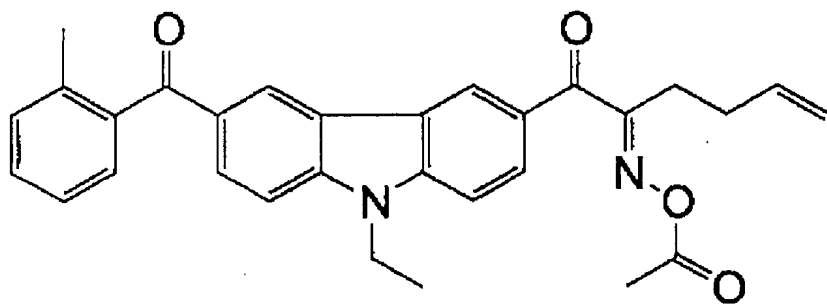
N-乙基-3-(5-己烯-1-酮)-6-(鄰甲苯基)羰基-咪唑。



將 3 毫莫耳 N-乙基-3-(5-己烯-1-酮)-6-(鄰甲苯基)羰基-咪唑溶解於 20 毫升 THF 中並冷卻至 0°C。在此添加 3.3 毫莫耳甲醇鈉的 10 毫升甲醇溶液並在同溫攪拌 1 小時。在此添加 3.3 毫莫耳亞硝酸異戊酯並進而在室溫攪拌 1 小時。將所得到的溶液注入至已冷卻至 0°C 的 0.1N 鹽酸水溶液且過濾取得析出的固體，進而使用蒸餾水進行水洗使其乾燥，得到產率 67% 之下述結構的 N-乙基-3-(5-己烯-1-酮)-6-(鄰甲苯基)羰基-咪唑肟。



將 1 毫莫耳 N-乙基-3-(5-己烯-1-酮)-6-(鄰甲苯基)羰基-咪唑脲溶解於 20 毫升乙酸乙酯中並添加 1.5 毫莫耳三乙胺。冷卻至 0°C 後，添加 1.5 毫莫耳乙醯氯並在 0°C 攪拌 1 小時。使用乙酸乙酯萃取有機層，並使用氯化鈉水溶液進行洗淨操作後使其乾燥濃縮，進而藉由使用柱層析儀(己烷/乙酸乙酯=4/1)精製，得到產率 91%之下述結構的 N-乙基-3-(5-己烯-1-酮)-6-(鄰甲苯基)羰基-咪唑脲乙酸酯：例示化合物 (A-31)。



(A-31)

所得到的例示化合物 (A-31)

$^1\text{H}$  NMR 數據係如以下所示。

$^1\text{H}$  NMR(CDC13) :  $\delta$  1.51(t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 3H), 2.08(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.45(t,  $J=6.8\text{Hz}$ , 2H), 2.55(d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 2H), 3.89(q,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H), 5.07(dd,  $J=7.0\text{Hz}$ , 2.4Hz, 1H), 5.15(dd,  $J=2.4\text{Hz}$ , 18.0Hz, 1H), 6.08(dd,  $J=7.0\text{Hz}$ , 18.0Hz, 1H), 7.3-7.5(m, 7H), 8.03(d,  $J=5.8\text{Hz}$ , 1H), 8.19(d,  $J=5.8\text{Hz}$ , 1H)

[實施例 1-1]

如以下調製實施例 1-1 的敏感度測定用光聚合性組成

物 1，並評價其敏感度。

調製含有 0.08 毫莫耳(A)作為特定脲化合物之如前述合成的例示化合物(A-1)、1 克作為(C)聚合性單體之新戊四醇四丙烯酸酯、1 克作為(D)黏合劑聚合物之聚甲基丙烯酸甲酯(Aldrich 公司製、分子量 c. a. 996000)及 16 克作為溶劑之環己酮之均勻的組成物。將所得到的組成物使用作為塗液，並使用旋轉塗布器將其塗布在玻璃板上，且在 40℃ 乾燥 10 分鐘，來形成 1.5 微米的膜厚度之塗布膜。在該塗布膜上，放置 21√2 階段片(大日本 SCREEN 製造(股)製的灰階薄膜)，並將 USHIO 電機(股)製的 500mW 的高壓水銀燈之光線，透過熱線截止濾光器曝光 30 秒後，使其在甲苯中浸漬 60 秒而進行顯像處理。將對應階段片之完全硬化而不溶化的段數作為敏感度並進行評價時，敏感度為 9 段。

又，敏感度段數係數字越大，表示敏感度越高。

[實施例 1-2～實施例 1-8、比較例 1-1～比較例 1-4]

在實施例 1-1，除了將化合物(A-1)各自變更為下述表 1 所示之各化合物(化合物(A-2)～(A-8)、比較例化合物 1～4 以外，藉由與實施例 1-1 完全同樣的操作，各自調製敏感度測定用光聚合性組成物 2～12。而且對光聚合性組成物 2～12 與實施例 1 同樣地進行來評價敏感度段數。

實施例 1-1～實施例 1-8、及比較例 1-1～比較例 1-4 之評價結果係如下述表 1 所示。

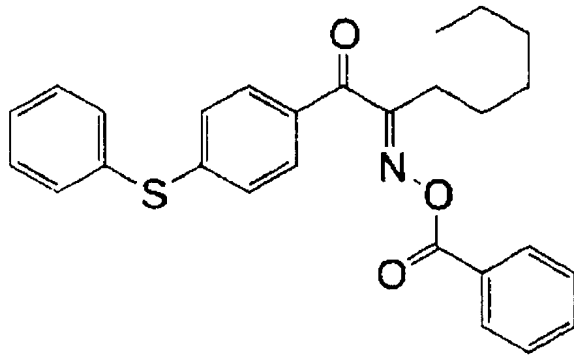
[表 1]

	特定肟化合物 、或比較化合物	光聚合性組成物	敏感度段數
實施例 1-1	(A-1)	1	9
實施例 1-2	(A-2)	2	8
實施例 1-3	(A-3)	3	9
實施例 1-4	(A-4)	4	7
實施例 1-5	(A-5)	5	9
實施例 1-6	(A-6)	6	9
實施例 1-7	(A-7)	7	6
實施例 1-8	(A-8)	8	6
比較例 1-1	比較化合物 1	9	5
比較例 1-2	比較化合物 2	10	5
比較例 1-3	比較化合物 3	11	4
比較例 1-4	比較化合物 4	12	5

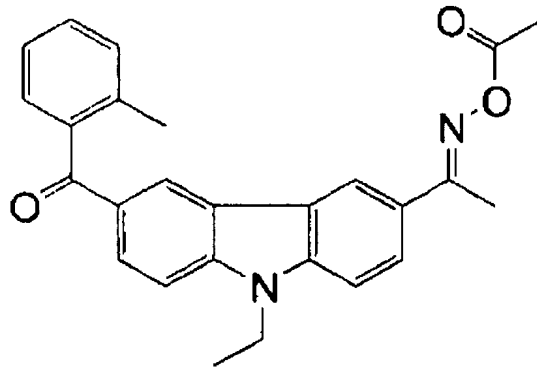
前述表 1 中，比較化合物(比較化合物 1~4)的詳細及結構式係如下。

- 比較化合物 1：IRGACURE OXE01(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 製)
- 比較化合物 2：IRGACURE OXE02(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 製)
- 比較化合物 3：IRGACURE 369(CIBA SPECIALTY CHEMICALS 製)

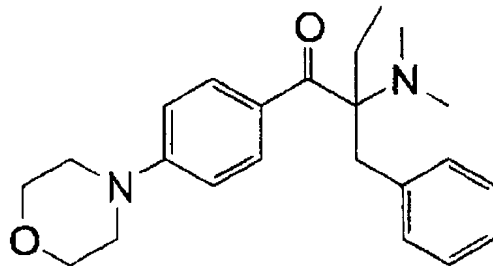
比較化合物 1~比較化合物 3 的結構式係如下所示。



IRGACURE OXE 01

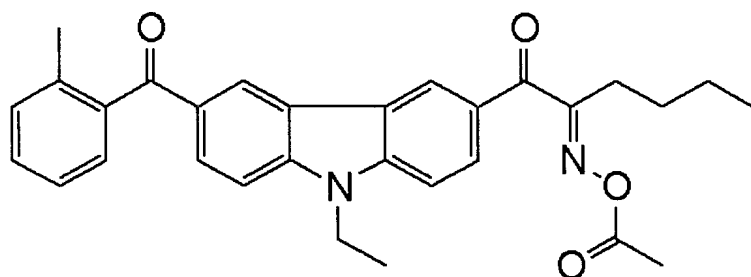


IRGACURE OXE 02



IRGACURE 369

比較化合物 4 的結構式係如下所示。



比較化合物 4

## [實施例 2-1]

## [1.本發明的聚合性組成物 S-1 的調製]

調製含有著色劑(顏料)之聚合性組成物 S-1，並使用其來製造彩色濾光片。

## 1-1.調製顏料分散液(P1)

將 40 質量份作為顏料之 C.I.顏料綠 36 與 C.I.顏料黃 219 的 30/70(質量比)混合物、10 質量份(換算固體成分為約 4.51 質量份)作為分散劑之 BYK2001(Disperbyk : BYK-Chemie(BYK)公司製、固體成分濃度為 45.1 質量%)、及 150 質量份作為溶劑之 3-乙氧基丙酸乙酯所構成的混合液，藉由珠磨機混合、分散 15 小時，來調製顏料分散液(P1)。

對所得到的顏料分散液(P1)，依照動態光散射法測定顏料的平均粒徑時，為 200 奈米。

## 1-2.聚合性組成物 S-1(塗布液)的調製

混合下述組成 S-1 的成分並溶解，來調製聚合性組成物 S-1。

## &lt;組成 S-1&gt;

- (B)著色劑：顏料分散液(P1) 600 質量份
- (D)黏合劑聚合物：聚合物 0(甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸羥基乙酯共聚物、莫耳比：80/10/10、Mw：10,000) 200 質量份
- (C)聚合性單體：例示化合物(C-0)(二新戊四醇六丙烯酸酯) 60 質量份
- (A)特定脲化合物：例示化合物(A-1) 60 質量份

- (E)溶劑：丙二醇一甲基醚乙酸酯 1000 質量份
- 界面活性劑(商品名：Tetronic150R1、BASF公司)  
1 質量份
- $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷 5 質量份

## [2.彩色濾光片的製造]

### 2-1.聚合性組成物層的形成

將含有藉由上述所得到之含有顏料的聚合性組成物 S-1 作為光阻溶液，在以下條件狹縫塗布於 550 毫米 x 650 毫米的玻璃基板上並在該狀態保持 10 分鐘，且施行真空乾燥及預烘烤(100°C 80 秒)而形成聚合性組成物層。

(狹縫塗布條件)

塗布頭前端的開口部之間隙：50 微米

塗布速度：100 毫米/秒

基板與塗布頭的空隙(clearance)：150 微米

塗布厚度(乾燥厚度)：2 微米

塗布溫度：23°C

### 2-2.曝光、顯像

隨後，使用光罩及 2.5kW 的超高壓水銀燈，將聚合性組成物層曝光成為圖案狀。使用有機系顯像液(商品名：CD、富士 FILM ELECTRONICS MATERIALS(股)製的 10% 水溶液被覆曝光後的聚合性組成物層的全面，並靜止 60 秒。

### 2-3.加熱處理

隨後，在聚合性組成物層上，將純水噴淋狀地噴射而洗掉顯像液，接著，在 220°C 的烘箱加熱 1 小時(後烘烤)。

藉此，得到在玻璃基板上具有著色圖案之彩色濾光片。

## [3.性能評價]

依照下述對聚合性組成物 S-1 的保存安定性及曝光敏感度、及使用聚合性組成物 S-1 在玻璃基板形成著色圖案時之顯像性、所得到的著色圖案在加熱經時之著色、對基板的黏附性、以及圖案剖面形狀進行評價。整理評價結果並如表 4 所示。

### 3-1. 聚合性組成物的保存安定性

將聚合性組成物在室溫保存 1 個月後，依照以下的判定基準並目視判評異物的析出程度。

-判定基準-

○：認定無法析出。

△：認定少許析出。

x：認定有析出。

### 3-2. 聚合性組成物的曝光敏感度

將聚合性組成物使用旋轉塗布塗布在玻璃基板上後，乾燥而形成膜厚度為 1.0 微米的塗膜。旋轉塗布條件係以 300rpm 5 秒後，以 800rpm 20 秒，乾燥條件係 100℃、80 秒。接著，將所得到的塗膜，使用線寬 2.0 微米的測試用光罩，藉由具有超高壓水銀燈之接近型曝光機（日立 HIGHTECHNOLOGIES(股)製）並以  $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1600\text{mJ}/\text{cm}^2$  的各種曝光量進行曝光。接著，使用 60%CD-2000(富士 FILM ELECTRONICS MATERIALS(股)製)顯像液，將曝光後的塗膜以 25℃、60 秒的條件顯像。隨後，以流水沖洗 20 秒後，噴霧乾燥來完成圖案化。

曝光敏感度的評價係將在曝光製程被照線照射過的區域之顯像後的膜厚度，相對於曝光前的膜厚度 100% 為 95% 以上之最小的曝光需要量作為曝光敏感度而評價。曝光需要量的值越小時係表示敏感度越高。

### 3-3. 顯像性、圖案剖面形狀、基板黏附性

對在「2-3.加熱處理」進行後烘烤後的基板表面及剖面形狀，藉由光學顯微鏡及 SEM 照片觀點並依照通常的方法確認，來進行評價顯像性、基板黏附性及圖案剖面形狀。評價方法的詳細係如下。

#### <顯像性>

在曝光製程，觀察未被光線照射過的區域(未曝光部)是否有殘渣，來評價顯像性。評價基準係如以下。

#### -評價基準-

○：在未曝光部確認完全無殘渣

△：在未曝光部確認有少許殘渣，但實用上沒有問題的程度

x：在未曝光部確認殘渣顯著

#### <基板黏附性>

基板黏附性之評價係觀察是否產生圖案缺損，基於下述基準來評價。

#### -評價基準-

○：完全未觀察到圖案缺損。

△：雖然大體上未觀察到圖案缺損，但有一部分觀察到圖案缺損。

x：觀察到圖案缺損顯著。

## &lt;圖案剖面形狀&gt;

觀察所形的圖案之剖面形狀。圖案的剖面形狀係以順錐為最佳，以矩形為次佳。以逆錐為不佳。

## 3-4.在強制加熱經時之著色

在「2-3.加熱處理」進行後烘烤後，使用熱板並以 200℃ 將具有著色圖案的彩色濾光片加熱 1 小時，且以大塚電子(股)製 MCPD-3000 測定加熱前後的色差  $\Delta E_{ab}^*$ 。依照以下基準評價所測定的加熱前後的色差  $\Delta E_{ab}^*$ 。

## -評價基準-

○ :  $\Delta E_{ab}^* \leq 5$

△ :  $5 < \Delta E_{ab}^* < 8$

× :  $\Delta E_{ab}^* \geq 8$

## [實施例 2-2 ~ 2-15、比較例 2-1 ~ 2-4]

在實施例 2-1，於調製聚合性組成物 S-1 所使用的組成 S-1，除了將「60 質量份(A)特定脲化合物亦即例示化合物(A-1)」變更為「下述表 2 所示各化合物及量」，且適當地將「(D)黏合劑聚合物亦即聚合物 0」、「(C)聚合性單體亦即例示化合物(C-0)」變更為「下述表 2 所示之種類」，而且適當地添加敏化劑、共敏化劑以外，完全與實施例 2-1 同樣地進行調製聚合性組成物 S-2 ~ S-15 及 S'-1 ~ S'-4，來得到彩色濾光片。而且，與實施例 2-1 進行同樣的評價。結果如表 2 所示。

[表 2]

實施例	組成物	特定脔化合物 或比較化合物		黏合劑聚 合物	聚合性 單體	敏化劑		共敏化劑		保存安 定性	曝光敏 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	顯像性	加熱經 時著色	基板黏 附性	圖案 形狀
		種類	含量 (質量份)			種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)						
實施例 2-1	S-1	(A-1)	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	120	○	○	○	順錐
實施例 2-2	S-2	(A-2)	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	110	○	○	○	矩形
實施例 2-3	S-3	(A-3)	60	聚合物 0	(C-1)	-	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形
實施例 2-4	S-4	(A-4)	60	聚合物 0	(C-2)	-	-	-	-	○	100	○	○	○	順錐
實施例 2-5	S-5	(A-5)	60	聚合物 0	(C-3)	-	-	-	-	○	110	○	○	○	順錐
實施例 2-6	S-6	(A-6)	60	聚合物 1	(C-4)	-	-	-	-	○	90	○	○	○	矩形
實施例 2-7	S-7	(A-7)	60	聚合物 2	(C-5)	-	-	-	-	○	100	○	○	○	順錐
實施例 2-8	S-8	(A-8)	30	聚合物 3	(C-6)	A1	30	-	-	○	90	○	○	○	矩形
實施例 2-9	S-9	(A-9)	30	聚合物 4	(C-7)	A2	30	-	-	○	80	○	○	○	順錐
實施例 2-10	S-10	(A-10)	30	聚合物 5	(C-0)	A3	30	-	-	○	80	○	○	○	順錐
實施例 2-11	S-11	(A-11)	60	聚合物 6	(C-0)	-	-	-	-	○	90	○	○	○	順錐
實施例 2-12	S-12	(A-12)	30	聚合物 7	(C-8)	-	-	-	F1 30	○	80	○	○	○	順錐
實施例 2-13	S-13	(A-13)	20	聚合物 8	(C-9)	A2	20	-	F1 20	○	80	○	○	○	順錐
實施例 2-14	S-14	(A-14)	20	聚合物 9	(C-10)	A2	20	-	F2 20	○	70	○	○	○	順錐
實施例 2-15	S-15	(A-15)	20	聚合物 10	(C-11)	A2	20	-	F3 20	○	70	○	○	○	順錐
比較例 2-1	S' -1	比較 化合物 1	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	170	○	△	○	矩形
比較例 2-2	S' -2	比較 化合物 2	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	160	○	×	△	矩形
比較例 2-3	S' -3	比較 化合物 3	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	200	○	○	△	逆錐
比較例 2-4	S' -4	比較 化合物 4	60	聚合物 0	(C-0)	-	-	-	-	○	180	○	△	△	逆錐

在此，作為表 2 中的黏合劑聚合物所使用的聚合物 1 ~ 10，係指前述作為具有通式 (21) ~ (23) 所示結構單位之聚合物的具體化合物例子所舉出者。

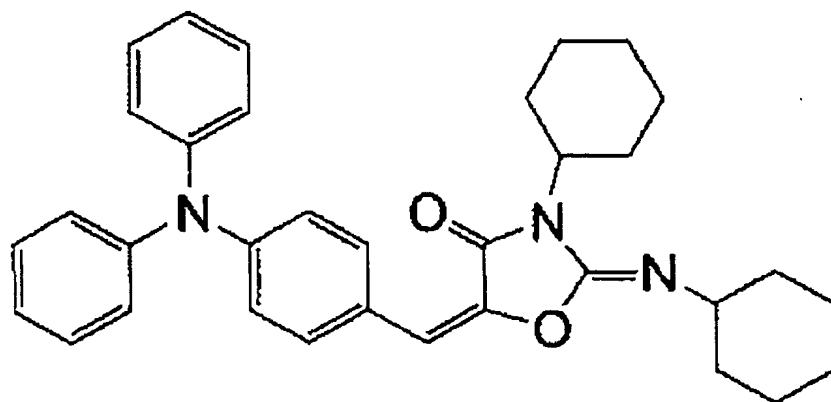
又，作為表 2 中的聚合性單體所使用的 (C-1) ~ (C11) 係前述作為聚合性單體的例示化合物 (C-1) ~ (C-11) 所舉出者。

表 2 中所示之敏化劑 A1 ~ A3、共敏化劑 F1 ~ F3 係以下所示之化合物。

A1：4,4-雙二乙胺基二苯基酮

A2：二乙基噻噸酮

A3：



F1：2-氫硫基苯并咪唑

F2：2-氫硫基苯并噻唑

F3：N-苯基-2-氫硫基苯并咪唑

從表 4 的結果，得知含有特定脲化合物 (例示化合物 (A-1) ~ (A-8)) 之各實施例的聚合性組成物，係保存安定性 (經時安定性) 優良者。又，該等聚合性組成物係曝光敏感

度高、且使用於形成彩色濾光片的著色圖案時之顯像性、所得到的著色圖案在加熱經時無著色(變色)，又，基板黏附性及圖案剖面形狀之任一者都優良。

[實施例 3-1]

[1.光阻液的調製]

混合下述組成的成分，來調製光阻液。

-光阻液的組成-

- 丙二醇一甲基醚乙酸酯(PGMEA) 19.20 質量份
- 乳酸乙酯 36.67 質量份
- 樹脂 30.51 質量份

[甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸-2-羥基乙酯共聚物(莫耳比=60/22/18)的 40%PGMEA 溶液]

- 二新戊四醇六丙烯酸酯 12.20 質量份
- 聚合抑制劑(對甲氧基苯酚) 0.0061 質量份
- 氟系界面活性劑 0.83 質量份

(F-475、大日本 INK 化學工業(股)製)

- 光聚合引發劑 0.586 質量份

(TAZ-107(三鹵甲基三吡系的光聚合引發劑)、MIDORI 化學(股)製)

[2.附帶底塗層的矽晶圓基板的製造]

將 6 英吋矽晶圓在烘箱中以 200℃ 加熱處理 30 分鐘。接著，在該矽晶圓上，以乾燥膜厚度為 2 微米的方式塗布前述光阻液，而且，在 220℃ 的烘箱中加熱乾燥 1 小時而形成底塗層，來得到附帶底塗層的矽晶圓基板。

## [3. 聚合性組成物 T-1 的製造]

混合下述組成 T-1 的化合物並溶解，來調製含有著色劑(染料)之聚合性組成物 T-1。

<組成 T-1>

- (E)溶劑：環己酮 80 質量份
- (B)著色劑：C.I.酸藍 108 7.5 質量份
- (B)著色劑：C.I.溶劑黃(solvent yellow)162 2.5 質量份
- (C)聚合性單體：混合物(C-0') 7.0 質量份

[新戊四醇三丙烯酸酯與二新戊四醇六丙烯酸酯之質量比為 3：7 的混合物]

- (A)特定脲化合物：例示化合物(A-1) 2.5 質量份
- 甘油丙氧基化物 0.5 質量份

(數量平均分子量  $M_n$ ：1500、莫耳吸光係數  $\epsilon = 0$ )

## [4. 聚合性組成物 T-1(塗布液)的保存安定性評價]

將聚合性組成物 T-1 在室溫保存 1 個月後，依照以下的判定基準並目視判評異物的析出程度。結果如下述表 5 所示

-判定基準-

- ：認定無法析出。
- △：認定少許析出。
- ×：認定有析出。

## [5. 使用聚合性組成物 T-1 之彩色濾光片的製造及評價]

將在前述 3. 所製造的聚合性組成物 T-1，塗布於在前述 2. 所得到之附帶底塗層的矽晶圓基板的底塗層上，來形

成光硬化性的塗布膜。而且，以該塗布膜的乾燥厚度為 0.9 微米的方式使用 100℃ 的熱板進行加熱處理(預烘烤)120 秒。

接著，使用 i 射線步進機曝光裝置 FPA-3000i5 +(Canon(股)製)，並以波長 365 奈米且透過圖案為 2 微米四方之島圖案光罩，以 10~1600mJ/cm<sup>2</sup> 的曝光量照射。

隨後，將形成照射過的塗布膜之矽晶圓基板，載置在旋轉噴淋顯像機(DW-30 型、Chemitronics(股)製)的水平旋轉工作台上，並使用 CD-2000(富士 FILM ELECTRONICS MATERIALS(股)製)，於 23℃ 進行浸置(puddle)式顯像 60 秒，在矽晶圓基板上形成著色圖案。

將形成有著色圖案之矽晶圓基板以真空夾頭方式固定在前述的水平旋轉工作台上，並藉由旋轉裝置將該矽晶圓基板邊以轉數 50rpm 使其旋轉，邊自其旋轉中心的上方從噴出噴嘴噴淋狀地供給純水而進行沖洗處理，隨後進行噴霧乾燥。

如以上進行，得到在基板上形成有著色圖案之彩色濾光片。

## <曝光敏感度及圖案尺寸>

係將在曝光製程被照線照射過的區域之顯像後的膜厚度，相對於曝光前的膜厚度 100% 為 95% 以上之最小的曝光需要量作為曝光敏感度而評價。曝光需要量的值越小時係表示敏感度越高。

又，此時使用測長度 SEM 「S-9260A」(日立

HIGHTECHNOLOGIES(股)製)來測定著色圖案的尺寸。圖案尺寸越接近 2 微米，係表示硬化充分且敏感度良好。

結果如下述表 5 所示。

<顯像性、加熱經時之著色、基板黏附性、圖案剖面形狀>

評價顯像性、加熱經時之著色、基板黏附性、圖案剖面形狀係基於對實施例 2-1 所進行的評價方法及評價基準來進行評價。結果如下述表 5 所示。

[實施例 3-2~3-9、比較例 3-1~3-4]

在實施例 3-1，於調製聚合性組成物 T-1 所使用的組成 T-1 中，除了將「7.0 質量份(A)特定脲化合物亦即例示化合物(A-1)」變更爲「下述表 3 所示各化合物及量」，且適當地將「(C)聚合性單體亦即混合物(C-0')」變更爲「下述表 3 所示之種類的單體」，而且適當地添加敏化劑、共敏化劑以外，完全與實施例 3-1 同樣地進行調製聚合性組成物 T-2~T-9 及 T'-1~T'-4，來得到彩色濾光片。而且，與實施例 2-1 進行同樣的評價。結果如表 3 所示。

[表 3]

組成物	特定化合物 或比較化合物		聚合性 單體	敏化劑		共敏化劑		保存 安定性	曝光敏 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	圖案 尺寸 (微米)	顯像性	加熱經 時著色	基板黏 附性	圖案 形狀
	種類	含量 (質量份)		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)							
實施例 3-1	(A-1)	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	1100	1.95	○	○	○	圓錐
實施例 3-2	(A-2)	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	1000	1.94	○	○	○	矩形
實施例 3-3	(A-3)	2.5	(C-1)	-	-	-	-	○	800	1.96	○	○	○	圓錐
實施例 3-4	(A-4)	2.5	(C-2)	-	-	-	-	○	900	1.91	○	○	○	矩形
實施例 3-5	(A-5)	2.5	(C-3)	-	-	-	-	○	1000	1.94	○	○	○	矩形
實施例 3-6	(A-6)	2.5	(C-4)	-	-	-	-	○	1000	1.95	○	○	○	矩形
實施例 3-7	(A-7)	2.5	(C-5)	-	-	-	-	○	900	1.95	○	○	○	矩形
實施例 3-8	(A-8)	2.5	(C-6)	-	-	-	-	○	800	1.94	○	○	○	矩形
實施例 3-9	(A-9)	1.5	(C-7)	A3	0.5	F3	0.5	○	700	1.97	○	○	○	矩形
比較例 3-1	比較 化合物 1	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	1300	1.91	○	△	○	矩形
比較例 3-2	比較 化合物 2	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	2100	1.91	○	x	△	矩形
比較例 3-3	比較 化合物 3	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	1500	1.90	○	○	△	逆錐
比較例 3-4	比較 化合物 4	2.5	(C-0')	-	-	-	-	○	1900	1.93	○	△	△	逆錐

又，作為表 3 中的聚合性單體所使用的 (C-1)~(C7) 係前述作為聚合性單體的例示化合物 (C-1)~(C-7) 所舉出者。

又，表 3 中所示之敏化劑 A3、共敏化劑 F3 係前述所示之化合物。

[實施例 3-10]

混合下述組成 U-1 的化合物並溶解，來調製含有著色劑(顏料)之聚合性組成物 U-1。

<組成 U-1>

- (E) 溶劑：3-乙氧基丙酸乙酯 17.9 質量份
- (B) 著色劑：C.I. 顏料紅 254 的分散液 26.7 質量份  
(固體成分：15 質量%、固體成分中的顏料含有率：60%)
- (B) 著色劑：C.I. 顏料黃 139 的分散液 17.8 質量份  
(固體成分：15 質量%、固體成分中的顏料含有率：60%)
- (C) 聚合性單體：3.5 質量份

[新戊四醇三丙烯酸酯與二新戊四醇六丙烯酸酯的質量比為 3：7 的混合物]

- (A) 特定脲化合物：例示化合物 (A-1) 0.5 質量份
- (D) 甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 2.0 質量份  
(莫耳共聚合比 = 70/30、Mw：15000)

[實施例 3-11~3-20、比較例 3-5~3-8]

在實施例 3-10，於調製聚合性組成物 U-1 所使用的組成 U-1 中，除了將「0.5 質量份 (A) 特定脲化合物亦即例示化合物 (A-1)」變更為「下述表 4 所示各化合物及量」，而且，在實施例 3-18~3-20，以表 4 所示的種類及量添加下

述表 4 所示之加敏化劑、共敏化劑以外，完全與實施例 3-10 同樣地進行調製聚合性組成物 U-2~U-11 及 U'-1~U'-4。

對所得到的各聚合性組成物，與實施例 3-1 進行同樣的評價。結果如表 4 所示。

[表 4]

實施例 3-10	組成物	特定脲化合物 或比較化合物		敏化劑		共敏化劑		保存 安定性	曝光敏 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	圖案 尺寸 (微米)	顯像性	加熱經 時著色	基板黏 附性	圖案 形狀
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)							
實施例 3-10	U-1	(A-1)	0.5	-	-	-	-	○	800	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-11	U-2	(A-2)	0.5	-	-	-	-	○	900	1.95	○	○	○	順錐
實施例 3-12	U-3	(A-5)	0.5	-	-	-	-	○	900	1.97	○	○	○	順錐
實施例 3-13	U-4	(A-7)	0.5	-	-	-	-	○	1000	1.92	○	○	○	順錐
實施例 3-14	U-5	(A-15)	0.5	-	-	-	-	○	1000	1.95	○	○	○	順錐
實施例 3-15	U-6	(A-16)	0.5	-	-	-	-	○	900	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-16	U-7	(A-20)	0.5	-	-	-	-	○	1000	1.96	○	○	○	矩形
實施例 3-17	U-8	(A-25)	0.5	-	-	-	-	○	900	1.95	○	○	○	矩形
實施例 3-18	U-9	(A-31)	0.3	A1	0.1	F2	0.1	○	800	1.98	○	○	○	順錐
實施例 3-19	U-10	(A-33)	0.3	A3	0.1	F2	0.1	○	500	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-20	U-11	(A-36)	0.3	A3	0.1	F3	0.1	○	600	1.98	○	○	○	順錐
比較例 3-5	U'-1	比較 化合物 1	0.5	-	-	-	-	○	1500	1.91	○	×	○	逆錐
比較例 3-6	U'-2	比較 化合物 2	0.5	-	-	-	-	○	1900	1.92	○	×	△	矩形
比較例 3-7	U'-3	比較 化合物 3	0.5	-	-	-	-	○	1700	1.91	○	△	△	逆錐
比較例 3-8	U'-4	比較 化合物 4	0.5	-	-	-	-	○	2000	1.94	○	×	△	逆錐

又，表 4 所示之敏化劑 A1、A3、共敏化劑 F2、F3 係前述的化合物。

[實施例 3-21]

混合下述組成 V-1 的化合物並溶解，來調製含有著色劑(顏料)之聚合性組成物 V-1。

<組成 V-1>

- (E)溶劑：3-乙氧基丙酸乙酯 17.9 質量份
- (B)著色劑：C.I.顏料紅 254 的分散液 33.34 質量份  
(固體成分：15 質量%、固體成分中的顏料含有率：60%)
- (B)著色劑：C.I.顏料黃 139 的分散液 22.23 質量份  
(固體成分：15 質量%、固體成分中的顏料含有率：60%)
- (C)聚合性單體：2.5 質量份

[新戊四醇三丙烯酸酯與二新戊四醇六丙烯酸酯的質量比為 3：7 的混合物]

- (A)特定脞化合物：例示化合物(A-1) 0.5 質量份
- 甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 2.0 質量份  
(莫耳共聚合比 = 70/30、Mw：15000)

[實施例 3-22 ~ 3-28、比較例 3-9 ~ 3-12]

在實施例 3-21，於調製聚合性組成物 V-1 所使用的組成 V-1 中，除了將「(A)特定脞化合物亦即例示化合物(A-1)」變更爲「下述表 5 所示各化合物及量」以外，完全與實施例 3-21 同樣地進行調製聚合性組成物 V-2 ~ V-8 及 V'-1 ~ V'-4。

對所得到的各聚合性組成物，與實施例 3-1 進行同樣的評價。結果如表 5 所示。

[表 5]

	組成物	特定脲化合物 或比較化合物		保存 安定性	曝光 敏感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	圖案 尺寸 (微米)	顯像性	加熱經時 著色	基板 黏附性	圖案 形狀
		種類	含量 (質量份)							
實施例 3-21	V-1	(A-1)	0.5	○	1100	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-22	V-2	(A-2)	0.5	○	1400	1.95	○	○	○	順錐
實施例 3-23	V-3	(A-5)	0.5	○	1200	1.97	○	○	○	矩形
實施例 3-24	V-4	(A-7)	0.5	○	1100	1.92	○	○	○	順錐
實施例 3-25	V-5	(A-23)	0.5	○	1000	1.95	○	○	○	矩形
實施例 3-26	V-6	(A-30)	0.5	○	1400	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-27	V-7	(A-34)	0.5	○	1500	1.96	○	○	○	順錐
實施例 3-28	V-8	(A-35)	0.5	○	1300	1.95	○	○	○	順錐
比較例 3-9	V'-1	比較化合物 1	0.5	○	3000	1.92	○	×	○	逆錐
比較例 3-10	V'-2	比較化合物 2	0.5	○	3500	1.92	○	×	×	矩形
比較例 3-11	V'-3	比較化合物 3	0.5	○	4200	1.91	○	△	△	逆錐
比較例 3-12	V'-4	比較化合物 4	0.5	○	2900	1.94	○	×	○	矩形

又，表 3～表 5 的結果，得知含有特定肟化合物之各實施例的聚合性組成物，係保存安定性(經時安定性)優良者。又，該等聚合性組成物係曝光敏感度高、且使用於形成彩色濾光片的著色圖案時之顯像性、所得到的著色圖案在加熱經時無著色(變色)，又，基板黏附性及圖案剖面形狀之任一者都優良。

又，特別是在表 5 可清楚明白，得知即便顏料的含量多時，亦具有優良的曝光敏感度。

#### [實施例 4]

##### <全彩色的彩色濾光片之製造>

製造具有使用下述 RGB 各色著色聚合性組成物所得到的著色圖案及黑色矩陣之全彩色的彩色濾光片。

##### -著色聚合性組成物-

使用在實施例 3-1 所使用的聚合性組成物 T-1 作為綠色(G)用聚合性組成物。

對聚合性組成物 T-1，除了將顏料(C.I.酸藍 108 及 C.I.顏料溶劑黃 162)變更為藍色顏料(C.I.顏料藍 15：6 及 C.I.顏料紫 23 的 30/70[質量比]混合物)以外，同樣地進行調製藍色(B)用的聚合性組成物 Z-1。

又，使用實施例 3-10 所使用的聚合性組成物 U-1 作為紅色(R)用聚合性組成物。

首先，依常用方法在玻璃基板形成黑色矩陣，並在該黑色矩陣上，使用聚合性組成物 T-1 依照與實施例 3-1 所記載之方法相同要領形成 2 微米四方的綠色(G)的著色圖案。而且，與在綠色(G)聚合性組成物 T-1 所實施方法同樣

地進行，依照順序形成紅色(R)、藍色(B)圖案來製造固態攝影元件用的彩色濾光片。

對所得到的彩色濾光片，依照實施例 3-1 同樣的方法，對 RGB 各色的著色圖案及黑色矩陣進行評價剖面形狀及基板黏附性時，得知任一者都是矩形，無圖案缺損且黏附性優良。

[實施例 5]

<製造固態攝影元件>

將依照實施例 4 所得到的彩色濾光片組裝在固態攝影元件時，確認該固態攝影元件係高解像度且色分離性優良。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【主要元件符號說明】**

無。

## 發明專利說明書

PD1084688(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110044

※申請日：99.3.23

※IPC 分類：G03F 17/028 (2006.01)

G02B 7/20 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

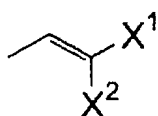
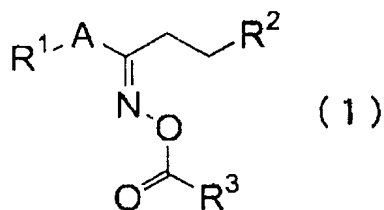
聚合性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、及固態攝影元件

POLYMERIZABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, METHOD OF PRODUCING COLOR FILTER AND SOLID STATE IMAGE SENSOR

## 二、中文發明摘要：

一種聚合性組成物，其特徵係至少含有(A)下述通式(1)所示之光聚合引發劑、(B)著色劑、(C)聚合性單體、(D)黏合劑聚合物及(E)溶劑，

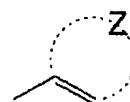
(通式(1)中， $R^1$ 係表示芳香族基， $R^2$ 係表示通式(2-1)~(2-3)中任一者所示之基， $R^3$ 係表示烷基等，A係表示單鍵或 $-C(=O)-$ 。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及Y係表示氫原子、烷基等，Z係表示能夠形成含有碳-碳雙鍵的任意環結構之原子團)。



(2-1)



(2-2)



(2-3)

三、英文發明摘要：

無。

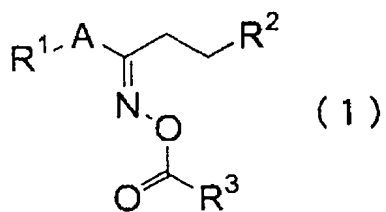
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





(B)著色劑係顏料或染料。

4.如申請專利範圍第 3 項之聚合性組成物，其中相對於聚合性組成物的總固體成分，顏料或染料為 50 重量%以上、80 質量%以下。

5.如申請專利範圍第 1 項或 2 項之聚合性組成物，其中該 (C)聚合性單體具有酸基。

6.如申請專利範圍第 1 項或 2 項之聚合性組成物，其中該 (D)黏合劑聚合物具有雙鍵。

7.如申請專利範圍第 1 項或 2 項之聚合性組成物，進一步含有(F)敏化劑。

8.如申請專利範圍第 7 項之聚合性組成物，進一步含有(G)共敏化劑。

9.一種彩色濾光片，其特徵係具有在支撐體上使用如該第 1 或 2 項之聚合性組成物而形成的著色圖案。

10.一種彩色濾光片之製造方法，其特徵係包含：

在支撐體上塗布如該第 1 項或 2 項之聚合性組成物而形成聚合性組成物層之製程；

透過光罩將該聚合性組成物層曝光之製程；及

將曝光後的該聚合性組成物層顯像而形成著色圖案之製程。

11.一種固態攝影元件，其特徵係具備如申請專利範圍第 9 項之彩色濾光片。

三、英文發明摘要：

無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

